

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Catalizzatori a base di metalli non nobili  
per celle a combustibile ad etanolo diretto**



**Relatore**

Prof. Stefania Specchia

**Candidato**

Giusi Bernadette Fanara

Marzo 2019



# Indice

1. Introduzione	1
2. Celle a combustibile	3
2.1 Principio di funzionamento	4
2.2 Tipologie di celle a combustibile	4
2.2.1 AFC: cella a combustibile alcalina	5
2.2.2 PEMFC: cella a combustibile con membrana a scambio protonico	6
2.2.3 PAFC: cella a combustibile ad acido fosforico	7
2.2.4 MCFC: cella a combustibile a carbonati fusi	8
2.2.5 SOFC: cella a combustibile ad ossidi solidi	8
2.3 Curva di polarizzazione	9
3. Celle a combustibile alcaline ad etanolo diretto	11
3.1 Funzionamento di una DEFC	11
3.2 Componenti di una DEFC	12
3.3 Vantaggi e svantaggi	13
3.2.1 Crossover dell'etanolo	13
3.2.2 Problemi connessi all'utilizzo di una AEM	14
3.2.3 Gestione dell'acqua	14
3.4 Elettrocatalizzatori	14
3.4.1 Catalizzatori anodici	15
3.4.2 Catalizzatori catodici	15
3.5 Reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR)	17
4. Sezione sperimentale	19
4.1 Sostanze chimiche	19
4.2 Sintesi dei catalizzatori FePc/ZIF-8 con zolfo	19
4.3 Sintesi dei catalizzatori FePc/Vulcan XC72	21
4.3.1 Ottimizzazione del rapporto in peso Vulcan/Ftalocianina	21
4.3.2 Sintesi del catalizzatore Fe(III)Pc/Vulcan	22
4.3.3 Influenza delle fasi del processo	22
4.3.4 Ottimizzazione del tempo di sonicazione	22
4.3.5 Sintesi di Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato	22
4.4 Test in cella alcalina ad etanolo diretto	23
4.4.1 Impianto sperimentale	25
5. Caratterizzazione dei catalizzatori	27
5.1 Caratterizzazione elettrochimica	27
5.1.1 Elettrodo a disco rotante (RDE)	28
5.1.2 Voltammetria ciclica (CV)	30
5.1.3 Determinazione cadute ohmiche	30
5.1.4 Voltammetria con scansione a gradini (SCV)	30
5.1.5 Test di durabilità	31
5.1.6 Test di tolleranza all'etanolo	32

5.2 Caratterizzazione chimico-fisica	32
5.2.1 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)	32
5.2.2 Spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)	33
6. Risultati	35
6.1 Caratterizzazione elettrochimica	35
6.1.1 SCV del catalizzatore commerciale Pt/C 20% e delle materie prime	35
6.1.2 SCV dei catalizzatori FePc/ZIF-8	36
6.1.3 SCV del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan	37
6.1.4 Ottimizzazione del rapporto in peso Vulcan/Ftalocianina	38
6.1.5 Confronto catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(III)Pc/Vulcan	40
6.1.7 Ottimizzazione del tempo di sonicazione	42
6.1.8 Confronto dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan piroilizzato	43
6.1.9 Voltammetria ciclica (CV)	44
6.1.10 Analisi cinetiche	46
6.1.11 Analisi di Koutecky-Levich	50
6.1.12 Test di durabilità	52
6.1.13 Test di tolleranza all'etanolo	53
6.2 Caratterizzazione chimico-fisica	55
6.2.1 Analisi XPS	55
6.2.2 Analisi ICP-MS	56
6.3 Test in cella alcalina ad etanolo diretto	56
6.3.1 Influenza della temperatura e del carico catalitico	57
6.3.2 Influenza della pressione lato catodo	59
6.3.3 Influenza del catalizzatore	60
6.3.4 Influenza della membrana	60
6.3.5 Influenza del contenuto di ionomero	61
7. Conclusioni	63
Riferimenti bibliografici	65

# 1. Introduzione

Il riscaldamento globale, dovuto principalmente ad un continuo incremento della concentrazione in atmosfera di gas ad effetto serra, è un importante problema ambientale osservatosi a partire dal XIX secolo. L'incremento delle emissioni di gas serra, principalmente anidride carbonica, è da attribuirsi all'uso di combustibili fossili come fonte di energia elettrica. Al fine di ridurre le emissioni e considerato che le riserve di combustibili fossili non sono infinite, si sta ponendo sempre più l'attenzione sulla produzione di energia da fonti rinnovabili. In quest'ottica si pone la tecnologia delle celle a combustibile. Essi sono dei dispositivi elettrochimici in grado di convertire l'energia chimica di un combustibile in energia elettrica; sono caratterizzati da un'alta efficienza e da una bassa emissione di inquinanti.

La reazione elettrochimica totale che avviene in una cella a combustibile con membrana a scambio protonico (PEMFC) è la seguente:



Le due semireazioni che avvengono agli elettrodi della cella sono l'ossidazione dell'idrogeno all'anodo e la riduzione dell'ossigeno al catodo.

Una valida alternativa all'idrogeno è l'utilizzo di un combustibile liquido come ad esempio l'etanolo. Esso viene utilizzato nelle celle a combustibile ad etanolo diretto (DEFC).

I catalizzatori utilizzati per accelerare entrambe le reazioni elettrodiche sono a base di platino supportati su carbonio (Pt/C). In particolare, la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) è caratterizzata da una cinetica lenta, essa richiede grandi quantità di catalizzatore per avvenire. L'elevato costo e la limitata disponibilità del platino hanno spinto verso la ricerca di materiali ad elevata attività catalitica in grado di sostituire il metallo nobile. [1]

Nel presente lavoro di tesi sono stati sintetizzati catalizzatori a base di metalli non nobili; ftalocianine di ferro sono state disperse su un substrato di carbonio ad elevata area superficiale. Le ftalocianine sono dei composti eterociclici su cui è stata posta molta attenzione da quando si è scoperta la loro attività catalitica nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno in elettroliti basici. [2]

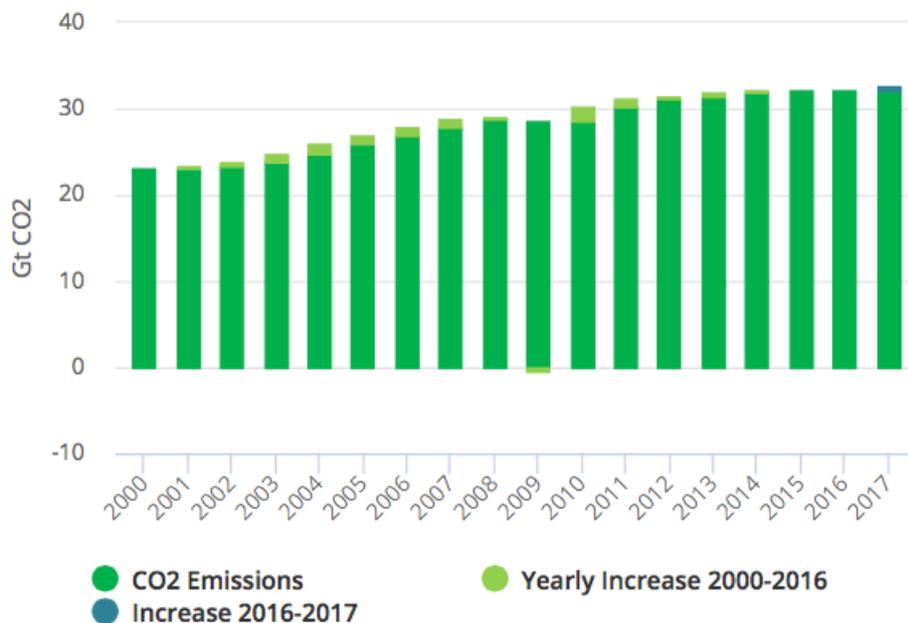
Il processo di sintesi impiegato è il ball milling, metodo semplice ed economico, utilizzato al fine di macinare i materiali di partenza e ridurre la dimensione delle particelle.

I catalizzatori ottenuti sono stati sottoposti a caratterizzazione elettrochimica tramite l'utilizzo di un elettrodo a disco rotante (RDE). Sono state svolte prove di voltammetria ciclica (CV) e di voltammetria con scansione a gradini (SCV) al fine di valutare l'attività catalitica. Inoltre, sono stati eseguiti i test di durabilità e di tolleranza all'etanolo. La caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori è stata effettuata tramite la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS). Infine i catalizzatori, risultati migliori dai test effettuati in RDE, sono stati testati al catodo di una singola cella alcalina ad etanolo diretto (DEFC).



## 2. Celle a combustibile

Il consumo di energia mondiale ha subito una forte crescita nel XX secolo; un ulteriore aumento del 28% è atteso tra il 2015 e il 2040. [3] La maggior parte dell'energia è prodotta a partire da combustibili fossili quali petrolio, gas naturale e carbone. Conseguenza dell'utilizzo di combustibili fossili è l'aumento della concentrazione atmosferica di gas ad effetto serra, in particolare anidride carbonica. La Figura 2.1 mostra una crescita delle emissioni globali di anidride carbonica, con un picco massimo nel 2017 di circa 32 Gt (gigatonnelate). Emissioni crescenti di inquinanti atmosferici hanno portato al surriscaldamento globale, ovvero ad un aumento della temperatura della superficie terrestre.



**Figura 2.1:** Emissioni di anidride carbonica dovute alla produzione di energia. [4]

Per far fronte a questo problema, si è posta l'attenzione sulla produzione di energia sostenibile a partire da fonti rinnovabili. È essenziale lo sviluppo di nuovi sistemi di conversione dell'energia con elevata efficienza e rispettosi dell'ambiente. Una promettente tecnologia innovativa a basso impatto ambientale è la cella a combustibile. [5]

Una cella a combustibile è un sistema di conversione dell'energia. Essa è in grado di convertire l'energia chimica di un combustibile, attraverso una reazione elettrochimica, direttamente in energia elettrica. Si distingue dagli altri sistemi convenzionali, come ad esempio il motore a combustione interna, per il fatto che non vi è la presenza di un ciclo termico; ne consegue una efficienza di conversione maggiore, non limitata dalla termodinamica del sistema (teorema di Carnot). Inoltre, le emissioni dei principali inquinanti atmosferici quali anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) e biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>) sono ridotte. [6]

## 2.1 Principio di funzionamento

Le celle a combustibile sfruttano l'energia chimica di un combustibile (in genere idrogeno) e di un ossidante (solitamente ossigeno) per produrre acqua ed energia elettrica.

La reazione totale che avviene all'interno della cella è:



Una cella singola è costituita da due elettrodi separati da un elettrolita. Sui due elettrodi, vengono depositati i catalizzatori al fine di accelerare le reazioni chimiche. I reagenti, alimentati agli elettrodi, entrano in contatto sia con i catalizzatori sia con l'elettrolita.

Il combustibile è alimentato all'anodo (elettrodo negativo) dove subisce la reazione di ossidazione:



I prodotti della reazione anodica vengono trasportati al catodo: i protoni (ioni  $H^+$ ) migrano attraverso l'elettrolita, gli elettroni fluiscono in un circuito esterno producendo lavoro elettrico (Figura 2.2). [7]

L'ossidante è alimentato al catodo (elettrodo positivo) dove viene ridotto tramite la reazione:



che porta alla produzione di acqua. È necessario inoltre estrarre il calore prodotto, poiché la temperatura operativa della cella deve essere mantenuta costante.

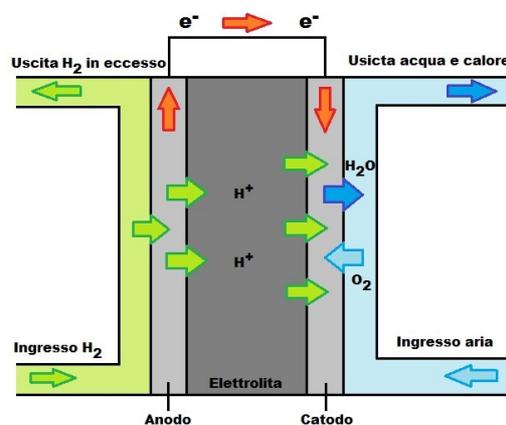


Figura 2.2: Schematizzazione di una cella a combustibile [8]

Gli elettrodi devono avere un'elevata attività catalitica per far avvenire le reazioni di ossidazione e riduzione, un'elevata conduttività elettrica ed essere permeabili ai gas.

L'elettrolita deve avere elevata conduttività ionica per permettere il trasporto degli ioni  $H^+$ , ma allo stesso tempo una bassa conduttività elettronica per ostacolare il passaggio degli elettroni; infine deve essere impermeabile ai gas. [9]

## 2.2 Tipologie di celle a combustibile

Le celle a combustibile possono essere classificate in base a vari parametri quali il tipo di

combustibile, il tipo di elettrolita utilizzato o in base alla temperatura di funzionamento. [10]

In base alla temperatura di funzionamento, è possibile distinguere tra celle a combustibile a bassa temperatura e celle a combustibile ad alta temperatura. Le prime lavorano a temperature inferiori ai 250°C, le seconde operano con temperature al di sopra dei 600 °C. [9]

Una bassa temperatura operativa si traduce in un avvio immediato della cella oltre che in una maggiore semplicità del sistema stesso. Di contro, ad alte temperature di esercizio, non sono richiesti metalli nobili come catalizzatori; inoltre il calore esausto ad alta temperatura può essere utilizzato per la cogenerazione. Infine, grazie all'alta temperatura, è possibile il reforming interno attraverso cui si ha la conversione di gas naturale in idrogeno. [11]

Nella Tabella 2.1 sono riassunte le varie tipologie di celle a combustibile e le loro principali caratteristiche. Ognuna di queste celle è descritta in dettaglio nei paragrafi successivi.

**Tabella 2.1.** Classificazione celle a combustibile e caratteristiche principali.

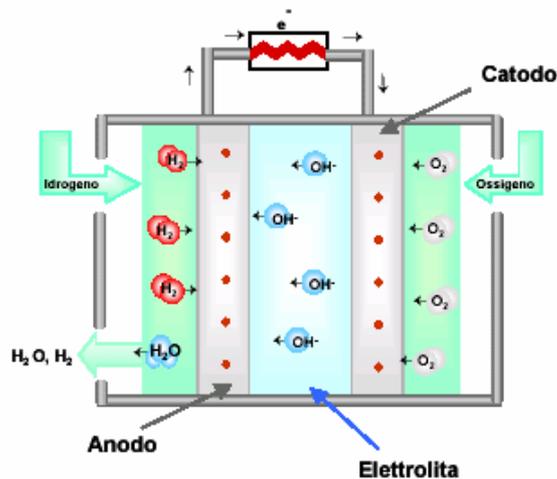
	Celle a bassa temperatura			Celle ad alta temperatura	
	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Elettrolita</b>	Soluzione acquosa di idrossido di potassio in matrice porosa	Membrana a scambio protonico	Acido fosforico liquido in matrice porosa	Carbonato di litio e potassio su matrice porosa	Zirconia stabilizzata con yttria
<b>Combustibile</b>	Idrogeno puro	Idrogeno, metanolo (DMFC), etanolo (DEFC)	Idrogeno, gas naturale, metanolo	Idrogeno, gas naturale	Idrogeno, gas naturale
<b>Temperatura operativa (°C)</b>	60 - 90	50 - 90	160 - 220	620 - 660	800 - 1000
<b>Efficienza elettrica (%)</b>	50	40 - 50	40	45 - 55	50 - 60

### 2.2.1 AFC: cella a combustibile alcalina

La cella a combustibile alcalina è una tecnologia matura; è stata utilizzata per la prima volta dalla NASA, verso la metà degli anni '60, nel programma Space Shuttle per la produzione di energia elettrica a bordo di veicoli spaziali. [12]

Sono delle celle a bassa temperatura: lavorano in un intervallo compreso tra 60 e 90 °C.

L'elettrolita è una soluzione alcalina, solitamente di idrossido di potassio, immobilizzata in una matrice porosa.[9] Le reazioni che avvengono ai due elettrodi e la reazione totale che avviene all'interno della cella sono sintetizzate in Tabella 2.2. In una soluzione alcalina i prodotti di reazione al catodo sono gli ioni idrossido (OH<sup>-</sup>), questi ultimi migrano attraverso l'elettrolita verso l'anodo. Di conseguenza l'acqua viene prodotta all'anodo, da qui viene estratta insieme all'idrogeno non reagito. (Figura 2.3)



**Tabella 2.2.** Reazioni in una AFC

Anodo	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$
Catodo	$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Reazione totale	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

**Figura 2.3:** Schematizzazione di una cella a combustibile alcalina (AFC). [13]

Gli elettrodi sono generalmente in carbone. I catalizzatori utilizzati sono in Pt sia per il comparto anodico sia per quello catodico.

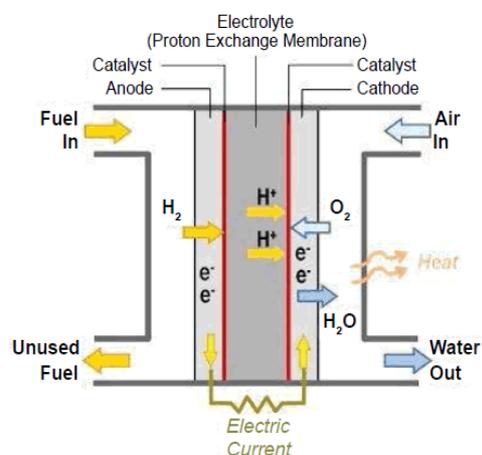
L'efficienza elettrica della cella è elevata. Di contro, lo svantaggio principale è l'intolleranza all'anidride carbonica ( $CO_2$ ); quest'ultima, se presente, può reagire con l'elettrolita formando carbonati che avvelenano la cella stessa e occludono i pori degli elettrodi. Per evitare la presenza di  $CO_2$  i reagenti alimentati agli elettrodi devono avere un grado di purezza elevato, questo ne rende difficile la commercializzazione. Lo sviluppo delle celle con membrana a scambio anionico (AEMFC) ha sostituito questo tipo di celle. [12], [14]

### 2.2.2 PEMFC: cella a combustibile con membrana a scambio protonico

La cella a combustibile con membrana a scambio protonico è il tipo di cella più utilizzato, in particolare in applicazioni nel campo dei trasporti. [15]

La temperatura operativa è bassa, compresa tra i 50 e i 90 °C.

La particolarità di questa cella è l'utilizzo di un elettrolita solido: una membrana polimerica. [16] Il principio di funzionamento e le reazioni che avvengono all'interno di una cella PEM sono analoghi a quelli descritti nella Sezione 2.1. (Figura 2.4, Tabella 2.3)

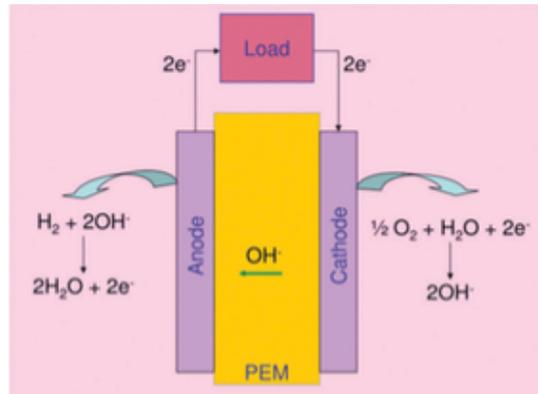


**Figura 2.4:** Schematizzazione di una cella PEM. [17]

**Tabella 2.3.** Reazioni in una PEMFC

Anodo	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Catodo	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Reazione totale	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

Una variante sono le celle a combustibile con membrana a scambio anionico (AEMFC); la differenza risiede nella capacità della membrana di condurre ioni  $OH^-$ . La reazione di riduzione dell'ossigeno al catodo produce ioni  $OH^-$ ; questi ioni migrano attraverso la membrana polimerica verso l'anodo dove reagiscono con l'idrogeno formando acqua (Figura 2.5). [14]



**Figura 2.5:** Schematizzazione e reazioni di una cella AEMFC [14]

Oltre al tipo di membrana utilizzata, un'ulteriore distinzione viene fatta in base al combustibile alimentato all'anodo. [6] Le celle a combustibile ad alcool diretto (DAFC) prevedono l'alimentazione di un alcool come il metanolo (DMFC) o l'etanolo (DEFC). Le celle DEFC saranno discusse in modo approfondito nel capitolo 3.

### 2.2.3 PAFC: cella a combustibile ad acido fosforico

La cella a combustibile ad acido fosforico è molto utilizzata nell'ambito delle applicazioni stazionarie. [18]

La temperatura di funzionamento è superiore rispetto agli altri tipi di celle a bassa temperatura, queste celle possono operare fino ai 220 °C.

L'elettrolita è acido fosforico concentrato contenuto in una matrice porosa. [5] Le reazioni che avvengono all'interno della cella sono analoghe a quelle descritte nel paragrafo 2.1.

I catalizzatori utilizzati sono a base di Pt depositati su elettrodi porosi di carbone.

L'efficienza elettrica di una PAFC è di circa il 40%. Non vi è la necessità di alimentare reagenti puri in quanto il monossido di carbonio (CO) è tollerato fino all'1%. [9]

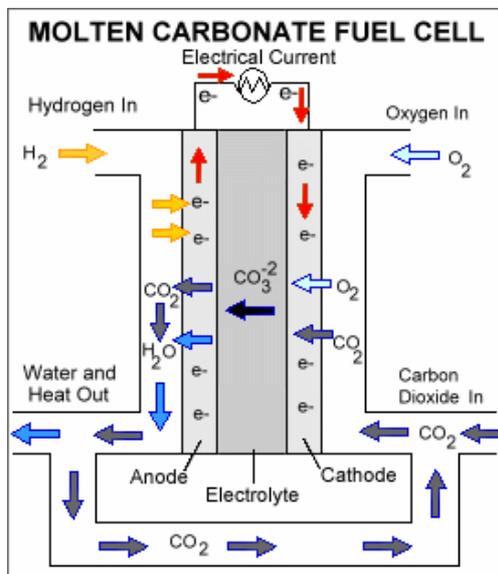
### 2.2.4 MCFC: cella a combustibile a carbonati fusi

La cella a combustibile a carbonati fusi è utilizzata nelle centrali elettriche e in applicazioni industriali e militari. [19]

È una cella a combustibile ad alta temperatura con funzionamento tra 620 e 660 °C.

L'elettrolita è costituito da una miscela fusa di carbonati di litio e potassio posta all'interno di una matrice porosa; è necessario operare ad alte temperature di esercizio per assicurare la fusione dei sali. [11], [20] Di conseguenza, gli ioni carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) migrano tramite l'elettrolita dal catodo verso l'anodo dove reagiscono con l'idrogeno. L'ossidazione dell'idrogeno porta alla formazione di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) ed acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), inoltre vengono liberati due elettroni che vanno a generare energia elettrica. La  $\text{CO}_2$  viene ricircolata al catodo dove reagisce con l'ossigeno e i due elettroni provenienti dal circuito esterno per formare nuovi ioni  $\text{CO}_3^{2-}$ . [21] (Figura 2.6, Tabella 2.4)

L'anodo è costituito da nichel (Ni), il catodo da ossido di nichel (NiO).



**Tabella 2.4.** Reazioni in una MCFC

Anodo	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2e^-$
Catodo	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2e^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
Reazione totale	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

**Figura 2.6:** Schematizzazione di una cella MCFC [19]

### 2.2.5 SOFC: cella a combustibile ad ossidi solidi

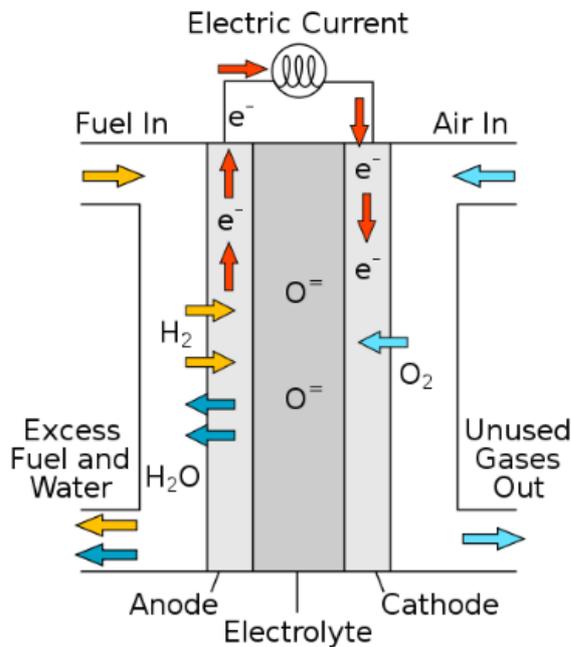
La cella a combustibile ad ossidi solidi è la tipologia di cella che lavora alle più alte temperature (800-1000 °C).

La particolarità di una SOFC è l'utilizzo di un solido come elettrolita; si utilizzano materiali ceramici come la zirconia stabilizzata con yttria.

In questo tipo di cella gli ioni ossigeno ( $\text{O}^{2-}$ ) si muovono attraverso l'elettrolita e reagiscono con l'idrogeno all'anodo formando acqua come prodotto di reazione. L'acqua viene rimossa insieme all'eccesso di combustibile (Figura 2.7, Tabella 2.5).

L'anodo è un cermet (composto di metallo-ceramica) di nichel costituito da nichel su zirconia stabilizzata con yttria (YSZ). Il catodo è costituito da manganite di lantanio dopata con stronzio. [9], [11]

L'efficienza elettrica può arrivare a valori del 60%, rendendo così questa tipologia di cella molto performante. Vi sono però dei problemi legati alla breve durata della cella e all'alto costo dei materiali dovuti alle elevate temperature di esercizio. [22]



**Tabella 2.5.** Reazioni in una SOFC

Anodo	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Catodo	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Reazione totale	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

**Figura 2.7:** Schematizzazione di una cella SOFC [23]

### 2.3 Curva di polarizzazione

Il massimo lavoro elettrico (W) ottenibile in una cella a combustibile è ricavabile tramite l'Equazione 2.4:

$$W = -n F E \quad (2.4)$$

con n numero degli elettroni coinvolti nella reazione, F costante di Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) ed E potenziale di cella.

Il lavoro elettrico corrisponde alla variazione dell'energia libera di Gibbs ( $\Delta G$ ) relativa alla reazione elettrochimica globale che avviene all'interno della cella. Il potenziale teorico della cella (calcolato ad una certa temperatura, pressione e concentrazione dei reagenti) può quindi essere ricavato mediante l'Equazione 2.5: [5]

$$E = -\frac{\Delta G}{n F} \quad (2.5)$$

In condizioni di circuito aperto, ossia quando la corrente che attraversa la cella è nulla, il potenziale detto di circuito aperto è sempre inferiore rispetto al valore teorico a causa di perdite all'interno della cella. [24]

Il potenziale effettivo della cella, ovvero il valore di potenziale quando scorre corrente all'interno del circuito, diminuisce drasticamente a causa dei fenomeni di polarizzazione. L'efficienza di una cella a combustibile è data dal rapporto tra il potenziale teorico e il potenziale effettivo di cella.

Il fenomeno della polarizzazione causa delle cadute di potenziale, dette sovratensioni. La sovratensione è definita come la differenza tra il potenziale di elettrodo ad un dato valore di

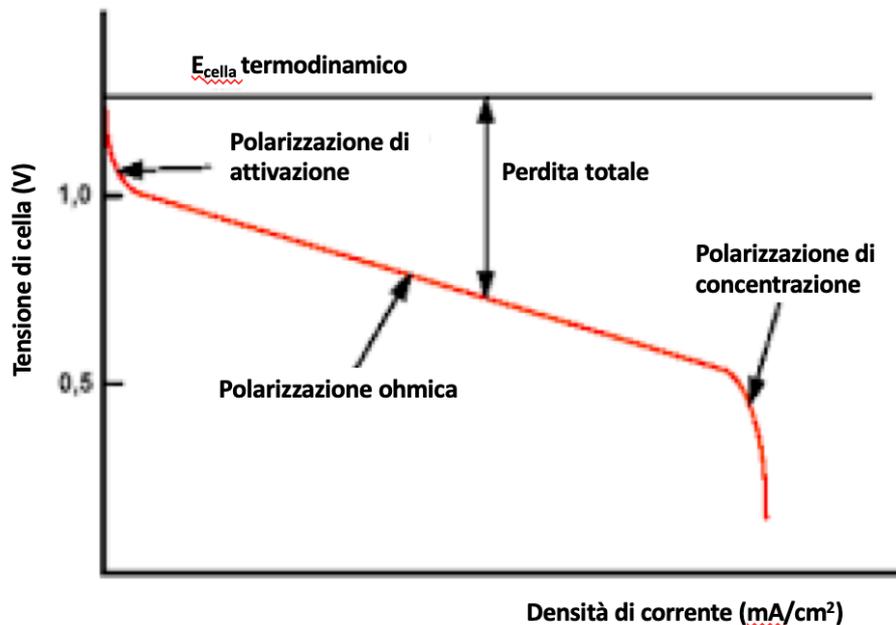
densità di corrente ed il potenziale all'equilibrio. L'andamento del potenziale in funzione della corrente è visualizzabile in una curva detta curva di polarizzazione (Figura 2.8). Si distinguono tre principali tipi di polarizzazione: di attivazione, ohmica e di concentrazione.

A bassi valori di densità di corrente, vi è la polarizzazione di attivazione. Questa sovratensione è dovuta alla reazione elettrochimica, in particolare è connessa al processo di trasferimento elettronico che avviene dall'elettrodo alla specie chimica e viceversa. Essa è la sovratensione necessaria affinché venga superata l'energia di attivazione della reazione.

La sovratensione ohmica è dovuta alla resistenza elettrica al passaggio di ioni nell'elettrolita ed al passaggio di elettroni negli elettrodi e in altri componenti della cella.

Infine, ad alti valori di densità di corrente si ha la sovratensione di concentrazione. Essa è dovuta al gradiente di concentrazione dei reagenti, il quale si origina agli elettrodi in seguito al passaggio di corrente; è connessa al trasporto di massa.

La perdita di tensione totale è dovuta alla somma delle tre sovratensioni sopracitate. [7], [11], [25]



**Figura 2.8:** Curva di polarizzazione di una cella a combustibile. Figura tratta da [25] con modifiche.

### 3. Celle a combustibile alcaline ad etanolo diretto

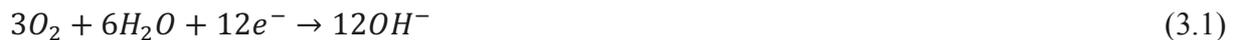
Le celle a combustibile ad alcol diretto (DAFC) sono state sempre più studiate nel corso degli anni in quanto si presentano come una valida alternativa alle classiche PEMFC. La differenza con quest'ultime risiede nell'utilizzo di un combustibile liquido, un alcol, in sostituzione all'idrogeno gassoso. In particolare, si parla di DMFC (celle a combustibile a metanolo diretto) o di DEFC (celle a combustibile ad etanolo diretto) se l'alcol utilizzato è rispettivamente il metanolo o l'etanolo.

La difficile commercializzazione delle celle a combustibile è legata all'utilizzo dell'idrogeno. I tre problemi principali di questo combustibile risiedono nella produzione (molto spesso legata ai combustibili fossili), nello stoccaggio e nella distribuzione. [11] Gli ultimi due problemi possono essere in parte risolti utilizzando un combustibile liquido. Infatti, sia l'etanolo che il metanolo possiedono un'elevata densità energetica volumica (24 e 15.6 MJ/l rispettivamente) che si traduce in maggiore energia stoccata o trasportata a parità di volume rispetto all'idrogeno. [26], [27] Anche per quanto riguarda la produzione, sia il metanolo che l'etanolo sono dei combustibili rinnovabili se vengono generati a partire da biomassa. L'utilizzo di etanolo, rispetto al metanolo, è preferito in quanto non tossico; si evitano così problemi ambientali e di sicurezza. [27]

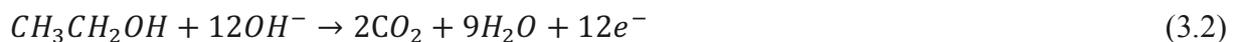
Le DAFC si distinguono in acide ed alcaline a seconda della membrana polimerica utilizzata. Nel seguito della trattazione, verrà approfondita la tecnologia di una DEFC alcalina.

#### 3.1 Funzionamento di una DEFC

Il funzionamento di una DEFC alcalina è rappresentato in Figura 3.1. Il catodo, alimentato con ossigeno puro o aria, è sede della reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) la quale produce ioni idrossidi ( $\text{OH}^-$ ) che attraversano la membrana raggiungendo l'anodo (Equazione 3.1).



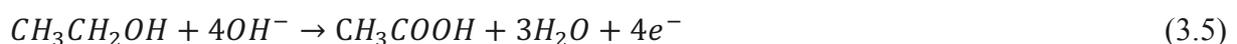
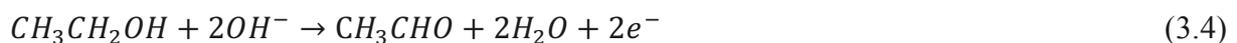
L'etanolo, alimentato all'anodo, reagisce con gli ioni  $\text{OH}^-$  producendo anidride carbonica ed acqua e liberando 12 elettroni che attraverseranno il circuito esterno. La reazione di ossidazione dell'etanolo (EOR) è:

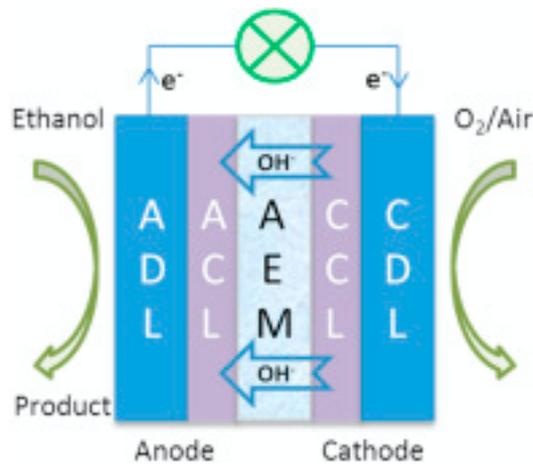


La reazione totale che avviene all'interno della cella è:



L'ossidazione dell'etanolo può procedere attraverso due reazioni alternative che coinvolgono il trasferimento di 2 o 4 elettroni con formazione di acetaldeide (Equazione 3.4) o acido acetico (Equazione 3.5). [11], [27]





**Figura 3.1:** Schematizzazione di una DEFC alcalina. [28]

### 3.2 Componenti di una DEFC

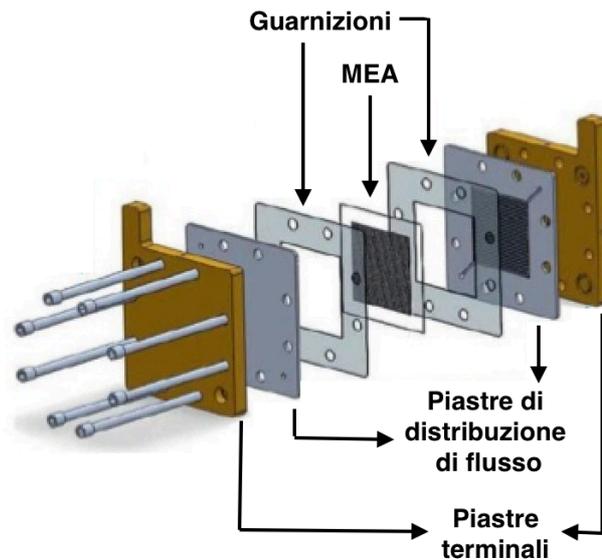
Una singola DEFC alcalina è costituita da vari componenti; una tipica struttura è riportata in Figura 3.2. I componenti principali sono una membrana a scambio anionico (AEM) e due elettrodi. L'assemblato membrana-elettrodi prende il nome di MEA ed è costituito da cinque elementi:

- strato di diffusione del gas lato anodo (AGDL)
- strato catalitico anodico (ACL)
- membrana elettrolitica
- strato catalitico catodico (CCL)
- strato di diffusione del gas lato catodo (CGDL)

Gli elettrodi consistono di strati catalitici depositati su strati di diffusione del gas. Gli strati di diffusione fungono da canali di trasporto di reagenti e prodotti ed hanno un'elevata conduttività elettronica. Essi sono costituiti da uno strato macroporoso costituito da carbon paper (fogli in fibra di carbonio) o carbon cloth (tessuti di carbonio), ed un sottile strato microporoso a contatto con lo strato catalitico. [29] I catalizzatori vengono depositati sulla superficie dei GDL. I due strati catalitici, sui quali avvengono le reazioni elettrochimiche, sono separati da una membrana con conduttività anionica. [28], [30] La membrana a scambio anionico permette il passaggio degli ioni idrossido dal catodo all'anodo. Essa è costituita da gruppi con carica positiva (ad esempio ammonio quaternario) e anioni mobili su uno scheletro polimerico. [31]

La porzione periferica della membrana è ricoperta, da entrambi i lati, da due guarnizioni che garantiscono la tenuta dei reagenti. Subito dopo le guarnizioni, sono poste due piastre di distribuzione di flusso. Esse sono costituite da canali che distribuiscono uniformemente i reagenti agli elettrodi e rimuovono l'acqua prodotta; sono dei piatti di grafite con un'elevata conducibilità elettrica. Infine le piastre terminali, poste all'estremità della cella, fungono da conduttori di corrente e permettono il serraggio della cella tramite dei bulloni.

Solitamente, nelle varie applicazioni, singole celle vengono combinate per formare uno stack in modo da aumentare la produzione di energia elettrica.



**Figura 3.2:** Struttura di una DEFC alcalina. Figura tratta da [32] con modifiche.

### 3.3 Vantaggi e svantaggi

La cinetica delle reazioni anodiche e catodiche risulta più veloce nelle celle alcaline rispetto a quelle ad elettrolita acido; questo comporta oltre ad un miglioramento delle prestazioni della cella, una possibile sostituzione dei catalizzatori a base di platino riducendo così i costi. Inoltre, in ambiente alcalino i problemi relativi alla corrosione dei materiali risultano minimizzati. [14], [30], [33], [31]

Vi sono però anche delle problematiche legate a questo tipo di celle: crossover dell'etanolo, bassa conduttività anionica e problemi di carbonatazione della membrana ed infine una difficile gestione dell'acqua.

#### 3.2.1 Crossover dell'etanolo

Il fenomeno del crossover consiste nel passaggio del combustibile dall'anodo al catodo; l'etanolo, alimentato all'anodo, può permeare attraverso la membrana e raggiungere il catodo. [28] Il crossover è da considerarsi un fenomeno negativo in quanto causa uno spreco di combustibile; inoltre si ha un aumento della sovratensione catodica che va a diminuire l'efficienza della cella. [34] Conseguenza del crossover è la contemporanea riduzione dell'ossigeno e ossidazione dell'etanolo al catodo, senza la produzione di corrente attraverso il circuito esterno. [35]

Il crossover è influenzato da vari parametri quali la temperatura della cella, la densità di corrente prodotta e la concentrazione di etanolo nell'alimentazione anodica. In relazione a quest'ultima variabile, per limitare il crossover del combustibile, viene alimentata all'anodo una soluzione diluita di etanolo anziché etanolo puro. [36]

L'effetto del crossover è limitato in presenza di una membrana alcalina rispetto ad una acida grazie alla differente direzione del trasporto degli ioni  $\text{OH}^-$  (dal catodo all'anodo), viene ostacolata così parzialmente la permeazione di etanolo attraverso la membrana. [37]

### 3.2.2 Problemi connessi all'utilizzo di una AEM

Una membrana a scambio anionico è caratterizzata da una bassa conduttività anionica. Ciò è dovuto al basso coefficiente di diffusione ed alla bassa mobilità dello ione  $\text{OH}^-$ , rispetto ad esempio allo ione  $\text{H}^+$ . Per provvedere a questo problema, la ricerca ha volto la propria attenzione verso la sintesi di membrane con elevata capacità di scambio ionico. [38]

Un altro problema connesso all'utilizzo di una membrana a scambio anionico è la sua possibile carbonatazione. Se l'ossidante alimentato all'anodo è l'aria, l'anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) in essa presente reagisce con gli ioni  $\text{OH}^-$  formando gli anioni bicarbonato e carbonato. La presenza di questi anioni contribuisce a diminuire ulteriormente la conduttività anionica della membrana. [39]

### 3.2.3 Gestione dell'acqua

L'acqua deve essere correttamente bilanciata per garantire il funzionamento della cella. Essa viene prodotta all'anodo e consumata al catodo. Una certa quantità di acqua è necessaria per la membrana dato che se essa non viene idratata presenta scarsa conduttività anionica. L'idratazione della membrana viene spesso assicurata umidificando i reagenti in ingresso. D'altro canto, se l'acqua non viene rimossa adeguatamente dalla cella, può verificarsi l'allagamento degli strati catalitici o degli strati di diffusione del gas. I principali parametri che influiscono sulla gestione dell'acqua sono le portate in ingresso all'anodo e al catodo, il design dei canali delle piastre di distribuzione di flusso ed infine le proprietà fisico-chimiche della membrana. [40], [41]

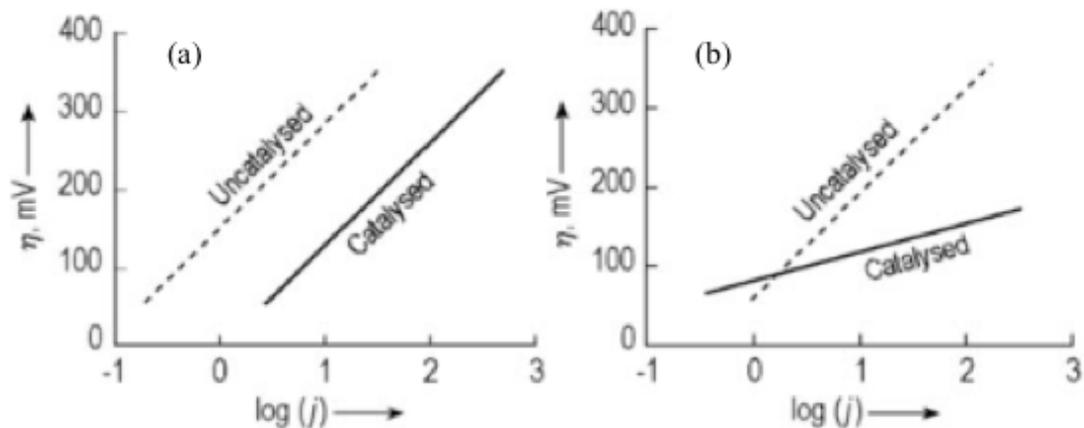
## 3.4 Elettrocatalizzatori

Un elettrocatalizzatore è un composto che permette l'aumento della velocità delle reazioni elettrochimiche. Il catalizzatore svolge la sua azione diminuendo la sovratensione di cella ad elevati valori di densità di corrente di scambio. Esso può agire secondo due differenti meccanismi:

-aumentando la densità di corrente di scambio in modo da accelerare la reazione chimica ma senza alterarne il meccanismo di reazione (Figura 3.3a)

-modificando il normale meccanismo di reazione riducendo il coefficiente di trasferimento di carica (Figura 3.3b). [42]

Un elettrocatalizzatore deve possedere due requisiti fondamentali: elevata attività catalitica e conduttività elettronica. [28]



**Figura 3.3:** Azione di un elettrocatalizzatore: (a) aumento densità di corrente di scambio, (b) diminuzione coefficiente di trasferimento di carica. [42]

### 3.4.1 Catalizzatori anodici

Il catalizzatore anodico deve avere un'alta selettività verso la formazione di  $\text{CO}_2$ . La difficoltà principale risiede nella rottura del legame C-C all'interno della molecola di etanolo. In relazione al catalizzatore utilizzato, la reazione di ossidazione dell'etanolo può procedere verso la formazione di acetaldeide o acido acetico (Equazioni 3.4-5) con una conseguente diminuzione dell'efficienza della cella. [27]

La reazione dell'ossidazione di etanolo è un processo lento dal punto di vista cinetico, per questo motivo, i catalizzatori utilizzati sono costituiti da metalli nobili. I catalizzatori a base di platino sono tra i più impiegati nella catalisi dell'EOR. Il platino viene disperso su un supporto carbonioso ad elevata area superficiale in modo tale da ridurre il carico di catalizzatore nobile. L'utilizzo del catalizzatore monometallico porta alla produzione di acetaldeide ed acido acetico ed una scarsa quantità di anidride carbonica. [28], [43] L'attività catalitica e la selettività verso la formazione di  $\text{CO}_2$  aumentano tramite l'aggiunta di un secondo metallo. L'aggiunta di rutenio o stagno (PtRu/C, PtSn/C) provoca una diminuzione del potenziale di onset della reazione di ossidazione dell'etanolo; in ogni caso non si ha la completa ossidazione dell'etanolo a  $\text{CO}_2$ . [44]–[46]

Altri tipi di catalizzatori, sono stati studiati per far fronte agli elevati costi ed alla limitata disponibilità del platino. In alternativa al platino, i catalizzatori a base di palladio (Pd) hanno mostrato una buona attività catalitica nei confronti dell'EOR. Anche nel caso del palladio, alcuni studi si sono focalizzati sulla sintesi di catalizzatori bimetallici, la presenza di un secondo metallo come ad esempio il rutenio (Pd-Ru) migliora l'attività rispetto al catalizzatore monometallico. [47]

### 3.4.2 Catalizzatori catodici

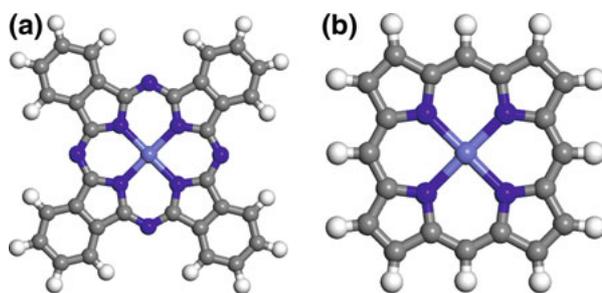
La reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) è caratterizzata da una cinetica lenta, essa richiede grandi quantità di catalizzatore. Il platino e materiali a base di platino sono generalmente utilizzati come catalizzatori catodici. Anche per quanto concerne il comparto catodico, al fine di diminuire i costi dovuti all'utilizzo del platino, sono stati studiati nuovi materiali. È necessario lo sviluppo di catalizzatori economici dotati di alta efficienza e durabilità.

Una prima alternativa è rappresentata dai materiali a basso contenuto di platino. Solitamente, nanoparticelle di platino vengono distribuite uniformemente su un supporto carbonioso ad elevata area superficiale (Pt/C), in questo modo la superficie di platino risulta maggiore rispetto a quella dello stesso catalizzatore non supportato e di conseguenza può essere impiegato un minor carico di catalizzatore. [48] I supporti utilizzati sono vari, tra questi carbon black, nanotubi di carbonio a parete singola (CNT) o multipla (MWNT), grafene. [49], [50] Un minor carico di catalizzatore può anche essere ottenuto tramite la deposizione di un monostrato di platino su di un supporto costituito da nanoparticelle di metallo. [51]

Una seconda alternativa è la completa sostituzione del platino. Esso può essere sostituito con metalli nobili più economici come il palladio. In particolare sistemi binari del tipo Pd-M (con M = Co, Ni, Fe, Cu) su supporti carboniosi hanno mostrato una maggiore attività catalitica dei catalizzatori commerciali Pt/C e Pd/C. [51]

L'alternativa più promettente è l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli non nobili in sostituzione al platino. Hanno mostrato grandi potenzialità le macromolecole organiche cicliche del tipo M-N<sub>4</sub> come le metallo-ftalocianine (MPc) e le metallo-porfirine (MP). Esse sono costituite da quattro ligandi contenenti azoto coordinati, tramite quest'ultimo, ad un atomo centrale di un metallo di transizione (Figura 3.4). L'attività catalitica di queste molecole varia in relazione al tipo di metallo di transizione e di ligando. [52] Tra i vari metalli di transizione (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) i più attivi sono risultati quelli a base di ferro e cobalto. Il primo catalizzatore impiegato è stato la ftalocianina di cobalto (CoPc), essa ha mostrato una buona attività catalitica nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno in elettroliti basici. [2] Le ftalocianine di ferro (FePc) sono anch'esse molto studiate. Un incremento di attività di questi catalizzatori si ottiene disperdendo la macromolecola su un supporto carbonioso ad elevata area superficiale. Esso essendo un buon conduttore elettronico facilita il trasferimento di elettroni nel processo dell'ORR. [53] Inoltre, si ritiene di fondamentale importanza lo svolgimento di trattamenti termici, nell'intervallo di temperatura 500-1000 °C, in atmosfera inerte (N<sub>2</sub> o Ar) o riducente (H<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub>). Durante i trattamenti termici, gli atomi di azoto e del metallo vengono incorporati nella matrice carboniosa del supporto, portando alla formazione dei siti attivi M-N<sub>x</sub>/C (con x numero di atomi di azoto coordinati al metallo di transizione). [54]

Il punto più critico di questi catalizzatori è una buona stabilità a lungo termine, fattore essenziale nelle prestazioni di una cella a combustibile.



**Figura 3.4:** Metallo-ftalocianina (a) e metallo-porfirina (b). Gli atomi di M, N, C e H sono rispettivamente in celeste, blu, grigio e bianco. [52]

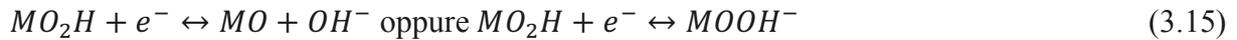
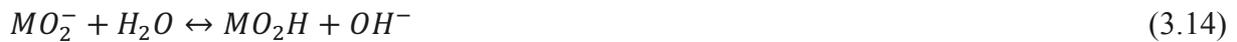
### 3.5 Reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR)

La reazione di riduzione dell'ossigeno può procedere attraverso due differenti meccanismi.

Il primo meccanismo avviene con il trasferimento diretto di 4 elettroni e porta alla formazione di acqua o ioni idrossido rispettivamente in ambiente acido (Equazione 3.6) o alcalino (Equazione 3.9). Alternativamente la reazione può seguire un secondo meccanismo, che coinvolge il trasferimento di due elettroni, in cui l'ossigeno viene prima ridotto a perossido di idrogeno (Equazione 3.7-8) o ione idroperossido (Equazione 3.10-11) rispettivamente in ambiente acido o alcalino. [55]



Considerando il platino come catalizzatore di riferimento, il meccanismo di reazione si compone di più reazioni elementari:



In ambiente acido le Equazioni 3.13-14 sono sostituite dall'Equazione 3.16:



con M sito attivo libero sulla superficie del catalizzatore (Equazione 3.12). [56]



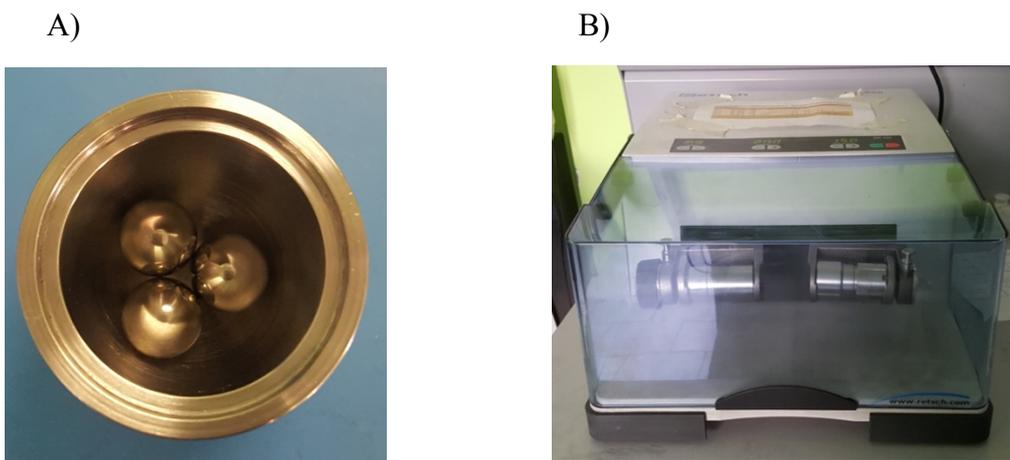
## 4. Sezione sperimentale

### 4.1 Sostanze chimiche

Ftalocianina di ferro(II)  $C_{32}H_{16}N_8Fe$  (Fe(II)Pc, purezza 90%), Ftalocianina di cloruro di ferro(III)  $C_{32}H_{16}ClFeN_8$  (Fe(III)Pc purezza 95%), Basolite® Z1200 (ZIF-8)  $C_8H_{10}N_4Zn$ , Zolfo S (purezza 99.998%), Idrossido di potassio KOH (purezza 85%), Etanolo (purezza  $\geq 99\%$ ), Isopropanolo (purezza 99.5%), Acido solforico  $H_2SO_4$  (purezza 97%), soluzione di Nafion® al 5% in peso sono stati acquistati dalla compagnia Sigma-Aldrich. Vulcan XC72 è stato acquistato dall'azienda Cabot. Pt/C 20% (Platino 20% su carbon black, HiSPEC® 3000), Pt/C 40% (Platino 40% su carbon black, HiSPEC® 4000), PtRu/C (Platino 40%, Rutenio 20% su carbon black, HiSPEC® 10000) sono stati acquistati dall'azienda Alfa Aesar. La membrana alcalina Fumapem FAA-3-50 (spessore 45-50  $\mu m$ ) è stata acquistata dall'azienda FuMA-Tech. La membrana Dapazol M40 (PBI) è stata acquistata dall'azienda Danish Power Systems. Azoto e ossigeno sono stati forniti in bombole dalla società SIAD con purezza del 99.999%. Le soluzioni acquose sono state preparate utilizzando acqua ultrapura fornita dal sistema Milli-Q (azienda Millipore) con resistività  $>18 M\Omega cm$ .

### 4.2 Sintesi dei catalizzatori FePc/ZIF-8 con zolfo

E' stata effettuata la sintesi di due catalizzatori attraverso l'utilizzo di due diversi precursori: Ftalocianina di ferro(II) e Ftalocianina di cloruro di ferro(III); per comodità verranno abbreviati nel seguito come Fe(II)Pc e Fe(III)Pc rispettivamente. Il supporto utilizzato è ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework). Esso è un MOF (metal organic framework) ovvero un materiale costituito da ioni metallici coordinati a leganti organici, è caratterizzato da elevata porosità. [54] E' stato scelto un rapporto in peso ZIF-8/FePc pari a 1.5 ed un rapporto in moli S/FePc pari ad 1.0, entrambi i rapporti sono stati ottimizzati in una precedente sintesi svolta presso il laboratorio Green Energy & Engineering (Politecnico di Torino). In dettaglio, 300 mg di FePc, 450 mg di ZIF-8 e 16 mg di S sono stati pesati e posti all'interno di una giara di macinazione in acciaio inox avente volume nominale pari a 25 ml (Retsch). I mezzi di macinazione consistono in tre sfere in acciaio inox di diametro pari a 10 mm (Retsch). La giara (Figura 4.1A) è stata posta all'interno di un vibromulino (Vibromulino MM 400 Retsch) e sottoposta al processo di ball milling (BM) per 15 minuti ad una frequenza di 20 Hz (Figura 4.1B). Si ottiene una polvere ben miscelata ed omogenea.



**Figura 4.1:** A) Giara di macinazione con sfere. B) Vibromolino utilizzati per il processo di BM

In seguito, il catalizzatore è stato sottoposto ad un processo termico (HT). Esso è stato inserito in una barca e posto centralmente all'interno di un forno tubolare (Figura 4.2). Il forno, in vetro di quarzo, è flussato con azoto (flusso di azoto impostato a  $50 \text{ Nml min}^{-1}$  tramite un controllore di portata massica prodotto dall'azienda Brooks Instrument). Inizialmente, si flussa il gas inerte per 20 minuti al fine di garantire la totale assenza di ossigeno. Quindi, la temperatura all'interno del forno è stata portata a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  (velocità di riscaldamento pari a  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) ed è stata mantenuta costante per un'ora.



**Figura 4.2:** Forno tubolare utilizzato per i processi di pirolisi

Alla fine del trattamento termico, il forno viene spento e lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente sotto flusso di azoto. Dopo aver estratto il campione dal forno, il catalizzatore è sottoposto a lavaggio acido (AL) in una soluzione  $0.5 \text{ M}$  di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  riscaldata a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  ed agitata per tre ore. Il lavaggio acido viene effettuato allo scopo di rimuovere i composti metallici solubili in acido (come ad esempio ossidi di ferro) non fortemente legati alla matrice carboniosa (Figura 4.3). [54], [57] Un lavoro svolto presso il laboratorio Green Energy & Engineering (Politecnico di Torino) ha dimostrato che una filtrazione magnetica, eseguita durante il lavaggio acido, migliora l'attività del catalizzatore trattato. E' stato utilizzato un magnete al fine di

rimuovere le particelle di magnetite. Inoltre, l'aggiunta di zolfo è favorevole in quanto nella fase di pirolisi porta alla produzione di solfuri di ferro anziché carburi di ferro; i primi sono più facilmente rimovibili rispetto ai secondi durante il lavaggio acido poiché più solubili. [58] Il campione, alla fine di questi trattamenti intermedi, viene filtrato e lasciato essiccare a temperatura ambiente per tutta la notte. Infine viene eseguito un secondo trattamento termico a 850 °C per un'ora sotto flusso di azoto. [52], [59]. Il catalizzatore finale ottenuto viene testato attraverso caratterizzazione elettrochimica.



**Figura 4.3:** Lavaggio acido: catalizzatore immerso in una soluzione di acido solforico

### 4.3 Sintesi dei catalizzatori FePc/Vulcan XC72

E' stato sintetizzato un catalizzatore a base di Fe(II)Pc utilizzando come supporto carbonioso un materiale conduttivo e poroso quale il Vulcan XC72. [59], [60] Anche per la sintesi di questo catalizzatore è stato utilizzato un rapporto in peso Vulcan/Fe(II)Pc pari a 1.5. In dettaglio, 300 mg di Fe(II)Pc e 450 mg di Vulcan XC72 sono stati pesati e posti all'interno di una giara di macinazione con tre sfere di diametro pari a 10 mm. La giara è stata posta all'interno di un vibromulino e sottoposta al processo di ball milling per 15 minuti ad una frequenza di 20 Hz. Segue un processo termico in un forno tubolare sotto atmosfera di azoto (flusso di azoto pari a 50 Nml min<sup>-1</sup>). Il catalizzatore così ottenuto viene sottoposto a caratterizzazione elettrochimica.

#### 4.3.1 Ottimizzazione del rapporto in peso Vulcan/Ftalocianina

Si è cercato di ottimizzare la sintesi del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan variando il rapporto in peso Vulcan/Fe(II)Pc. Sono stati sintetizzati sette campioni con diversi rapporti (Tabella 4.1). Lo scopo di questo studio è la ricerca della combinazione ottimale tra i due materiali, in modo tale da garantire la migliore attività catalitica nei confronti dell'ORR.

**Tabella 4.1.** Rapporto in peso dei campioni sintetizzati

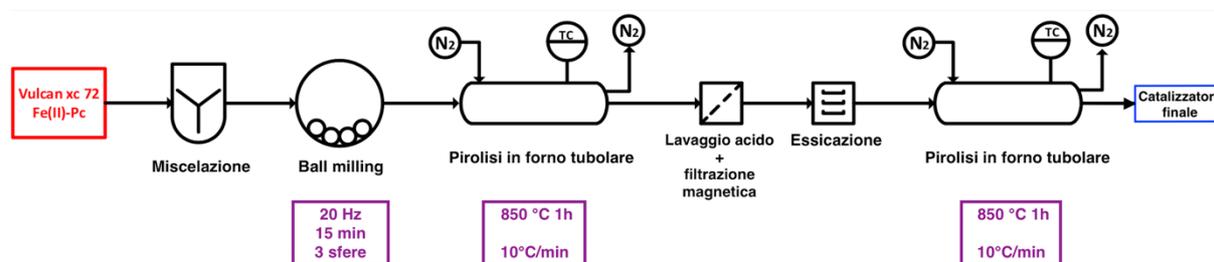
Rapporto in peso Vulcan/Fe(II)Pc (-)						
1.0	1.5	2.0	3.0	5.0	7.0	10.0

#### 4.3.2 Sintesi del catalizzatore Fe(III)Pc/Vulcan

Un ulteriore catalizzatore è stato sintetizzato utilizzando Fe(III)Pc come precursore e Vulcan XC72 come supporto carbonioso. Il catalizzatore è stato sintetizzato tramite la sola fase di ball milling.

#### 4.3.3 Influenza delle fasi del processo

Il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan, risultato migliore in seguito all'ottimizzazione del rapporto in peso Vulcan/ftalocianina, è stato sintetizzato nuovamente tramite varie fasi consecutive (Figura 4.4): miscelazione, ball milling, pirolisi, lavaggio acido e filtrazione magnetica, essiccazione, seconda pirolisi. Le condizioni operative e i parametri caratteristici di ogni fase sono analoghi a quelli descritti nella sezione 4.2 per il catalizzatore FePc/ZIF-8 con zolfo. Il catalizzatore è stato sottoposto a caratterizzazione elettrochimica dopo ogni fase al fine di indagare la variazione dell'attività del catalizzatore step by step.



**Figura 4.4:** Processo di sintesi per il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan

#### 4.3.4 Ottimizzazione del tempo di sonicazione

E' stata effettuata un'ulteriore ottimizzazione riguardante il tempo di sonicazione dell'ink catalitico. Lo scopo è avere una dispersione ottimale della polvere catalitica all'interno della soluzione costituita da acqua, alcol e ionomero. L'ink del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan, sintetizzato secondo il miglior rapporto in peso Vulcan/ftalocianina e secondo il miglior processo di sintesi, è stato sottoposto a diversi tempi di sonicazione (Tabella 4.2).

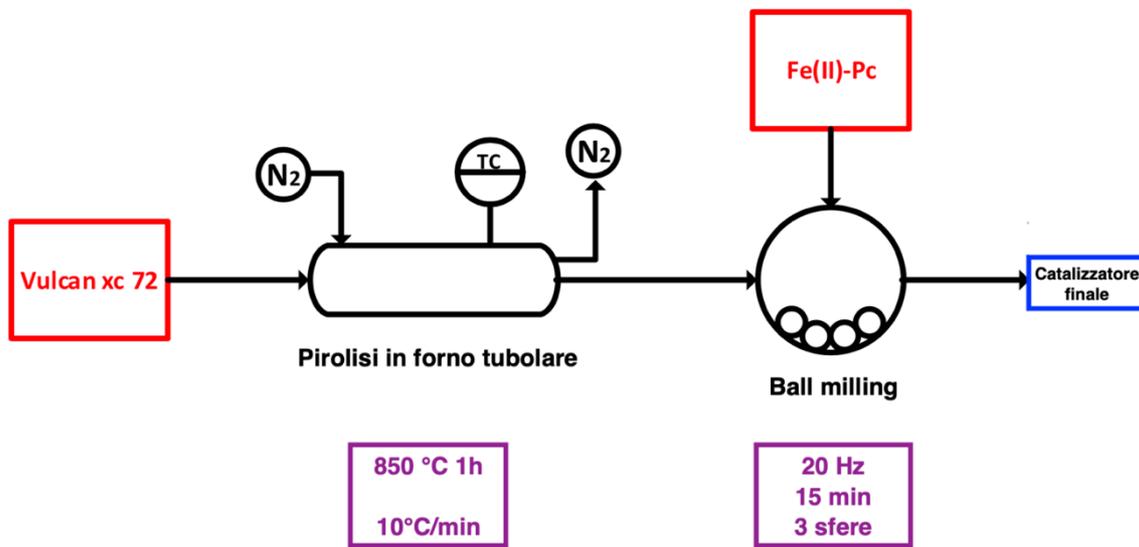
**Tabella 4.2.** Tempo di sonicazione dell'ink catalitico

Tempo di sonicazione (min)		
20	40	60

#### 4.3.5 Sintesi di Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato

L'ultimo catalizzatore è stato sintetizzato utilizzando il processo mostrato in Figura 4.5. Il supporto carbonioso, Vulcan XC72, è stato sottoposto ad un processo termico in un forno tubolare sotto atmosfera di azoto (flusso di azoto pari a 50 Nml min<sup>-1</sup>). La temperatura all'interno del forno è stata portata a 850 °C (velocità di riscaldamento pari a 10 °C min<sup>-1</sup>) ed è stata mantenuta costante per un'ora. In seguito, sono stati prelevati 416.7 mg di Vulcan sottoposto a pirolisi e miscelati a 83.3 mg di Fe(II)Pc. La macinatura delle polveri è stata effettuata tramite processo di ball milling, per 15 minuti ad una frequenza di 20 Hz, in una giara

contenente all'interno tre sfere (diametro di 10 mm). Il rapporto in peso Vulcan/Fe(II)Pc è pari a 5.0 (valore scelto in base alla precedente ottimizzazione).



**Figura 4.5:** Processo di sintesi per il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato

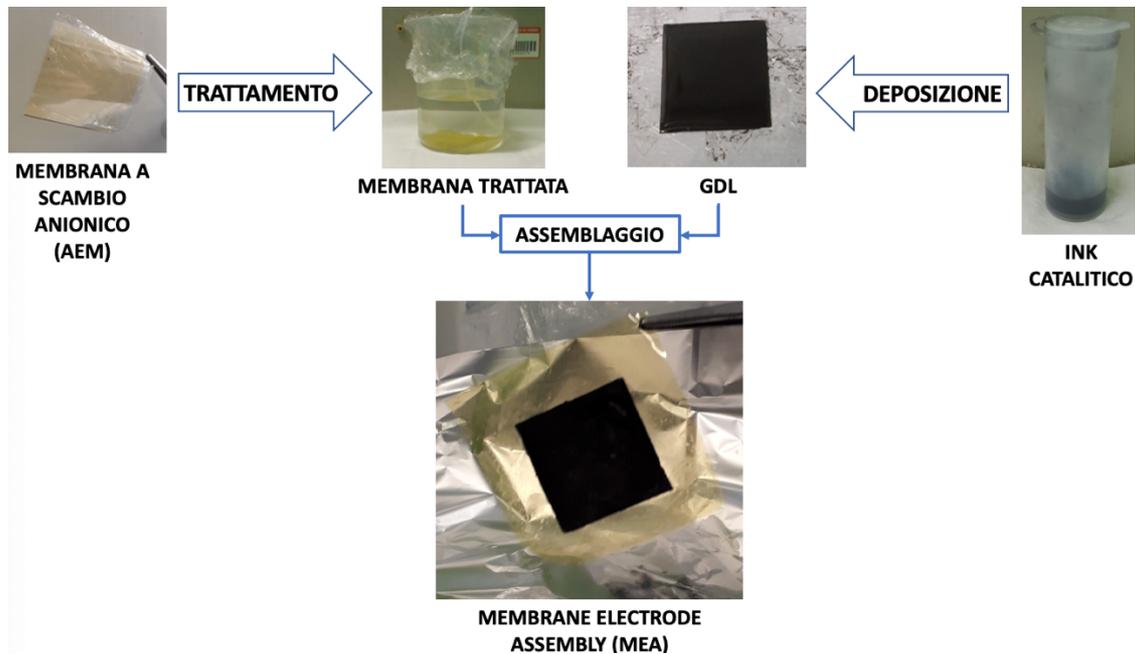
#### 4.4 Test in cella alcalina ad etanolo diretto

I migliori catalizzatori sintetizzati sono stati testati al catodo di una singola cella alcalina ad etanolo diretto avente area attiva pari a 5.3 cm<sup>2</sup>. L'elettrolita polimerico utilizzato è una membrana a scambio anionico (AEM) commerciale. Il catalizzatore anodico utilizzato è PtRu/C (Platino 40%, Rutenio 20% su carbon black).

I catalizzatori sono depositati sotto forma di ink ("inchiostro"). L'ink viene preparato disperdendo il catalizzatore in polvere all'interno di una soluzione. In dettaglio, sono stati miscelati 20 mg di catalizzatore, 557 µl di H<sub>2</sub>O, 1125 µl di isopropanolo e 18.31 µl di soluzione di Nafion<sup>®</sup> al 5% in peso. Ne consegue un rapporto in volume isopropanolo/acqua pari a 2, un carico di catalizzatore depositato pari a circa 1 mg/cm<sup>2</sup> ed un contenuto di Nafion su elettrodo secco pari al 4%. [61] Per quanto riguarda invece il catalizzatore a base di metallo non nobile, l'ink è stato preparato miscelando 30 mg di catalizzatore, 214 µl di H<sub>2</sub>O, 641 µl di etanolo e 100 µl di soluzione di Nafion<sup>®</sup> al 5% in peso. Ne consegue un rapporto in volume etanolo/acqua pari a 3, un carico di catalizzatore depositato pari a circa 2.6 mg/cm<sup>2</sup> ed un contenuto di Nafion su elettrodo secco pari al 15%. I due ink catalitici sono stati posti in un sonicatore per 40 minuti. Successivamente i catalizzatori ben dispersi sono stati depositati su due carbon paper, di dimensioni 3x3 cm, che fungono da strati di diffusione del gas (GDL) lato anodo e lato catodo. L'ink, dopo essere stato depositato su una faccia del carbon paper, viene lasciato seccare a 50 °C per un'ora e successivamente a temperatura ambiente per circa 24 ore.

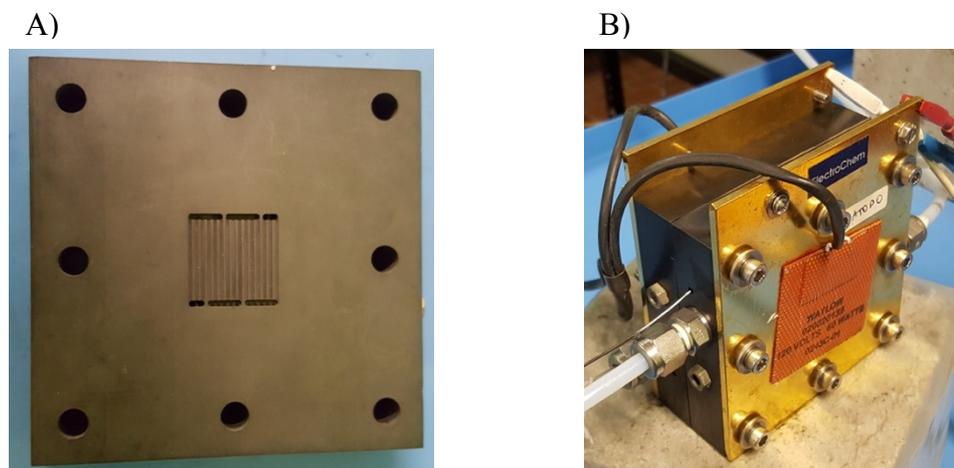
Sono state utilizzate due diverse membrane a scambio anionico; indipendentemente dal tipo, la membrana non può essere utilizzata tal quale ma è necessario effettuare un trattamento preliminare. La membrana Fumapem FAA-3-50 è stata tagliata in quadrati di dimensioni 5x5 cm. Essa è inizialmente dotata di gruppi bromuro (Br<sup>-</sup>); per aumentare la sua conduttività ionica il controione Br<sup>-</sup> deve essere sostituito con il gruppo OH<sup>-</sup>. A tal proposito la membrana è stata immersa in una soluzione acquosa di KOH 1 M per due giorni a temperatura ambiente; la soluzione è stata disaerata insufflando azoto per evitare la formazione di carbonati che potrebbero portare ad una diminuzione della conduttività ionica. Infine, la membrana è stata

lavata con acqua distillata e lasciata in immersione per 1 giorno. La membrana di PBI (polibenzimidazoli) commerciale ha richiesto un trattamento in una soluzione acquosa KOH 6 M per 7 giorni a temperatura ambiente, con successiva disaerazione e lavaggio in acqua. [62] Si procede all'assemblaggio membrana-elettrodi (MEA): la membrana viene interposta manualmente tra anodo e catodo; non è stata effettuata la pressatura a caldo. La Figura 4.6 schematizza i vari passaggi precedentemente descritti.



**Figura 4.6:** Fasi dell'assemblaggio membrana-elettrodi

La fase successiva consiste nell'assemblaggio dell'intera cella. A tal proposito, seguendo la struttura di una cella descritta nella sezione 3.2, sono state poste ai due lati della MEA due guarnizioni, ed in successione due piastre di distribuzione di flusso e due piastre terminali. Le piastre di distribuzione di flusso utilizzate sono in grafite con canali a serpentina (Figura 4.7A). Il serraggio della cella avviene tramite otto bulloni inseriti nelle piastre terminali; è stata applicata una coppia di serraggio, mediante chiave dinamometrica, pari a 5 Nm. La singola cella assemblata è mostrata in Figura 4.7B.

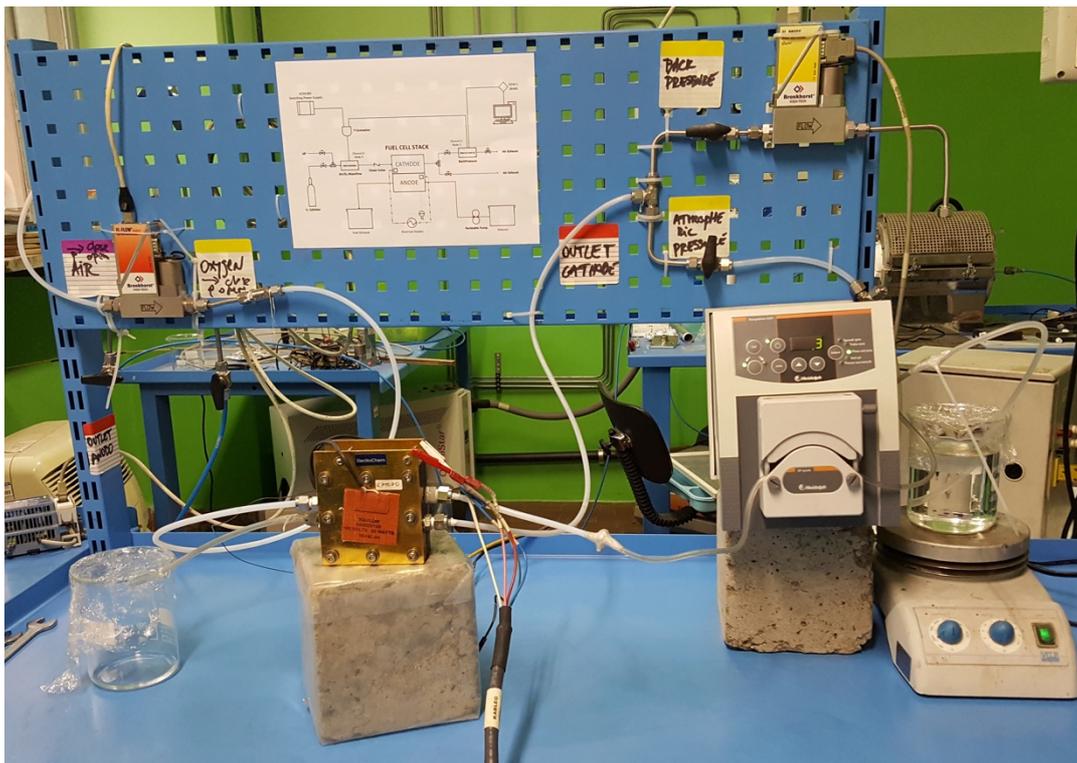


**Figura 4.7:** A) Dettaglio piastra di distribuzione di flusso. B) Singola cella assemblata

#### 4.4.1 Impianto sperimentale

L'intero impianto è rappresentato in Figura 4.8.

L'anodo è alimentato da una soluzione di etanolo 2M e KOH 2M preriscaldata a 80°C tramite una piastra riscaldante (ARE Agitatore Riscaldante, VELP). L'aggiunta di KOH (ioni OH<sup>-</sup>), nella soluzione in ingresso all'anodo, aumenta la conduttività della membrana polimerica anionica e di conseguenza ne riduce la resistenza elettrica. [31] Una pompa peristaltica (PD 5201 Pump Drive, Heidolph) preleva da un becher la soluzione alimentandola all'anodo con un flusso pari a 1 mL/min. Il combustibile esausto, in uscita dalla cella, viene raccolto in un becher. Il catodo è alimentato con O<sub>2</sub> prelevato da una bombola, un controllore di portata (EL-FLOW Select F-201CV, Bronkhorst) ne controlla il flusso settato ad un valore costante di 100 NmL/min. Sulla linea dell'ossigeno è inserita una valvola di non ritorno per evitare che il gas fluisca nella direzione opposta. I parametri operativi che più influiscono sulle prestazioni della cella sono la temperatura e la pressione. La prima variabile, viene regolata da un controllore di temperatura tramite delle piastre riscaldanti poste sulla superficie esterna della cella. In una delle due piastre di grafite viene inserita una termocoppia, quest'ultima è collegata al controllore di temperatura. Invece, la pressione viene mantenuta al valore desiderato attraverso un regolatore di contropressione (EL-PRESS P-702CV, Bronkhorst) posto sull'uscita lato catodo.



**Figura 4.8:** Impianto utilizzato per il test in cella alcalina ad alcool diretto

#### 4.4.2 Influenza dei parametri operativi

E' stato studiato come vari parametri operativi influiscano sulle prestazioni della cella a combustibile. I parametri indagati sono: temperatura, pressione, carico di catalizzatore anodico e catodico, tipo di catalizzatore catodico, tipologia di membrana e contenuto di ionomero (Nafion) all'interno dell'ink catalitico.

A tale scopo, sono state preparate sette diverse MEA ed assemblate sette diverse celle variando di volta in volta i vari parametri operativi, come schematizzato in Tabella 4.3.

**Tabella 4.3.** Parametri utilizzati nelle prove in cella

	<b>FC 1</b>	<b>FC 2</b>	<b>FC 3</b>	<b>FC 4</b>
<b>Tipo di membrana</b>	FUMAPEM	FUMAPEM	FUMAPEM	FUMAPEM
<b>Catalizzatore anodico</b>	Pt-Ru/C	Pt-Ru/C	Pt-Ru/C	Pt-Ru/C
<b>Carico catalizzatore anodico [mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>]</b>	0.45	1.02	0.93	0.87
<b>Catalizzatore catodico</b>	Fe(II)Pc/Vulcan	Fe(II)Pc/Vulcan	Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato	Pt/C 20%
<b>Carico catalizzatore catodico [mg<sub>NNM</sub>/cm<sup>2</sup>]</b>	1.28	2.88	2.37	0.92
<b>Contenuto di Nafion [%]</b>	15	15	15	4
<b>Temperatura [°C]</b>	20, 40, 60, 80	20, 40, 60, 80	80	80
<b>Pressione [bar]</b>	1, 2, 3	1	1	1

	<b>FC 5</b>	<b>FC 6</b>	<b>FC 7</b>
<b>Tipo di membrana</b>	PBI	FUMAPEM	FUMAPEM
<b>Catalizzatore anodico</b>	Pt-Ru/C	Pt-Ru/C	Pt-Ru/C
<b>Carico catalizzatore anodico [mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>]</b>	1.38	1.10	0.87
<b>Catalizzatore catodico</b>	Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato	Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato	Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato
<b>Carico catalizzatore catodico [mg<sub>NNM</sub>/cm<sup>2</sup>]</b>	3.42	2.40	2.74
<b>Contenuto di Nafion [%]</b>	15	30	50
<b>Temperatura [°C]</b>	80	80	80
<b>Pressione [bar]</b>	1	1	1

## 5. Caratterizzazione dei catalizzatori

### 5.1 Caratterizzazione elettrochimica

La caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori è stata svolta tramite l'utilizzo di un elettrodo a disco rotante (RRDE-3A, ALS) e di un potenziostato (Bio-Logic SP150). Le misure elettrochimiche sono state svolte in un sistema a tre elettrodi che risulta costituito da:

- un elettrodo di lavoro (WE: working electrode)
- un elettrodo di riferimento (RE: reference electrode)
- un contro elettrodo (CE: counter electrode).

L'elettrodo di lavoro, sul quale viene depositato il catalizzatore, è la sede della semireazione di ossidoriduzione che costituisce l'oggetto di studio. L'elettrodo di riferimento è utilizzato per misurare e controllare il potenziale applicato all'elettrodo di lavoro, in quanto il suo potenziale si mantiene costante all'interno della cella elettrochimica. Il contro elettrodo viene utilizzato per chiudere il circuito all'interno della cella, esso garantisce il trasporto della corrente generata all'elettrodo di lavoro. [63]

Nel caso in esame, l'elettrodo di lavoro è un disco di carbonio vetroso (area geometrica 0.1256 cm<sup>2</sup>), il contro elettrodo è in oro, l'elettrodo di riferimento è Ag/AgCl saturo (Figura 5.1). La soluzione elettrolitica, all'interno della quale sono immersi gli elettrodi, è costituita da KOH 0.1 M. Essa viene saturata con ossigeno o azoto a seconda della prova elettrochimica che deve essere eseguita.

Per avere un confronto immediato con i dati presenti in letteratura, i potenziali elettrochimici misurati rispetto all'elettrodo di riferimento sono stati riferiti all'elettrodo reversibile a idrogeno (RHE) attraverso l'utilizzo dell'equazione di Nernst (Equazione 5.1):

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.059 pH + E_{Ag/AgCl}^0 \quad (5.1)$$

con  $E_{RHE}$  potenziale corretto rispetto all'elettrodo reversibile a idrogeno,  $E_{Ag/AgCl}$  potenziale sperimentale misurato rispetto all'elettrodo di Ag/AgCl, pH della soluzione elettrolitica pari a 13 (KOH 0.1 M),  $E_{Ag/AgCl}^0$  potenziale standard dell'elettrodo Ag/AgCl pari a 0.197 V a 25°C. [64]

Sono state svolte prove voltammetriche quali CV (voltammetria ciclica) ed SCV (voltammetria con scansione a gradini). Sono stati testati tutti i catalizzatori presentati nel capitolo 4. Inoltre, sui migliori catalizzatori ottenuti, sono stati eseguiti i test di durabilità e di tolleranza nei confronti dell'etanolo. Le stesse prove sono state effettuate su un catalizzatore commerciale a base di platino (Pt/C 20%) al fine di poterne confrontare i risultati.



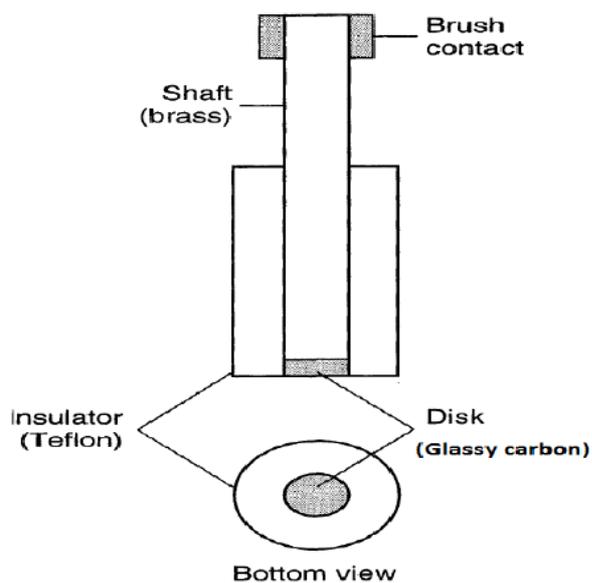
**Figura 5.1:** Sistema elettrochimico a tre elettrodi

### 5.1.1 Elettrodo a disco rotante (RDE)

L'RDE è uno strumento che permette di studiare l'attività catalitica nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno. [65]

L'elettrodo a disco rotante è un particolare tipo di elettrodo di lavoro che ruota all'interno di una soluzione elettrolitica. Viene utilizzato per misure elettrochimiche in sistemi a tre elettrodi.

L'elettrodo a disco rotante è costituito da un disco elettrodico inserito in un blocco cilindrico di materiale isolante (Teflon). L'elettrodo viene fatto ruotare attorno al proprio asse da un motore elettrico ad una determinata velocità angolare (Figura 5.2). [66]



**Figura 5.2:** Schematizzazione elettrodo a disco rotante [67]

Il disco richiama il fluido verso la superficie, trascinando la soluzione in direzione radiale dal centro verso l'esterno. Il movimento della soluzione è perpendicolare all'elettrodo. La reazione elettrochimica avviene all'interfaccia elettrodo-soluzione.

Il trasporto degli ioni nella soluzione elettrolitica è dovuto ad un moto convettivo (agitazione della soluzione) e ad un moto diffusivo (gradiente di concentrazione). Tramite trattazioni teoriche è possibile ricavare il profilo di concentrazione del reagente e definire uno spessore in corrispondenza del disco all'interno del quale il trasporto di massa avviene solo per diffusione. Considerando un processo elettrochimico in cui lo stadio cineticamente controllante è il trasferimento di materia, la corrente che attraversa la cella, detta corrente limite, viene descritta dall'equazione di Levich (Equazione 5.2):

$$I_l = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D_o^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_o^* \quad (5.2)$$

con 0.62 costante (valida esprimendo  $\omega$  in rad/s),  $n$  numero degli elettroni coinvolti nella reazione elettrodica,  $F$  costante di Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>),  $A$  area dell'elettrodo (nel caso in esame pari a 0.12566 cm<sup>2</sup>),  $D_o$  coefficiente di diffusione dell'analita (1.90×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> per l'ossigeno),  $\omega$  velocità angolare dell'elettrodo,  $\nu$  viscosità cinematica della soluzione (0.0109 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> per la soluzione KOH 0.1 M),  $C_o^*$  concentrazione dell'analita nel bulk della soluzione (1.20×10<sup>-6</sup> mol cm<sup>-3</sup> per l'ossigeno in una soluzione satura di ossigeno). [68], [69]

In un sistema reale, una reazione è controllata sia dal trasferimento di materia sia dal trasferimento di carica agli elettrodi. In questo caso la corrente che viene misurata all'elettrodo, dovuta ai due contributi, è descritta dall'equazione di Koutecky-Levich (Equazione 5.3):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_l} \quad (5.3)$$

con  $i_k$  corrente cinetica e  $i_l$  corrente limite descritta dall'equazione di Levich. [68]

Il catalizzatore viene depositato sull'elettrodo a disco sotto forma di ink. Per la preparazione dell'ink sono stati miscelati 10.5 mg di catalizzatore, 200 µl di H<sub>2</sub>O, 600 µl di etanolo e 34.98 µl di soluzione di Nafion® al 5% in peso. Ne consegue un rapporto in massa Nafion/catalizzatore (NCR) pari a 0.15, un rapporto in volume etanolo/acqua pari a 3 ed un carico di catalizzatore riferito all'area geometrica dell'elettrodo di lavoro pari a 0.400 mg/cm<sup>2</sup>. L'ink viene posto in un sonicatore (Ultrasonic Cleaners 1200 S3, Soltec) per 20 minuti (frequenza 20 KHz) per assicurare una buona dispersione del catalizzatore evitandone la sedimentazione. Successivamente, prima di procedere alla deposizione del catalizzatore sul disco, la superficie elettrodica viene sottoposta ad un trattamento di lucidatura, utilizzando una sospensione di particelle di allumina (PK-3 kit, ALS), al fine di rimuovere i prodotti di reazione precedentemente depositati durante lo svolgimento di altre analisi. Segue la deposizione catalitica tramite pipetta (4 µl di ink) facendo attenzione a non ricoprire la parte in Teflon. L'asciugatura del catalizzatore viene agevolata dall'utilizzo di una lampada; un film uniforme sull'intera superficie del disco è ottenuto grazie alla messa in rotazione dell'elettrodo. Il disco viene quindi immerso nella soluzione elettrolitica; si deve prestare attenzione all'eventuale presenza di bolle all'interfaccia elettrodo-elettrolita, se presenti queste vanno eliminate tramite rotazione dell'elettrodo per evitare che possano bloccare la superficie elettrodica con conseguenti problemi di trasporto di massa.

Il catalizzatore è pronto per essere analizzato elettrochimicamente. [70]

### 5.1.2 Voltammetria ciclica (CV)

La prima tecnica elettrochimica svolta è la voltammetria ciclica. Viene utilizzata per lo studio di reazioni di ossidazione e riduzione che avvengono su un elettrodo di lavoro immerso in una soluzione non agitata. [71] Consiste nella misura della corrente che fluisce tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo conseguentemente all'applicazione di un potenziale che varia linearmente nel tempo. Riportando in ascissa il potenziale applicato ed in ordinata la corrente misurata, si ottiene una curva chiamata voltammogramma.

La tecnica è stata effettuata al fine di indagare le reazioni di ossidoriduzione dei metalli, presenti nel precursore, in assenza di ossigeno. [72] Essa è stata svolta con la soluzione elettrolitica (KOH 0.1 M) in quiete e saturata con azoto. Tutte le prove sono state svolte in una finestra di potenziale che si estende da un potenziale iniziale pari a 0.1 V vs RHE fino ad un potenziale finale pari a 1.23 V vs RHE. Per ciascuna prova sono stati svolti 12 cicli di voltammetria ciclica con velocità di scansione del potenziale pari a 100 mV/s, 4 cicli a 20 mV/s ed infine 2 cicli a 10 mV/s. E' stato necessario svolgere vari cicli per ciascuna prova in quanto il voltammogramma diveniva stabile dopo molte scansioni del potenziale.

### 5.1.3 Determinazione cadute ohmiche

Le cadute ohmiche (IR) sono state determinate tramite la tecnica di misura dell'impedenza (ZIR). La caduta ohmica dipende dalla resistenza elettrica dell'elettrolita cioè la resistenza della soluzione elettrolitica tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento. [73] Il metodo ZIR adottato è molto simile alla tecnica di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Nell'EIS il valore di impedenza è ottenuto applicando un potenziale sinusoidale di frequenza variabile e determinando la risposta in corrente del sistema. Nel metodo ZIR, a differenza dell'EIS, il valore della resistenza viene determinato ad un solo valore di frequenza. Il potenziale è stato settato al valore di OCV, la frequenza è stata posta a 100 KHz e l'ampiezza della sinusoide a 20.0 mV. I risultati sono visualizzati in un diagramma avente la parte reale dell'impedenza in ascissa e la parte immaginaria in ordinata. Il risultato è rappresentato da un solo punto corrispondente all'intersezione con l'asse reale ad alte frequenze del semicerchio che si otterrebbe con la tecnica EIS. [74], [75]

Prima di procedere con la tecnica SCV è stato misurato il valore di tale resistenza, in questo modo si è potuta sottrarre la caduta di potenziale dovuta alla resistenza dell'elettrolita dal potenziale di elettrodo.

### 5.1.4 Voltammetria con scansione a gradini (SCV)

Un altro metodo voltammetrico utilizzato è la voltammetria con scansione a gradini. E' una tecnica idrodinamica, la soluzione viene agitata grazie alla messa in rotazione dell'elettrodo di lavoro (disco). Essa è stata utilizzata per l'analisi della reazione di riduzione dell'ossigeno, in particolare per indagarne la cinetica e il meccanismo di reazione. La tecnica SCV consiste nell'applicazione di un potenziale, tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento, crescente nel tempo ad intervalli regolari (Figura 5.3A). La finestra di potenziale, viene selezionata in modo tale da far avvenire la reazione di interesse. La corrente che deriva dallo svolgersi della reazione viene registrata, in questo modo si ottengono le curve di polarizzazione tipiche dell'ORR. Un esempio di tale curva è mostrato in Figura 5.3B. La curva sigmoideale può essere divisa in tre zone in relazione allo stadio cineticamente determinante. La prima zona è controllata dal trasferimento di carica, la corrente è molto bassa ed aumenta leggermente al diminuire del potenziale. Una seconda zona mista in cui il processo è controllato sia dal

trasferimento di elettroni che dalla diffusione; qui la corrente aumenta bruscamente al diminuire del potenziale. Infine, nell'ultima zona il trasporto diffusivo dell'ossigeno all'elettrodo è cineticamente determinante; la corrente in questa zona è detta corrente limite di diffusione ed è costante al diminuire del potenziale. [11], [76]

I parametri utilizzati per valutare l'attività di un catalizzatore sono molteplici, essi si ottengono dalla curva di polarizzazione. Il potenziale di onset è definito come il valore di potenziale a cui si formano i prodotti di reazione. [77] Convenzionalmente, è il potenziale a cui corrisponde una densità di corrente pari a 0.1 mA/cm<sup>2</sup>. Il potenziale di mezz'onda è invece definito come il potenziale a cui corrisponde una densità di corrente che è la metà di quella massima ottenuta. In aggiunta a questi due parametri, è possibile calcolare l'attività riferita alla massa del catalizzatore. L'attività viene calcolata a partire dal valore di corrente cinetica a cui corrisponde un potenziale di 0.9 V ( $i_{k(0.9V)}$ ). La densità di corrente cinetica può essere ottenuta scorporando il suo contributo dalla densità di corrente totale tramite l'Equazione 5.4:

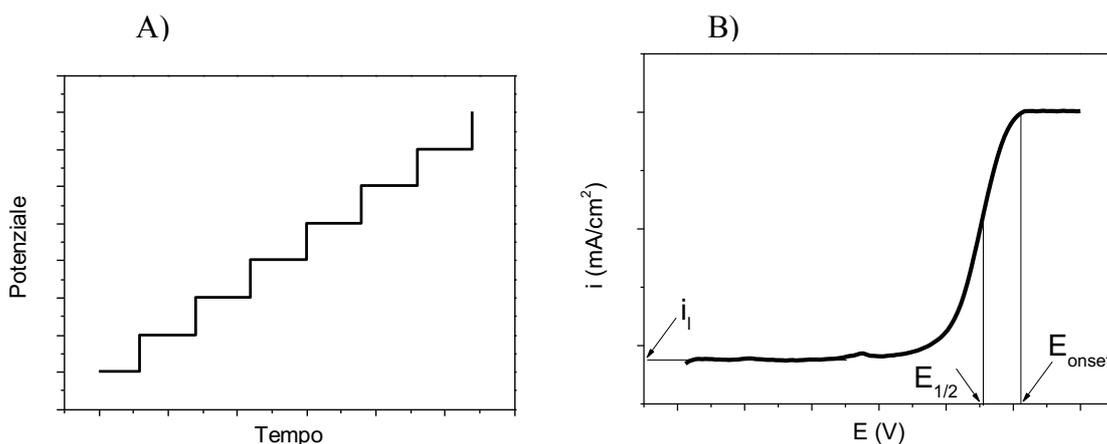
$$i_k = -\frac{i_l \cdot i}{i_l - i} \quad (5.4)$$

con  $i_k$  densità di corrente cinetica,  $i_l$  densità di corrente limite ed  $i$  densità di corrente misurata all'elettrodo. [61] L'attività riferita alla massa ( $I_m$ ) risulta dall'applicazione dell'Equazione 5.5.

$$I_m = \frac{i_{k(0.9V)}}{L} \quad (5.5)$$

con  $L$  carico di catalizzatore sull'elettrodo di lavoro. La scelta di calcolare la corrente cinetica a 0.9 V è arbitraria ma comunemente utilizzata in letteratura; il valore di potenziale di 0.9 V è scelto in modo tale da essere certi di ricadere nella zona controllata dal trasferimento di carica. [70]

Le prove sono state svolte in una finestra di potenziale che si estende da un potenziale iniziale pari a 0 V vs RHE fino ad uno finale pari al valore di potenziale a circuito aperto (OCV). L'aumento di potenziale durante la scansione è stato impostato a 10 mV con un tempo di attesa per ogni gradino di potenziale pari a 10 s. La soluzione elettrolitica (KOH 0.1 M) è stata saturata con ossigeno, la velocità di rotazione del disco è stata posta a 900 rpm.



**Figura 5.3:** A) Scansione di potenziale a gradini. B) Curva di polarizzazione.

### 5.1.5 Test di durabilità

La durabilità dei catalizzatori è stata testata tramite lo svolgimento di prove di voltammetria ciclica. Sono stati effettuati 2000 cicli con velocità di scansione del potenziale pari a 500 mV/s. Il potenziale è stato variato tra 0.6 e 1.0 V vs RHE con un tempo di attesa a tali valori estremi

pari a 3 s. Nelle applicazioni pratiche, è questa la finestra di potenziale a cui di solito lavora il catodo di una cella a combustibile. [37], [78] La prova è stata svolta con la soluzione elettrolitica in quiete e saturata con ossigeno.

Per comprendere la variazione dell'attività catalitica in funzione del numero di cicli, sono state registrate le curve SCV all'inizio del test e dopo 250, 500, 1000, 2000 cicli. La voltammetria con scansione a gradini è stata svolta saturando la soluzione elettrolitica (KOH 0.1 M) con ossigeno ed impostando la velocità di rotazione del disco a 900 rpm.

### 5.1.6 Test di tolleranza all'etanolo

In una DEFC alcalina può verificarsi il fenomeno del crossover dell'etanolo; è necessario che il catalizzatore catodico sia altamente tollerante alla presenza di etanolo. Per comprendere la variazione dell'attività catalitica in funzione della concentrazione di etanolo, sono state svolte varie prove SCV. E' stata aumentata di volta in volta la concentrazione di etanolo all'interno della soluzione elettrolitica, variandola da 0 a 2.0 M (quest'ultimo valore è la concentrazione di etanolo nella soluzione alimentata all'anodo, utilizzata nel test in cella). La soluzione elettrolitica (KOH 0.1 M) è stata saturata con ossigeno, la velocità di rotazione del disco è stata posta a 900 rpm.

## 5.2 Caratterizzazione chimico-fisica

La caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori è stata svolta tramite l'utilizzo delle tecniche di spettroscopia fotoelettronica a raggi X e di spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente.

### 5.2.1 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X è una tecnica di analisi delle superfici; essa viene utilizzata per la determinazione degli elementi chimici e della natura dei legami presenti sulla superficie di un materiale. [74]

I raggi X sono prodotti per bombardamento di elettroni di un materiale (anodo); tali elettroni sono accelerati tramite l'applicazione di un potenziale (15 kV) all'anodo. I raggi X incidono sulla superficie del catalizzatore ed in seguito all'interazione con gli atomi superficiali vengono emessi elettroni. Dalla misura dell'energia cinetica ( $E_K$ ) dell'elettrone emesso, si ricava la sua energia di legame ( $E_B$ ) nell'atomo di origine attraverso la relazione:

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad (5.6)$$

con  $h\nu$  energia dei fotoni incidenti e  $\phi$  funzione lavoro dello spettrometro. Il termine  $\phi$  si ottiene sperimentalmente attraverso la calibrazione dello strumento, cioè i valori delle energie di legame vengono riferiti al segnale del C 1s a 284.5 eV. [74], [79]

In definitiva, questa tecnica permette di individuare gli elementi chimici presenti in superficie poiché ogni elemento ha un valore caratteristico di energia di legame.

L'analisi è stata condotta tramite lo spettrometro Physical Electronics PHI 5000 Versa Probe, utilizzando come sorgente di raggi X la radiazione monocromatica dell'Al  $K_\alpha$  ( $h\nu=1486.60$  eV). Tutte le misure sono state effettuate in alto vuoto ( $2 \times 10^{-10}$  mmHg). [80]

### 5.2.2 Spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)

La spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente è una tecnica analitica attraverso la quale è possibile determinare la presenza di elementi chimici in soluzione. Le concentrazioni di questi ultimi possono essere anche dell'ordine dei ppb (parti per miliardo). [81]

Per realizzare la tecnica è stato necessario portare la polvere catalitica in fase liquida. E' stato eseguito a tale scopo un attacco acido utilizzando acido cloridrico concentrato.

L'ICP-MS utilizza una torcia per la produzione del plasma, le elevate temperature raggiunte dal plasma permettono la ionizzazione del campione. Gli ioni sono successivamente analizzati tramite uno spettrometro di massa che li separa in base al loro rapporto massa/carica. [82]

Questa tecnica è stata utilizzata per determinare il contenuto di ferro all'interno dei catalizzatori.



## 6. Risultati

### 6.1 Caratterizzazione elettrochimica

#### 6.1.1 SCV del catalizzatore commerciale Pt/C 20% e delle materie prime

Il primo test elettrochimico è stato effettuato sul catalizzatore commerciale Pt/C 20% al fine di utilizzarlo come riferimento. La Figura 6.1A mostra la curva ottenuta tramite voltammetria con scansione a gradini del Pt/C 20% in KOH 0.1 M. Osservando la curva di polarizzazione di riduzione dell'ossigeno si distinguono due zone: una prima zona nell'intervallo di potenziale  $0.1 < E > 0.6$  V vs RHE in cui lo stadio cineticamente determinante è il trasporto di materia diffusivo, ed una seconda zona in  $0.7 < E > 1.0$  V vs RHE in cui si ha un controllo misto in quanto cineticamente controllato sia dal trasporto di materia che dal trasferimento di carica.

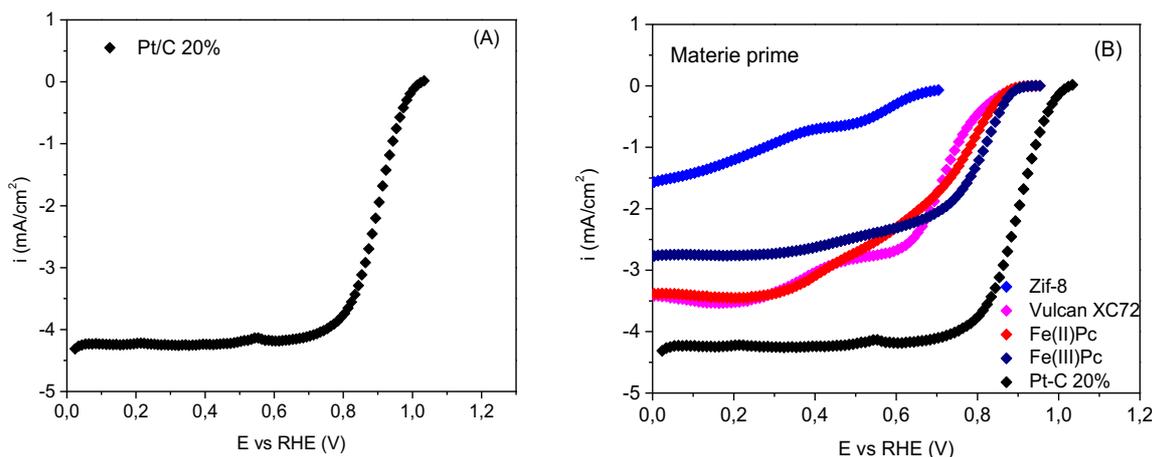
La corrente limite è stata calcolata teoricamente utilizzando l'equazione di Levich (Equazione 5.2, valida nella zona controllata dal trasporto di materia), si è ottenuto un valore di circa 5.3 mA/cm<sup>2</sup>. La letteratura suggerisce di far rientrare il valore di corrente limite ottenuto sperimentalmente in un margine del 10% rispetto al valore teorico; in questo caso il valore sperimentale si discosta di circa il 16% rispetto al valore teorico. Questa discrepanza è dovuta probabilmente al fatto che il valore di carico di catalizzatore posto sull'elettrodo non è pari al suo valore ottimale. Nonostante ciò visivamente si è osservata l'intera superficie elettrodica ben ricoperta dal catalizzatore; inoltre l'andamento piatto della curva nella zona controllata dalla diffusione conferma la deposizione di un buon film di materiale. [70], [83]

I parametri ricavati dalla curva di polarizzazione per il catalizzatore Pt/C 20% sono riassunti in Tabella 6.1. Il valore di potenziale di mezz'onda è pari a 0.91 V vs RHE; il valore di attività, calcolato rispetto al carico di solo platino depositato, è pari a 118.15 A/g. I valori ottenuti risultano in linea con i dati reperibili in letteratura. [62]

Successivamente, è stata effettuata la caratterizzazione elettrochimica delle materie prime. La Figura 6.1B mostra le curve ottenute tramite voltammetria con scansione a gradini delle materie prime (Zif-8, Vulcan XC72, Fe(II)Pc, Fe(III)Pc) in KOH 0.1 M. Da queste curve sono stati ricavati i parametri, riportati in Tabella 6.2, di potenziale di onset e potenziale di mezz'onda. La forma non definita delle curve ottenute, non ha permesso il calcolo dell'attività a 0.9 V ed in alcuni casi del potenziale di mezz'onda. La curva relativa a Fe(III)Pc è quella con andamento più simile alla curva del catalizzatore Pt/C 20%, sebbene sia traslata verso potenziali più bassi. Anche i parametri di potenziale di onset e potenziale di mezz'onda sono superiori nel caso della Fe(III)-ftalocianina.

**Tabella 6.1.** Parametri di attività, potenziale di onset e di mezz'onda del catalizzatore Pt/C 20%.

Attività a 0.9 V [A/g <sub>Pt</sub> ]	Attività a 0.9 V [A/g]	E <sub>on</sub> [V vs RHE]	E <sub>1/2</sub> [V vs RHE]
118.2 ± 1.9	23,65 ± 0.25	1.01 ± < 0.01	0.91 ± 0.01



**Figura 6.1:** SCV del Pt/C 20% (A) e delle materie prime (B) in KOH 0.1 M saturata con O<sub>2</sub>.

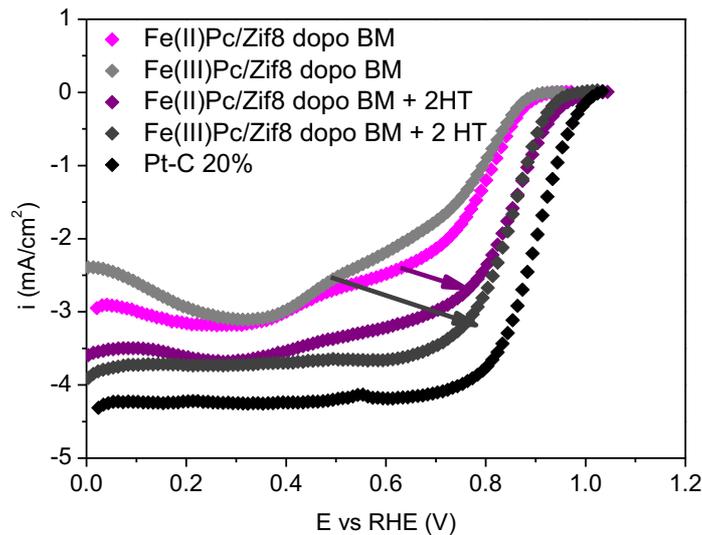
**Tabella 6.2.** Parametri di potenziale di onset e di mezz'onda delle materie prime.

Materie prime	E <sub>on</sub> [V vs RHE]	E <sub>1/2</sub> [V vs RHE]
ZIF-8	0.68	-
Vulcan XC72	0.87	0.72
Fe(II)Pc	0.87	-
Fe(III)Pc	0.89	0.81

### 6.1.2 SCV dei catalizzatori FePc/ZIF-8

A partire dalle materie prime si sono sintetizzati, tramite ball milling, due catalizzatori a base di Fe(II)Pc e Fe(III)Pc su un supporto di ZIF-8. Le curve SCV ed i parametri ORR dei due catalizzatori sono riportati rispettivamente in Figura 6.2 e Tabella 6.3. Dopo solo ball milling, le curve risultano non definite e non è possibile il calcolo dei parametri relativi all'ORR quali attività, potenziale di onset e di mezz'onda. Al contrario, dopo i due trattamenti termici si nota l'andamento tipico della curva di polarizzazione dell'ORR, in particolare per il catalizzatore Fe(III)Pc/ZIF8. I due trattamenti termici influiscono sulla natura del catalizzatore migliorandone le prestazioni. Durante la pirolisi avviene la formazione dei siti attivi oltre che varie reazioni tra cui la degradazione dei composti di partenza e la grafitizzazione del carbonio. [52] L'aumento di attività è legato proprio alla formazione di nuovi siti attivi o all'attivazione di siti già presenti. [72]

Il catalizzatore Fe(II)Pc/ZIF8, dopo essere stato sottoposto a due processi termici, ha presentato un valore di attività a 0.9 V pari a 1,68 A/g; questo risulta leggermente superiore rispetto al catalizzatore Fe(III)Pc/ZIF8. Una situazione inversa si ha riguardo il potenziale di mezz'onda che risulta più elevato in Fe(III)Pc/ZIF8 (0.85 V). I parametri ORR, relativi ad entrambi i catalizzatori, sono molto distanti rispetto a quelli del platino.



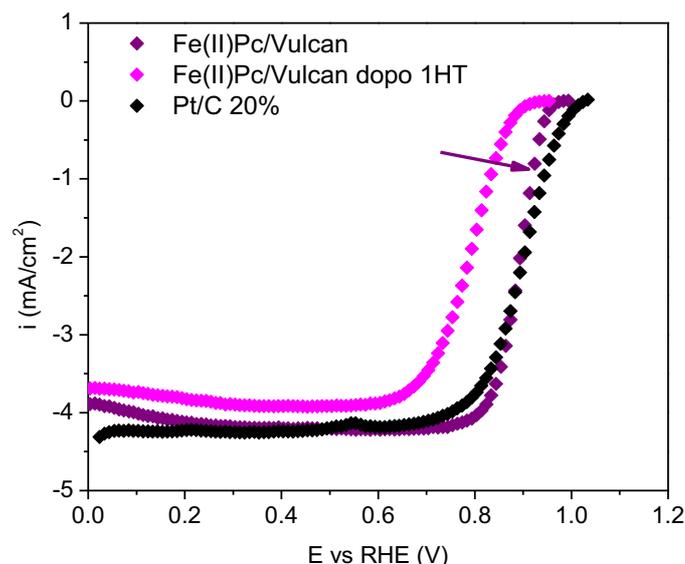
**Figura 6.2:** SCV dei catalizzatori FePc/ZIF-8 in KOH 0.1 M saturata con O<sub>2</sub> prima e dopo due trattamenti termici

**Tabella 6.3.** Parametri di attività, potenziale di onset e di mezz'onda dei catalizzatori FePc/ZIF-8 dopo il processo di ball milling e due pirolisi.

Catalizzatore	Attività a 0.9 V [A/g]	E <sub>on</sub> [V vs RHE]	E <sub>1/2</sub> [V vs RHE]
Fe(II)Pc/ZIF-8	1.68 ± 0.97	0.95 ± 0.02	0.84 ± 0.03
Fe(III)Pc/ZIF-8	1.48 ± 0.61	0.95 ± < 0.01	0.85 ± < 0.01
Pt/C 20%	23,65 ± 0.25	1.01 ± < 0.01	0.91 ± 0.01

### 6.1.3 SCV del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan

Al fine di migliorare i valori precedentemente ottenuti, è stata effettuata una nuova sintesi utilizzando lo stesso precursore (Fe(II)Pc) ed il Vulcan come supporto in sostituzione allo ZIF. La curva SCV ottenuta tramite l'elettrodo a disco rotante è mostrata in Figura 6.3. In Tabella 6.4 sono stati riportati i parametri ORR ricavati dalla curva voltammetrica. L'attività a 0.9 V del catalizzatore, senza alcun trattamento termico, è pari a 20,65 A/g; questo valore è di poco inferiore all'attività del catalizzatore di riferimento Pt/C 20% (23,65 A/g). È stato effettuato, inoltre, un trattamento termico. A differenza del catalizzatore precedentemente sintetizzato (FePc/ZIF), il trattamento termico sembra influire negativamente sull'attività catalitica. Per questo motivo, si è proceduto nel seguito ad ottimizzare il catalizzatore non trattato termicamente. In ogni caso, altri risultati relativi ai trattamenti termici, sono stati riportati nel paragrafo 6.1.6.



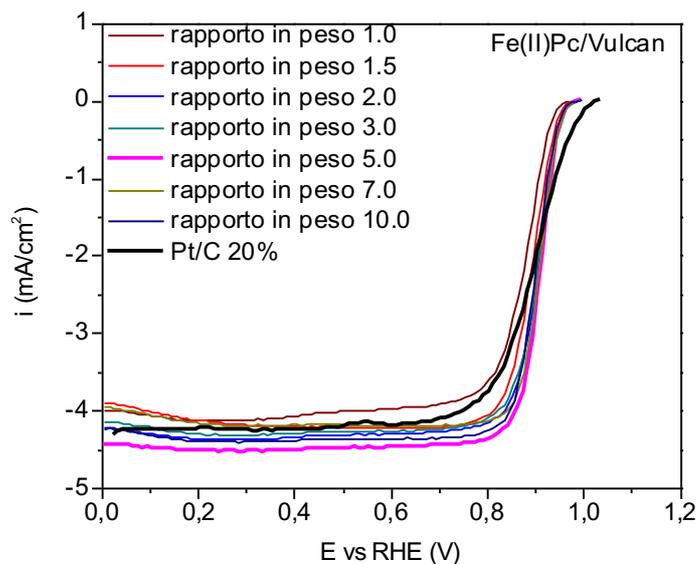
**Figura 6.3:** SCV del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan (rapporto in peso Vulcan/Fe(II)Pc 1.5) in KOH 0.1 M saturata con O<sub>2</sub> prima e dopo un trattamento termico.

**Tabella 6.4.** Confronto in termini di attività, potenziale di onset e di mezz'onda del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan sottoposto e non a pirolisi dopo il processo di ball milling (rapporto in peso 1.5).

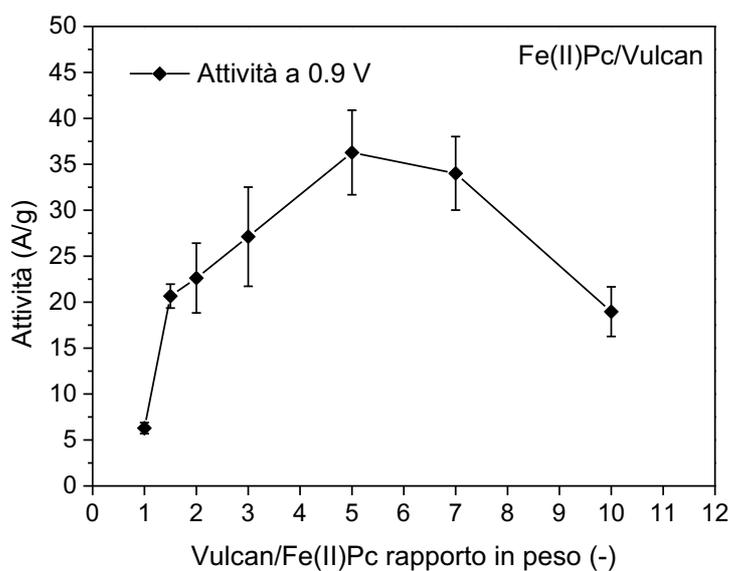
Processo	Attività a 0.9 V [A/g]	E <sub>on</sub> [V vs RHE]	E <sub>1/2</sub> [V vs RHE]
Ball milling	20.65 ± 1.30	0.96 ± < 0.01	0.89 ± 0.01
Ball milling + 1 pirolisi	0.22 ± 0.01	0.90 ± < 0.01	0.79 ± < 0.01
Pt/C 20%	23,65 ± 0.25	1.01 ± < 0.01	0.91 ± 0.01

#### 6.1.4 Ottimizzazione del rapporto in peso Vulcan/Ftalocianina

Un primo processo di ottimizzazione ha riguardato la ricerca del rapporto ottimale carbone/ftalocianina. La Figura 6.4 mostra le varie curve SCV al variare del rapporto in peso Vulcan/Fe(II)Pc. La Figura 6.5 evidenzia come i valori di attività siano fortemente influenzati da tale rapporto: la curva ha un andamento crescente a bassi valori, raggiunge un picco massimo al valore di 5 ed infine decresce. Con una quantità di supporto 5 volte superiore rispetto alla ftalocianina, si ottiene un'attività pari a 35.15 A/g, la quale risulta maggiore rispetto all'attività del catalizzatore a base di metallo nobile (Tabella 6.5). Il potenziale di mezz'onda risulta pari a 0.91 V sia per il catalizzatore in esame che per quello di riferimento.



**Figura 6.4:** SCV del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan in KOH 0.1 M saturata con O<sub>2</sub>. Ottimizzazione del rapporto in peso Vulcan/Fe(II)Pc.



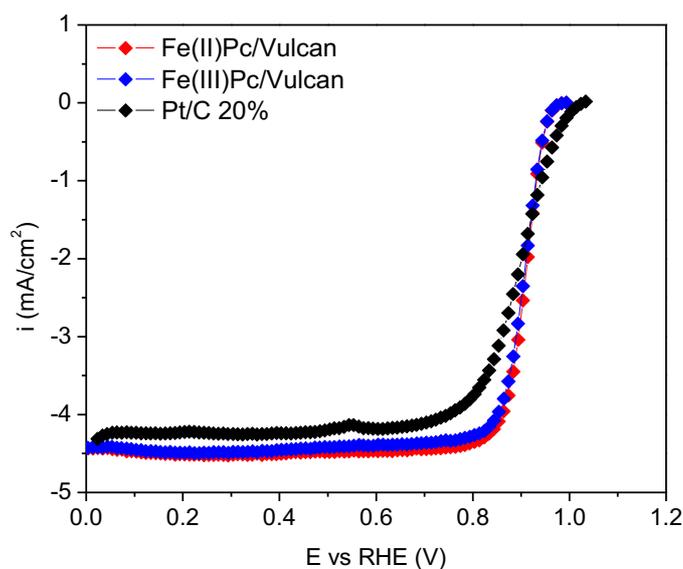
**Figura 6.5:** Attività a 0.9 V del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan in funzione del rapporto in peso.

**Tabella 6.5.** Parametri di attività, potenziale di onset e di mezz'onda del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan al variare del rapporto in peso Vulcan/Fe(II)Pc.

Rapporto in peso Vulcan/Fe(II)Pc [-]	Attività a 0.9 V [A/g]	$E_{on}$ [V vs RHE]	$E_{1/2}$ [V vs RHE]
1.0	$6.29 \pm 0.63$	$0.94 \pm < 0.01$	$0.88 \pm < 0.01$
1.5	$20.65 \pm 1.30$	$0.96 \pm < 0.01$	$0.89 \pm 0.01$
2.0	$22.62 \pm 3.80$	$0.96 \pm 0.01$	$0.90 \pm < 0.01$
3.0	$27.12 \pm 5.94$	$0.96 \pm 0.01$	$0.90 \pm 0.01$
5.0	$35.15 \pm 4.42$	$0.96 \pm < 0.01$	$0.91 \pm 0.01$
7.0	$34.02 \pm 4.09$	$0.96 \pm < 0.01$	$0.91 \pm < 0.01$
10.0	$18.94 \pm 2.72$	$0.96 \pm < 0.01$	$0.90 \pm 0.01$
Pt/C 20%	$23,65 \pm 0.25$	$1.01 \pm < 0.01$	$0.91 \pm 0.01$

#### 6.1.5 Confronto catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(III)Pc/Vulcan

Un'ulteriore catalizzatore è stato sintetizzato utilizzando Fe(III)Pc ed il Vulcan come supporto carbonioso. Le sintesi sono state effettuate utilizzando un rapporto in peso Vulcan/ftalocianina pari a 5, come risultato dalla precedente ottimizzazione. Le curve SCV di entrambi i catalizzatori sono riportate in Figura 6.6; esse appaiono quasi sovrapposte. L'analisi dei parametri ORR (Tabella 6.6) ha però evidenziato un'attività superiore del catalizzatore sintetizzato con Fe(II)Pc rispetto a quello con Fe(III)Pc. Molto probabilmente, quest'ultimo catalizzatore necessita un'ulteriore ottimizzazione in termini di rapporto in peso Vulcan/ftalocianina. Le prove successive sono state svolte utilizzando esclusivamente Fe(II)Pc/Vulcan.



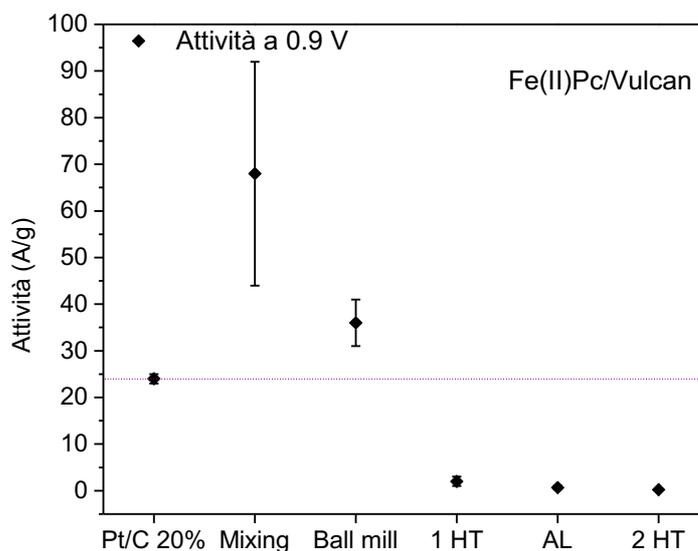
**Figura 6.6:** SCV dei catalizzatori a base di diverse ftalocianine (rapporto in peso 5.0) in KOH 0.1 M saturata con O<sub>2</sub>.

**Tabella 6.6.** Confronto in termini di attività, potenziale di onset e di mezz'onda dei catalizzatori a base di diverse ftalocianine sottoposti a ball milling (rapporto in peso 5.0).

Catalizzatore	Attività a 0.9 V [A/g]	$E_{on}$ [V vs RHE]	$E_{1/2}$ [V vs RHE]
Fe(II)Pc/Vulcan	35.15 ± 4.42	0.96 ± < 0.01	0.91 ± 0.01
Fe(III)Pc/Vulcan	26.09 ± 5.23	0.96 ± < 0.01	0.90 ± 0.01
Pt/C 20%	23,65 ± 0.25	1.01 ± < 0.01	0.91 ± 0.01

### 6.1.6 Influenza delle fasi del processo

Il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan, sintetizzato con il rapporto Vulcan/ftalocianina risultato dall'ottimizzazione precedente, è stato sottoposto a vari trattamenti consecutivi. E' stata indagata l'attività catalitica dopo ogni trattamento (Figura 6.7, Tabella 6.7). Il catalizzatore sottoposto a sola miscelazione presenta un'elevata attività catalitica ma al contempo un'elevata deviazione standard della stessa. Questo è dovuto ad una composizione non omogenea del catalizzatore, il quale presenta interazioni ftalocianina-supporto deboli. [60] Nonostante l'elevata attività catalitica, esso non è stato preso in considerazione a causa della non riproducibilità delle sue prove. Il processo del ball milling ha portato a risultati ottimali, con valori di attività e di potenziale di mezz'onda rispettivamente pari a 35.15 A/g e 0.91 V. L'esecuzione di un trattamento termico dopo il ball milling, peggiora le prestazioni catalitiche. Il trattamento termico provoca la decomposizione della ftalocianina e conseguentemente porta alla distruzione dei siti catalitici attivi. Analoghi comportamenti sono stati riscontrati in letteratura per queste tipologie di catalizzatori. [60], [84] L'esecuzione del lavaggio acido e della seconda pirolisi rendono il catalizzatore praticamente inattivo, viene raggiunta un'attività finale pari a 0.19 A/g.



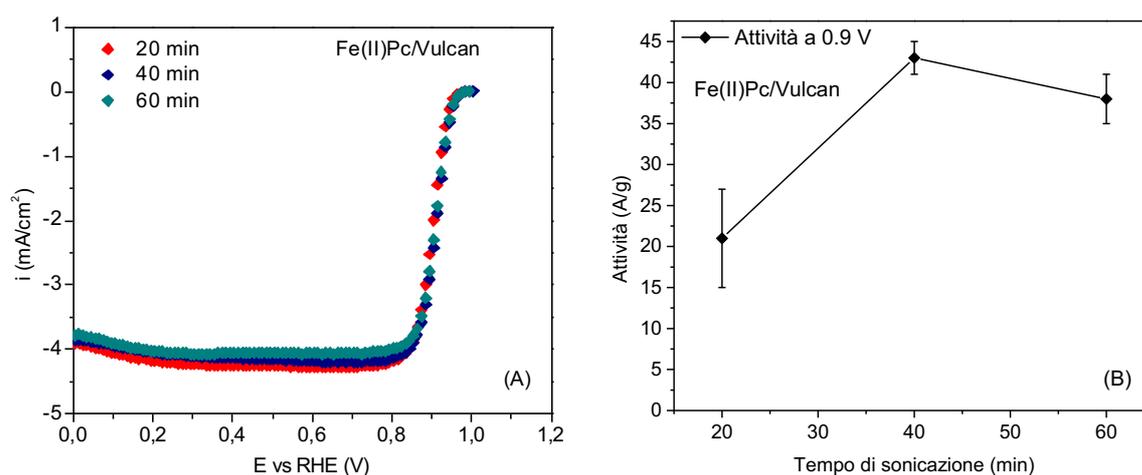
**Figura 6.7:** Confronto attività a 0.9 V del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan (rapporto in peso Vulcan/Fe(II)Pc 5.0) sottoposto a diversi tipi di processo.

**Tabella 6.7.** Parametri di attività, potenziale di onset e di mezz'onda del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan sottoposto a diversi tipi di processo.

Processo	Attività a 0.9 V [A/g]	$E_{on}$ [V vs RHE]	$E_{1/2}$ [V vs RHE]
Miscelazione	$68.48 \pm 24.12$	$0.97 \pm 0.01$	$0.90 \pm 0.01$
Ball milling	$35.15 \pm 4.42$	$0.96 \pm < 0.01$	$0.91 \pm 0.01$
1 pirolisi	$1.89 \pm 0.98$	$0.93 \pm 0.01$	$0.85 \pm 0.01$
1 pirolisi + lavaggio acido	$0.77 \pm 0.35$	$0.92 \pm 0.01$	$0.83 \pm 0.01$
2 pirolisi	$0.19 \pm 0.05$	$0.89 \pm 0.01$	$0.77 \pm 0.01$
Pt/C 20%	$23,65 \pm 0.25$	$1.01 \pm < 0.01$	$0.91 \pm 0.01$

### 6.1.7 Ottimizzazione del tempo di sonicazione

Le curve di polarizzazione del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan, sottoposto a diversi tempi di sonicazione, sono riportate in Figura 6.8A. Le curve sono molto simili tra loro, tuttavia i valori di attività cambiano sensibilmente variando il tempo di sonicazione dell'ink (Figura 6.8B). L'attività aumenta fino ad un massimo ottenuto al valore di 40 min, raggiunto questo picco essa decresce se viene aumentato ulteriormente il tempo di sonicazione. Le prove effettuate con un tempo pari a 20 minuti, oltre ad avere una bassa attività sono affette da un'elevata deviazione standard; ciò si traduce in una scarsa dispersione del catalizzatore all'interno dell'ink. All'aumentare del tempo di sonicazione, si è osservata una diminuzione della deviazione standard. Il campione sottoposto a sonicazione per 40 minuti ha presentato un'attività ( $42.77 \pm 1.73$  A/g) quasi doppia rispetto a quella del catalizzatore commerciale a base di platino (Tabella 6.8).



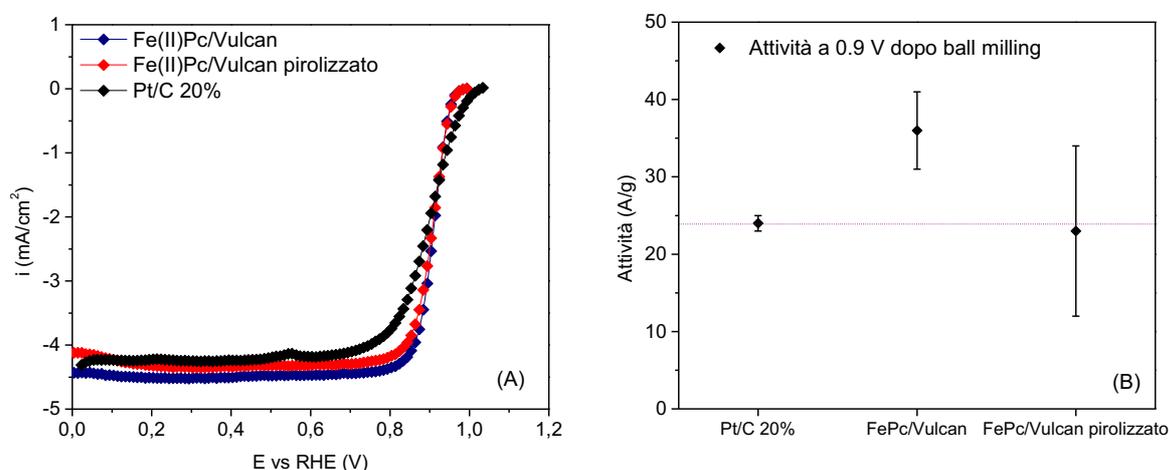
**Figura 6.8:** SCV in KOH 0.1 M saturata con O<sub>2</sub> (A) e variazione dell'attività a 0.9 V (B) del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan a differenti tempi di sonicazione.

**Tabella 6.8.** Parametri di attività, potenziale di onset e di mezz'onda del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan al variare del tempo di sonicazione dell'ink.

Tempo di sonicazione [min]	Attività a 0.9 V [A/g]	$E_{on}$ [V vs RHE]	$E_{1/2}$ [V vs RHE]
20	$20.99 \pm 6.28$	$0.96 \pm < 0.01$	$0.90 \pm 0.01$
40	$42.77 \pm 1.73$	$0.96 \pm < 0.01$	$0.91 \pm 0.01$
60	$38.22 \pm 2.95$	$0.96 \pm < 0.01$	$0.91 \pm < 0.01$
Pt/C 20%	$23,65 \pm 0.25$	$1.01 \pm < 0.01$	$0.91 \pm 0.01$

### 6.1.8 Confronto dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato

Le curve SCV del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato sono riportate in Figura 6.9A. Entrambe le curve sono molto simili a quella del catalizzatore di riferimento. Il potenziale di mezz'onda è pari a 0.91 e 0.90 V rispettivamente per Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato (Tabella 6.9). Nonostante questa minima differenza nel valore del potenziale di mezz'onda, il catalizzatore con supporto carbonioso sottoposto a pirolisi prima del processo di ball milling mostra un'inferiore attività catalitica rispetto al catalizzatore con supporto carbonioso non pirolizzato (Figura 6.9B). Il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato risulta comunque molto attivo nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno, con un'attività di poco inferiore rispetto al catalizzatore Pt/C 20%. Per questo motivo, nelle prove successive verranno considerati entrambi i catalizzatori.



**Figura 6.9:** SCV in KOH 0.1 M saturata con O<sub>2</sub> (A) e confronto attività a 0.9 V (B) dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan sottoposto al processo di pirolisi.

**Tabella 6.9.** Confronto in termini di attività, potenziale di onset e di mezz'onda del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato.

Catalizzatore	Attività a 0.9 V [A/g]	$E_{on}$ [V vs RHE]	$E_{1/2}$ [V vs RHE]
Fe(II)Pc/Vulcan	$35.15 \pm 4.42$	$0.96 \pm < 0.01$	$0.91 \pm 0.01$
Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato	$22.71 \pm 10.76$	$0.96 \pm 0.01$	$0.90 \pm 0.01$
Pt/C 20%	$23,65 \pm 0.25$	$1.01 \pm < 0.01$	$0.91 \pm 0.01$

### 6.1.9 Voltammetria ciclica (CV)

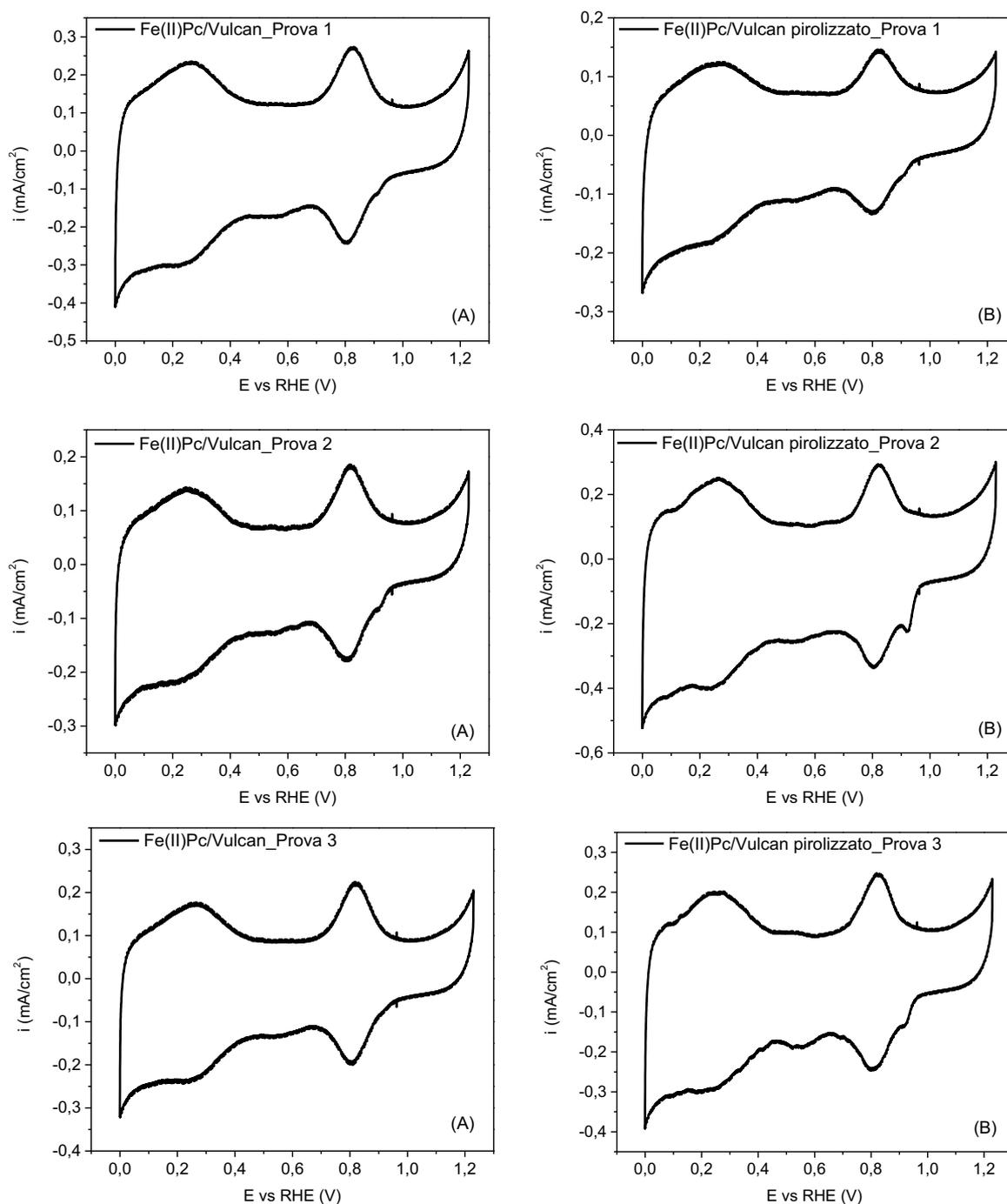
La soluzione elettrolitica è stata saturata con azoto e sono state eseguite tre prove di voltammetria ciclica per ogni velocità di scansione del potenziale. Si riportano in Figura 6.10 i voltammogrammi ottenuti con velocità di scansione pari a 10 mV/s dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato. Essi presentano una forma comune caratterizzata da due coppie di picchi che corrispondono a due diversi processi di ossidoriduzione. Sono stati ricavati, dalle curve CV ottenute sperimentalmente, i potenziali di picco anodico ( $E_{pa}$ ) e catodico ( $E_{pc}$ ). Il potenziale formale delle due coppie redox è stato calcolato tramite l'Equazione 6.1. I tre parametri, relativi alle due coppie redox di entrambi i catalizzatori, sono riassunti in Tabella 6.10.

$$E'_0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (6.1)$$

Il potenziale formale della prima coppia redox è pari a 0.815 e 0.810 V rispettivamente per i catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato; per la seconda coppia redox è stato trovato un potenziale formale pari a 0.245 e 0.250 V rispettivamente per i catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato. In letteratura è stato trovato che un potenziale di circa 0.80 V corrisponde al processo di ossidoriduzione della coppia redox  $Fe^{2+/3+}$ , ed il valore di circa 0.25 V è associato alla coppia redox  $Fe^{1+/2+}$ . [84]

**Tabella 6.10.** Parametri di potenziale di picco anodico, catodico e potenziale formale delle due coppie redox ottenuti dalle curve CV per i catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato.

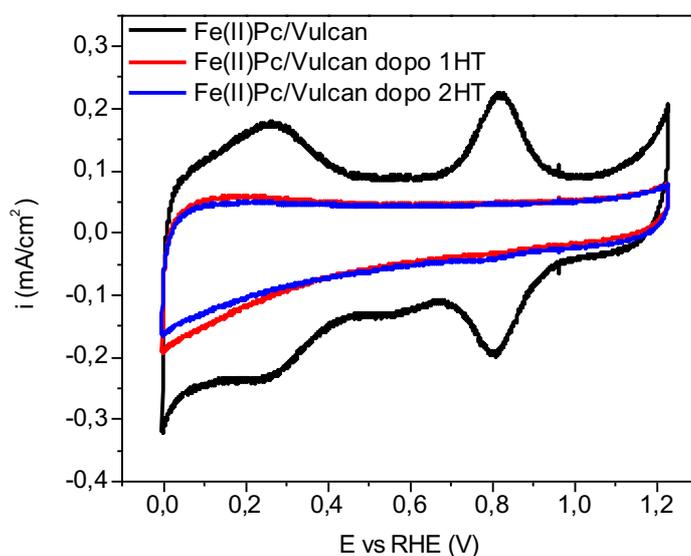
		Fe(II)Pc/Vulcan	Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato
R e d o x 1	$E_{pa}$ [V vs RHE]	$0.82 \pm < 0.01$	$0.82 \pm < 0.01$
	$E_{pc}$ [V vs RHE]	$0.81 \pm < 0.01$	$0.80 \pm < 0.01$
	$E'_0$ [V vs RHE]	$0.815 \pm 0.002$	$0.810 \pm 0.002$
R e d o x 2	$E_{pa}$ [V vs RHE]	$0.26 \pm < 0.01$	$0.26 \pm < 0.01$
	$E_{pc}$ [V vs RHE]	$0.23 \pm 0.01$	$0.24 \pm < 0.01$
	$E'_0$ [V vs RHE]	$0.245 \pm 0.005$	$0.250 \pm 0.002$



**Figura 6.10:** Tre prove di CV in KOH 0.1 M saturata con N<sub>2</sub> ad una velocità di scansione del potenziale di 10 mV/s dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan (A) e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato (B).

Inoltre, sono state svolte prove di voltammetria ciclica per il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan in seguito ai due processi di pirolisi. La Figura 6.11 mostra un confronto delle curve CV prima e dopo i trattamenti termici. Dopo le due pirolisi si osserva la mancanza dei picchi dovuti alle reazioni redox degli ioni ferro, presenti invece prima del trattamento termico. Si crede che i siti attivi di questi catalizzatori siano costituiti da ioni ferro ( $\text{Fe}^{2+/3+}$ ) coordinati ad azoto; la presenza degli ioni ferro è indispensabile per la formazione dei siti attivi. Per questo motivo, il

trattamento termico porta ad una diminuzione dell'attività catalitica, come precedentemente mostrato nel Paragrafo 6.1.6. [84], [85]



**Figura 6.11:** CV in KOH 0.1 M saturata con N<sub>2</sub> ad una velocità di scansione del potenziale di 10 mV/s del catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan prima e dopo i trattamenti termici.

#### 6.1.10 Analisi cinetiche

Le analisi elettrochimiche dei catalizzatori sintetizzati tramite ball milling sono riportate in Figura 6.12 per il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan ed in Figura 6.13 per il secondo catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato. Ogni catalizzatore è stato testato tre volte, i parametri ottenuti dalle curve sono stati precedentemente riportati in Tabella 6.9. Dalle curve ottenute tramite SCV (Figura 6.12A, Figura 6.13A), si sono ottenuti i grafici di Tafel (Figura 6.12B, Figura 6.13B) aventi il logaritmo della densità di corrente cinetica in ascissa ed il potenziale di elettrodo in ordinata. La densità di corrente cinetica è ottenuta tramite l'Equazione 5.4.

La legge di Tafel (Equazione 6.2) viene espressa nella seguente forma:

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{\alpha_c F} \log i_0 - \frac{2.303RT}{\alpha_c F} \log i \quad (6.2)$$

con E potenziale di elettrodo, E<sup>0</sup> potenziale termodinamico della reazione di riduzione dell'ossigeno (1.23 V vs RHE), R costante dei gas (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), T temperatura assoluta, F costante di Faraday (96487 C mol<sup>-1</sup>), α<sub>c</sub> coefficiente di trasferimento di carica catodico, i<sub>0</sub> densità di corrente di scambio, i densità di corrente misurata. [86] Il fine delle analisi svolte è la determinazione di parametri cinetici quali la pendenza di Tafel e la densità di corrente di scambio. È stato analizzato il range di potenziale 0.95-0.80 V vs RHE. Il passaggio di corrente faradica si registra superata la soglia del potenziale di onset (0.96 V per entrambi i catalizzatori), cioè quando inizia la reazione di riduzione. Inoltre si osserva, dalle curve SCV ottenute variando la velocità di rotazione del disco (Figura 6.14A-C), che la zona sotto controllo misto si estende fino ad un potenziale pari a 0.8 V. Per potenziali inferiori la corrente limite varia con la velocità di rotazione (secondo l'Equazione 5.2), lo stadio cineticamente controllante diviene il trasferimento di materia, regione nella quale la legge di Tafel non è più valida. [87]

Graficamente è possibile la determinazione della pendenza della retta di Tafel. Nota la pendenza, l'applicazione dell'Equazione 6.2 porta alla determinazione dei valori della densità

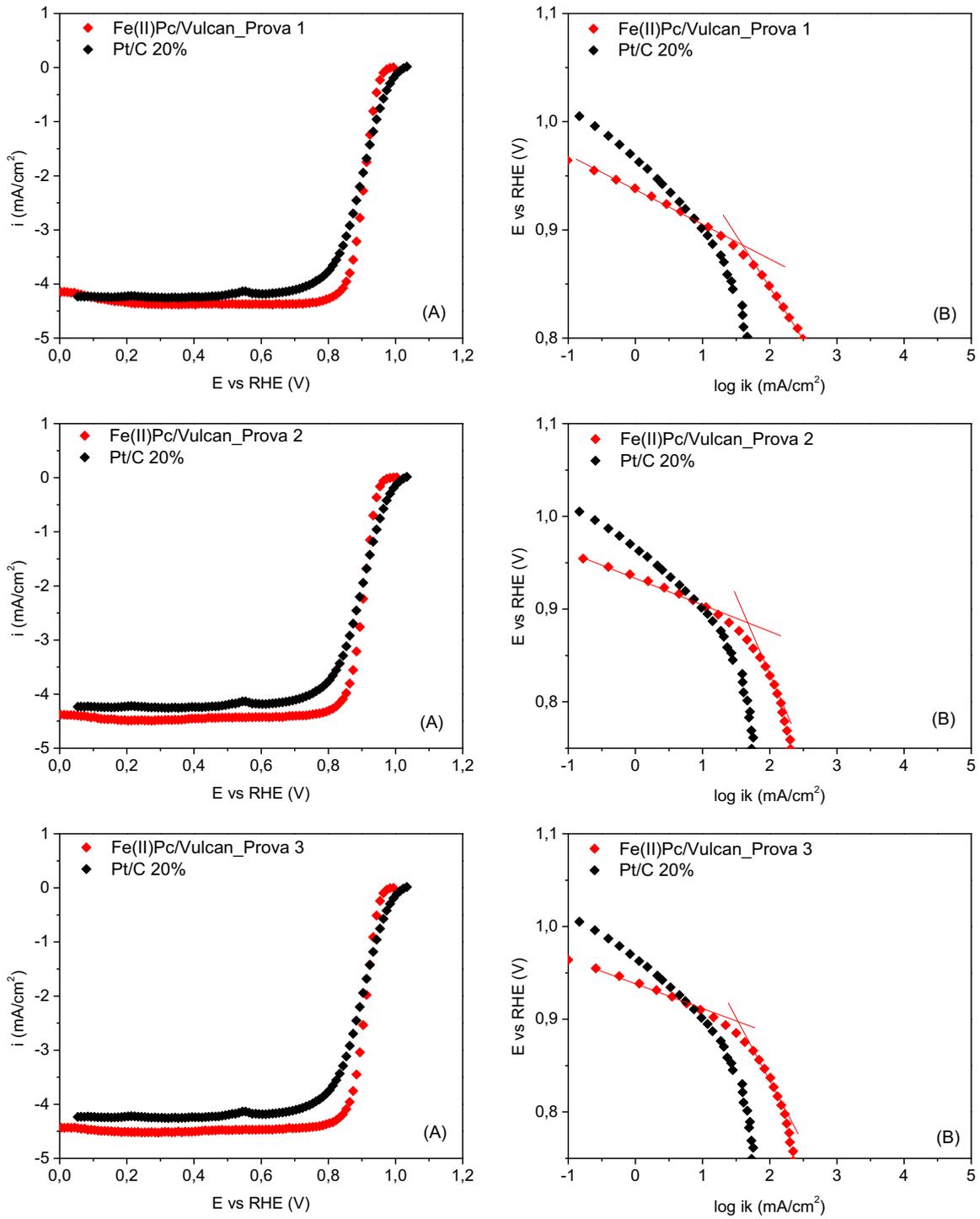
di corrente di scambio. I parametri cinetici ricavati dai grafici di Tafel dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato sono riportati in Tabella 6.11.

Si osservano, dai grafici di entrambi i catalizzatori, due diverse pendenze: la prima a bassi sovrapotenziali (tra 0.95 e 0.9 V) con valori di 35 ( $\pm 1$ ) e 41 ( $\pm 3$ ) mV dec<sup>-1</sup> rispettivamente per il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato; la seconda pendenza è ad alti valori di sovrapotenziale (tra 0.86 e 0.80 V) con valori di circa 108 ( $\pm 9$ ) e 129 ( $\pm 11$ ) mV dec<sup>-1</sup> rispettivamente per il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato. Il grafico di Tafel relativo al catalizzatore Pt/C 20% ha mostrato pendenze pari a 58 e 118 mV dec<sup>-1</sup> rispettivamente nella zona a bassi e alti sovrapotenziali; i valori trovati sono in accordo con i dati presenti in letteratura. Una pendenza della retta di Tafel, ad alti sovrapotenziali, pari a 120 mV dec<sup>-1</sup> è ottenuta quando lo stadio cineticamente determinante è la reazione del primo trasferimento elettronico all'ossigeno. A bassi sovrapotenziali, la pendenza è pari a 60 mV dec<sup>-1</sup>; la variazione di pendenza è associata ad un cambiamento del sistema di adsorbimento dell'ossigeno sulla superficie catalitica. Infatti, a bassi sovrapotenziali la superficie del platino è ricoperta da PtO e le interazioni tra particelle adsorbite non sono trascurabili (modello di adsorbimento di Langmuir); gli intermedi di reazione adsorbiti influenzano la velocità di reazione in quanto bloccano parzialmente i siti attivi catalitici. Ad alti sovrapotenziali la superficie catalitica è costituita da Pt puro ed il sistema di adsorbimento dell'ossigeno segue il modello di Temkin.. [61], [62], [88]–[90]

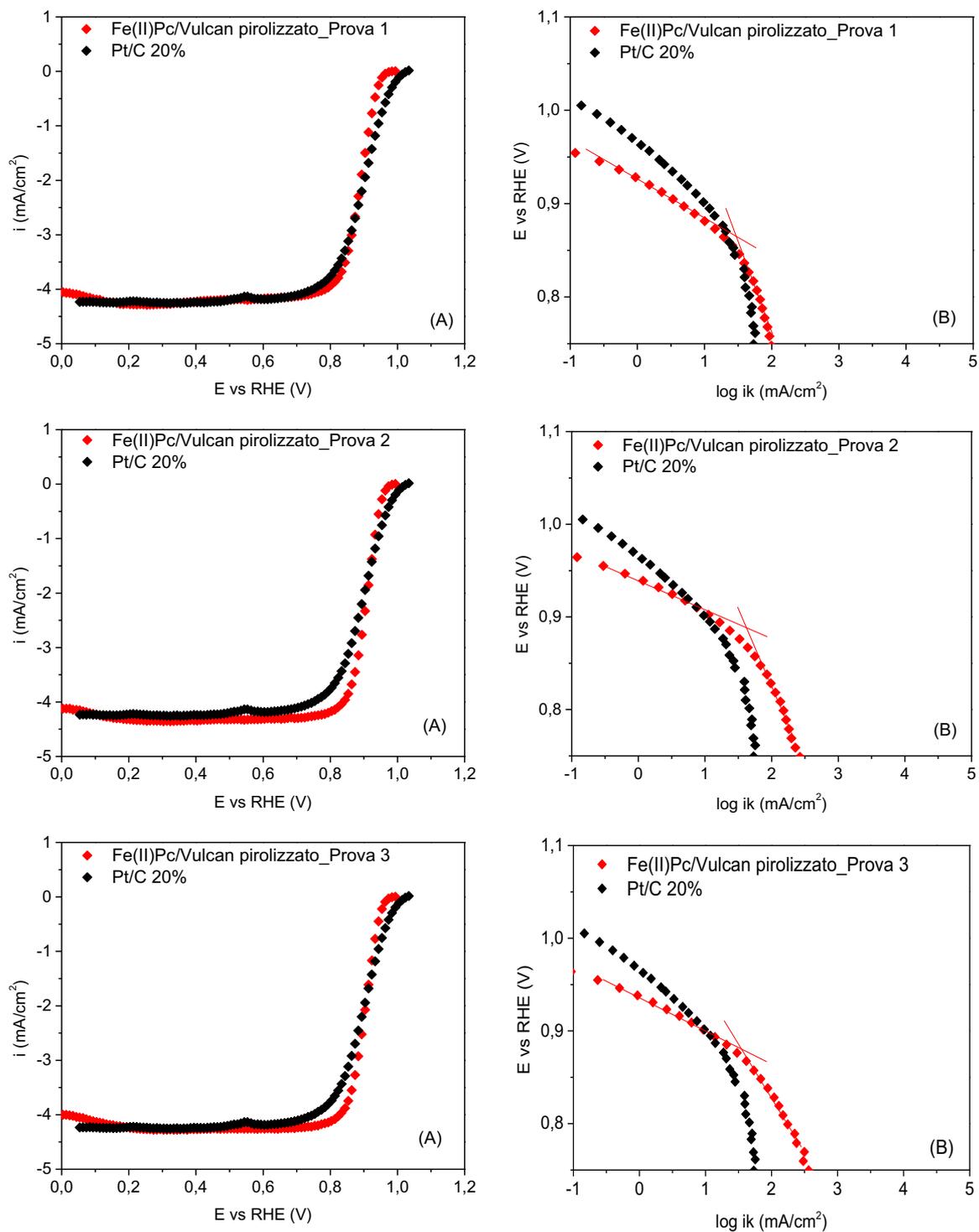
I valori delle pendenze ricavati graficamente a bassi sovrapotenziali, differiscono da quelli del catalizzatore Pt/C 20%; in letteratura è stato trovato che bassi valori della pendenza di Tafel sono tipici di materiali con supporto carbonioso ad elevata area superficiale. [80], [91]

**Tabella 6.11.** Parametri cinetici ottenuti dai grafici di Tafel dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato. I numeri 1 e 2 indicano le rette ottenute rispettivamente a bassi ed alti sovrapotenziali.

Catalizzatore	Pendenza 1 Tafel [mV/dec]	I <sub>0</sub> 1 [mA/cm <sup>2</sup> ]	Pendenza 2 Tafel [mV/dec]	I <sub>0</sub> 2 [mA/cm <sup>2</sup> ]
Fe(II)Pc/Vulcan	35 $\pm$ 1	(5.0 $\pm$ 1.8) $\cdot$ 10 <sup>-9</sup>	108 $\pm$ 9	(2.6 $\pm$ 1.1) $\cdot$ 10 <sup>-2</sup>
Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato	41 $\pm$ 3	(8.6 $\pm$ 6.6) $\cdot$ 10 <sup>-8</sup>	129 $\pm$ 11	(6.0 $\pm$ 2.8) $\cdot$ 10 <sup>-2</sup>
Pt/C 20%	58 $\pm$ 2	(2.3 $\pm$ 0.9) $\cdot$ 10 <sup>-5</sup>	118 $\pm$ 2	(1.7 $\pm$ 0.3) $\cdot$ 10 <sup>-2</sup>



**Figura 6.12:** Catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan dopo sintesi in ball milling: SCV in KOH 0.1 M saturata con O<sub>2</sub> delle tre prove effettuate (A) e relativi grafici di Tafel (B).



**Figura 6.13:** Catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato dopo sintesi in ball milling: SCV in KOH 0.1 M saturata con O<sub>2</sub> delle tre prove effettuate (A) e relativi grafici di Tafel (B).

### 6.1.11 Analisi di Koutecky-Levich

L'analisi di Koutecky-Levich (K-L) è utile per ricavare il numero di elettroni scambiati durante la reazione di riduzione dell'ossigeno. Sperimentalmente si sono ottenute le curve di polarizzazione, dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato, al variare della velocità angolare di rotazione del disco (Figura 6.14A-C). In accordo con la teoria di Levich (Equazione 5.2), si ha un incremento della corrente limite di trasporto di massa aumentando la velocità angolare.

I grafici di K-L sono stati ricavati ponendo in ascissa  $I_l^{-1}$  e in ordinata  $\omega^{-1/2}$  (Figura 6.14B-D); si sono ottenute delle rette con pendenza data dall'Equazione 6.3. Secondo la teoria di K-L, il numero degli elettroni deve essere calcolato nella zona della curva di polarizzazione controllata dal trasporto di massa; per questo motivo sono state ricavate le varie rette ai valori di potenziale 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 e 0.7 V vs RHE. [84], [86] Le rette sono parallele; le pendenze medie, ricavate graficamente, sono pari a 52.9 ( $\pm 0.6$ ) e 57.5 ( $\pm 1.1$ ) mA/rpm<sup>1/2</sup> rispettivamente per i catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato (Tabella 6.10). Questi dati sono in accordo con il valore teorico pari a 56.5 mA/rpm<sup>1/2</sup>, calcolato tramite l'Equazione 6.3.

$$B = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D_0^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_0^* \quad (6.3)$$

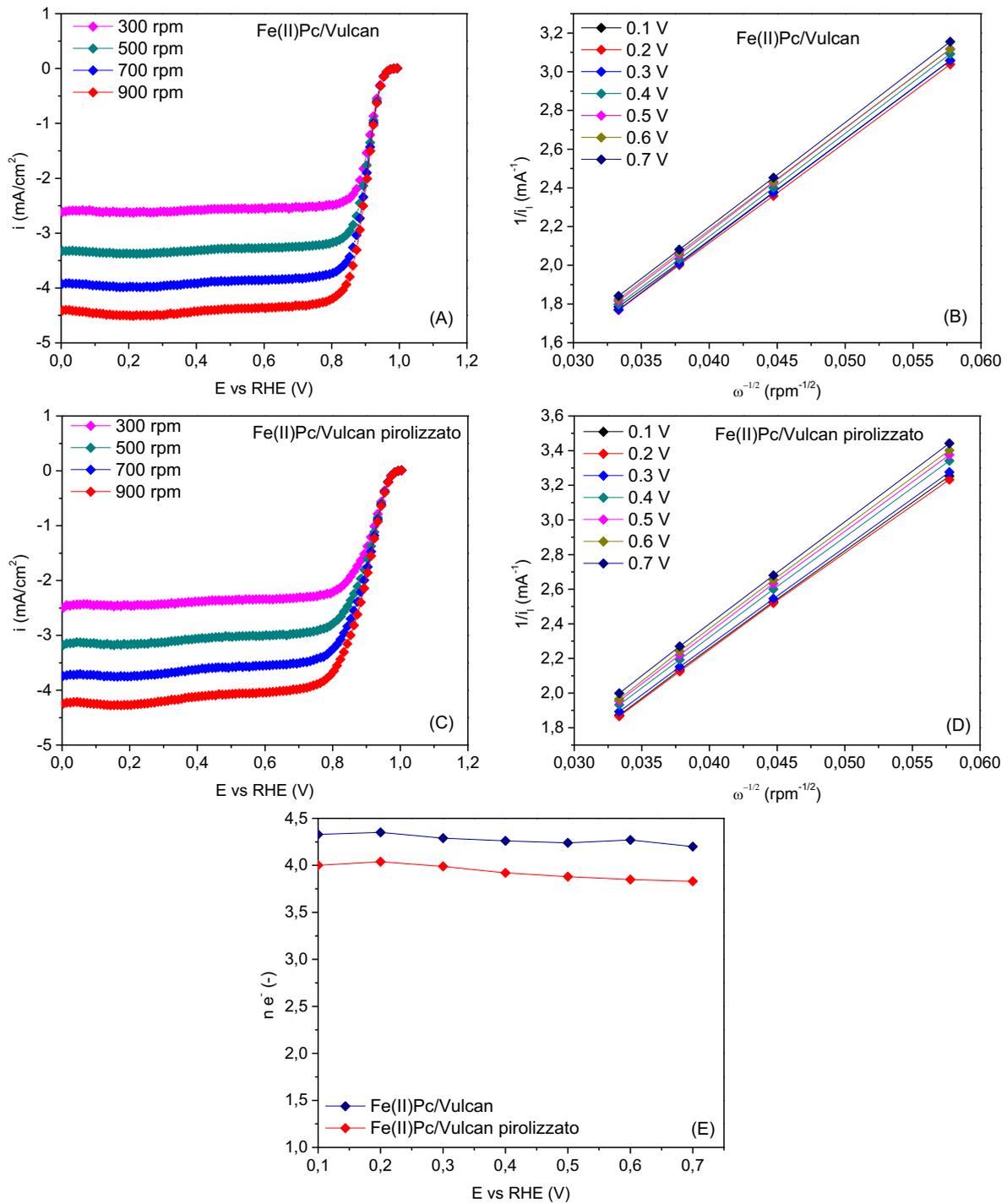
E' stato considerato che la reazione di riduzione dell'ossigeno proceda con il trasferimento di 4 elettroni in una soluzione KOH 0.1 M (il significato ed i valori dei vari parametri utilizzati sono stati già esposti nel paragrafo 5.1.1). [92] Si è preso in considerazione un valore teorico di n pari a 4 in quanto è preferibile che l'ossigeno sia ridotto direttamente ad OH<sup>-</sup>, evitando la formazione di intermedi.

Il numero di elettroni coinvolti nella reazione è stato calcolato tramite l'Equazione 6.3, sostituendo a B il valore delle pendenze delle rette sperimentali. Essi risultano essere molto prossimi a 4 per tutti i valori di potenziale considerati (Figura 6.14E); i valori medi sono pari a 4.28 e 3.93 rispettivamente per i catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato (Tabella 6.12). E' da sottolineare che la teoria K-L è valida per catalizzatori a base di metalli nobili; nonostante ciò è ampiamente utilizzata in letteratura per lo studio del numero di elettroni coinvolti nel caso di reazioni catalizzate da metalli non nobili. Il fatto di aver trovato un numero di elettroni superiore a 4 (per il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan), è molto probabilmente imputabile alla non perfetta validità della teoria.

L'analisi di K-L è stata effettuata sul catalizzatore commerciale Pt/C 20% utilizzato come riferimento, il numero medio di elettroni ottenuto è pari a 3.99.

**Tabella 6.12.** Pendenza Levich (B) e numero elettroni (n) estrapolati dall'analisi di Koutecky-Levich. 1 e 2 si riferiscono rispettivamente al catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato.

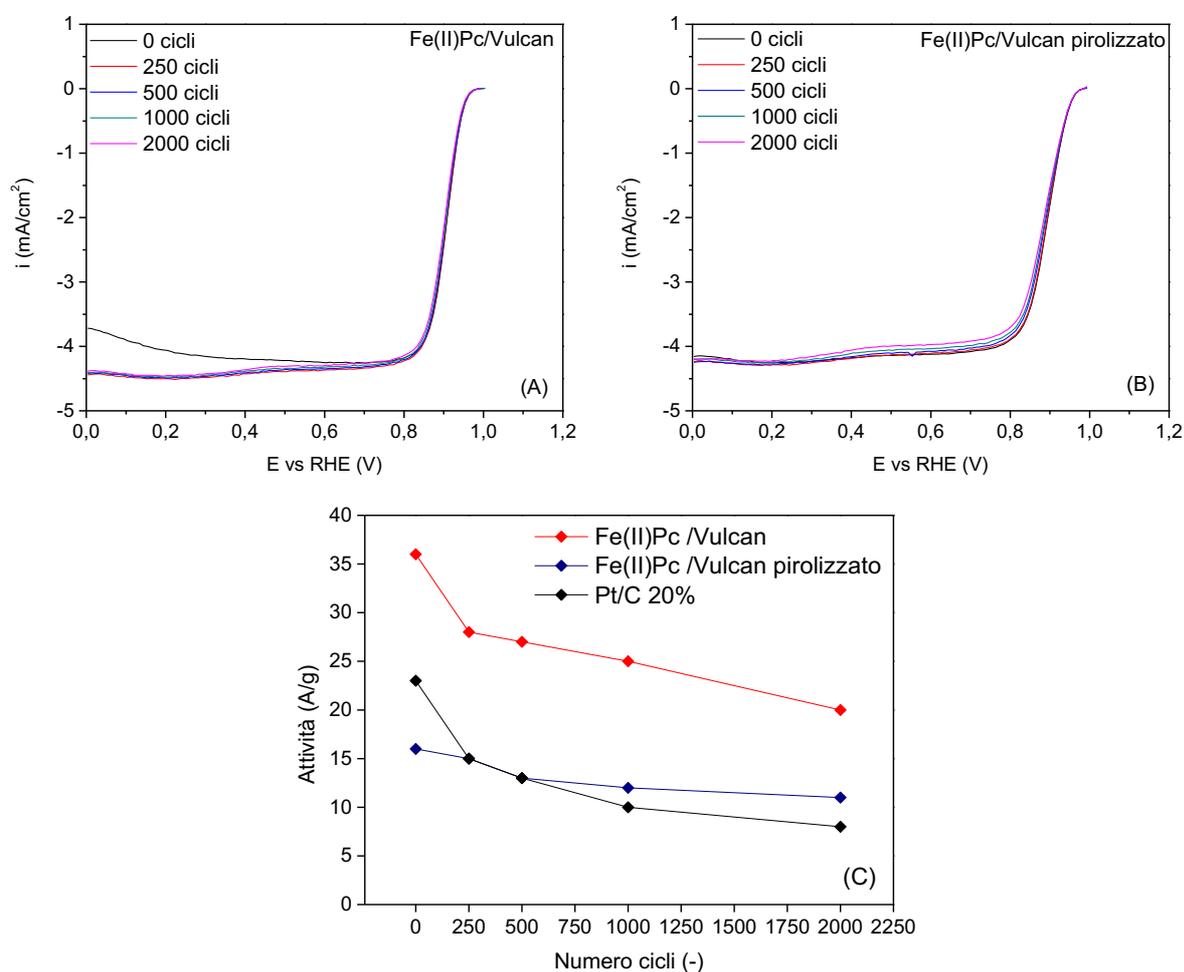
		0.1 V	0.2 V	0.3 V	0.4 V	0.5 V	0.6 V	0.7 V
1	<b>B [mA/rpm<sup>1/2</sup>]</b>	52.2	52.0	52.7	53.1	53.3	52.9	53.8
	<b>n [-]</b>	4.33	4.35	4.29	4.26	4.24	4.27	4.20
2	<b>B [mA/rpm<sup>1/2</sup>]</b>	56.5	55.9	56.6	57.7	58.2	58.7	59.1
	<b>n [-]</b>	4.00	4.04	3.99	3.92	3.88	3.85	3.83



**Figura 6.14:** SCV dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan (A) e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato (B) in KOH 0.1 M saturata con O<sub>2</sub> a differenti velocità di rotazione del disco. Grafici di Koutecky-Levich dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan (C) e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato (D) a differenti potenziali. Numero di elettroni trasferiti (E).

### 6.1.12 Test di durabilità

I risultati relativi ai test di durabilità dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato sono riportati in Figura 6.15A-B. Le variazioni dell'attività calcolata a 0.9 V e degli altri parametri ORR in funzione del numero di cicli sono riportati in Figura 6.15C e nelle Tabelle 6.13-14. Il catalizzatore di riferimento Pt/C 20% diminuisce la sua attività del 65% dopo 2000 cicli; il potenziale di mezz'onda diminuisce di 10 mV dopo soli 250 cicli, 20 mV dopo 1000 cicli e 30 mV dopo 2000 cicli. Il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan diminuisce la sua attività del 43% dopo 2000 cicli; il potenziale di mezz'onda ha un decremento di 10 mV dopo 500 cicli e rimane costante a 0.90 V fino ai 2000 cicli. Il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato subisce una diminuzione dell'attività del solo 33% dopo 2000 cicli; il potenziale di mezz'onda ha un decremento di 10 mV dopo 1000 cicli, assestando il suo valore a 0.88 V fino ai 2000 cicli (Tabella 6.12). I catalizzatori sintetizzati hanno una migliore durabilità rispetto al catalizzatore commerciale.



**Figura 6.15:** SCV dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan (A) e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato (B) in KOH 0.1 M saturata con O<sub>2</sub> dopo diversi cicli di potenziale tra 1.0 e 0.6 V vs RHE. Variazione dell'attività a 0.9 V in funzione del numero di cicli (C).

**Tabella 6.13.** Test di durabilità del catalizzatore Pt/C 20%.

Risultati in termini di attività, potenziale di onset e di mezz'onda in funzione del numero di cicli.

Numero cicli [-]	Attività a 0.9 V [A/g]	$E_{on}$ [V vs RHE]	$E_{1/2}$ [V vs RHE]
0	23.4	1.01	0.90
250	15.1	1.00	0.89
500	13.2	1.00	0.89
1000	10.3	0.99	0.88
2000	8.23	0.98	0.87

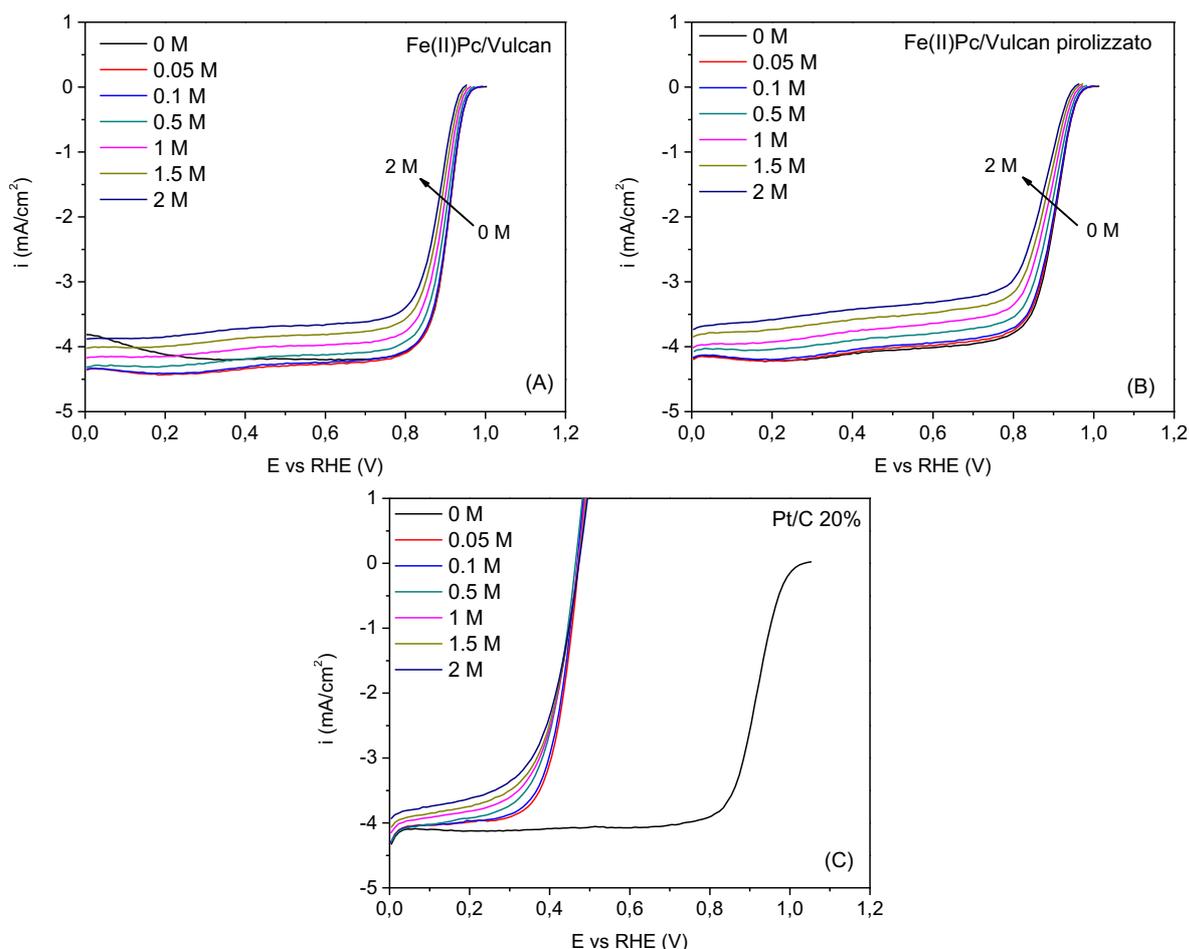
**Tabella 6.14.** Test di durabilità dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato.

Risultati in termini di attività, potenziale di onset e di mezz'onda in funzione del numero di cicli.

Numero cicli [-]	Fe(II)Pc/Vulcan			Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato		
	Attività a 0.9 V [A/g]	$E_{on}$ [V vs RHE]	$E_{1/2}$ [V vs RHE]	Attività a 0.9 V [A/g]	$E_{on}$ [V vs RHE]	$E_{1/2}$ [V vs RHE]
0	35.66	0.96	0.91	15.86	0.96	0.89
250	27.73	0.96	0.91	14.62	0.96	0.89
500	26.56	0.96	0.90	13.22	0.96	0.89
1000	24.60	0.96	0.90	12.44	0.96	0.88
2000	20.40	0.96	0.90	10.67	0.96	0.88

### 6.1.13 Test di tolleranza all'etanolo

I risultati relativi ai test di tolleranza in presenza di etanolo dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato sono riportati in Figura 6.16A-B. La forma delle curve di polarizzazione rimane invariata; all'aumentare della concentrazione di etanolo esse traslano verso bassi potenziali con diminuzione dell'attività. Inoltre, in presenza di elevate concentrazioni di etanolo, la corrente limite di diffusione decresce a causa della diminuzione della concentrazione di ossigeno (Equazione di Levich). [37] La Tabella 6.15 evidenzia la diminuzione dell'attività catalitica all'aumentare della concentrazione di etanolo. I potenziali di mezz'onda di entrambi i catalizzatori subiscono un decremento di 20 mV passando dall'assenza di etanolo ad una concentrazione 2M. E' da evidenziare che una concentrazione di etanolo così alta al catodo è praticamente impossibile da raggiungere se all'anodo viene alimentata una soluzione 2M di etanolo (concentrazione utilizzata nel successivo test in cella). Date le piccole variazioni del potenziale di mezz'onda, è possibile affermare che entrambi i catalizzatori siano altamente tolleranti alla presenza di etanolo. Per avere un confronto, è stato testato anche il catalizzatore Pt/C 20% (Figura 6.16C). Il catalizzatore commerciale, già a partire da concentrazioni di etanolo molto piccole (0.05 M), mostra curve con forme differenti. L'elevata diminuzione dell'attività catalitica e la differente forma rispetto ad una tipica curva di polarizzazione, non hanno permesso il calcolo dei valori di attività.



**Figura 6.16:** SCV dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan (A), Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato (B) e Pt/C 20% (C) in KOH 0.1 M saturata con O<sub>2</sub> a differenti concentrazioni di etanolo.

**Tabella 6.15.** Tolleranza in etanolo dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato. Risultati in termini di attività, potenziale di onset e di mezz'onda a diverse concentrazioni di etanolo.

Concentrazione molare EtOH [mol/l]	Fe(II)Pc/Vulcan			Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato		
	Attività a 0.9 V [A/g]	E <sub>on</sub> [V vs RHE]	E <sub>1/2</sub> [V vs RHE]	Attività a 0.9 V [A/g]	E <sub>on</sub> [V vs RHE]	E <sub>1/2</sub> [V vs RHE]
0	31.76	0.96	0.91	19.55	0.97	0.91
0.05	28.62	0.96	0.91	17.31	0.97	0.91
0.10	26.68	0.96	0.91	16.47	0.96	0.91
0.50	18.55	0.95	0.90	11.85	0.96	0.91
1.0	13.50	0.95	0.89	8.44	0.95	0.90
1.5	9.78	0.94	0.89	6.56	0.95	0.90
2.0	6.95	0.94	0.89	4.86	0.94	0.89

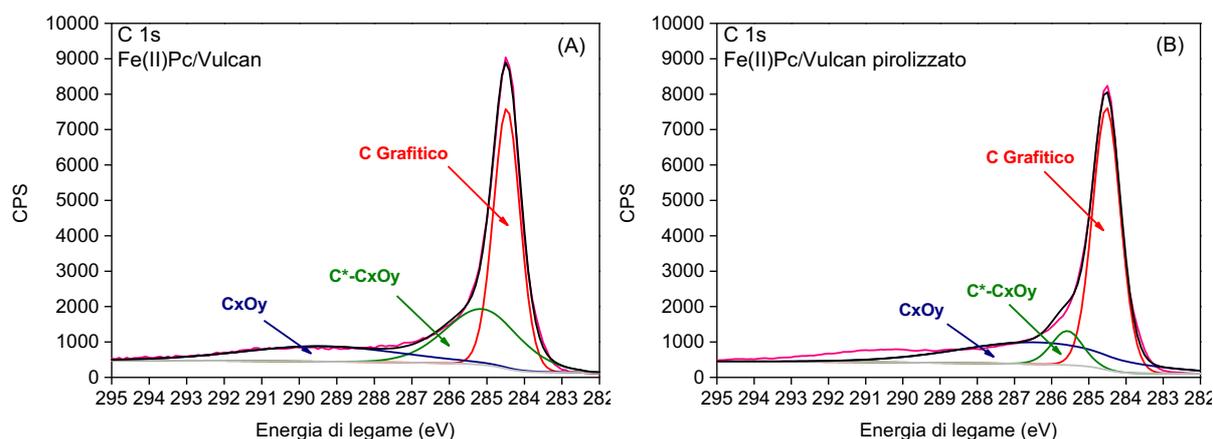
## 6.2 Caratterizzazione chimico-fisica

### 6.2.1 Analisi XPS

L'analisi XPS è stata condotta sui catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato con rapporto in peso Vulcan/Fe(II)Pc pari a 5. La Tabella 6.16 mostra la composizione chimica superficiale dei catalizzatori. Il componente presente in maggior quantità è il carbonio, conseguenza dell'elevato rapporto in peso carbonio/ftalocianina utilizzato per la sintesi di entrambi i catalizzatori. L'ossigeno, riscontrato in quantità trascurabili, è dovuto agli ossidi formati. E' stata ritrovata una piccola percentuale di zolfo; esso non è stato utilizzato durante la sintesi, è probabile che la sua presenza sia dovuta ad una contaminazione esterna. Al contrario, ci si aspettava la presenza di ferro e azoto sulla superficie dei catalizzatori. Per questi motivi, l'analisi non è ritenuta attendibile. Per completezza, si riportano gli spettri C 1s dei due catalizzatori in Figura 6.17A-B. Sono state analizzate le posizioni, in termini di energia di legame, dei picchi fotoelettronici; queste sono state confrontate con i valori tabulati riferiti al carbonio. La Tabella 6.17 evidenzia la natura dei legami del carbonio: carbonio grafittico, carbonio coordinato ad ossidi di carbonio ( $C^*-C_xO_y$ ) e ossidi di carbonio  $C_xO_y$  ( $C=O$ ,  $C-O$ ,  $C-O-C$ ). Non è stata riscontrata la presenza né di carburi né di carbonati.

**Tabella 6.16.** Composizione chimica superficiale dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato.

Catalizzatore	C [%]	O [%]	S [%]	Totale [%]
Fe(II)Pc/Vulcan	96.8	2.9	0.2	99.9
Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato	96.7	3.0	0.3	100



**Figura 6.17:** Deconvoluzione dei picchi C 1s dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan (A) e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato (B).

**Tabella 6.17.** Dati estrapolati dalla deconvoluzione dei picchi C 1s. 1 e 2 si riferiscono rispettivamente al catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato.

		C Grafittico	C* -C <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	C <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
1	Energia di legame [eV]	284.5	285.1	289.4
	Quantità relativa [%]	51.46	30.50	18.04
2	Energia di legame [eV]	284.5	285.6	286.4
	Quantità relativa [%]	62.07	8.97	28.97

### 6.2.2 Analisi ICP-MS

L'analisi ICP-MS è stata utilizzata per determinare il contenuto di ferro all'interno dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato. I risultati dell'analisi sono mostrati in Tabella 6.18. A differenza dell'analisi XPS, è stata riscontrata la presenza di ferro all'interno dei catalizzatori. Il contenuto iniziale di ferro all'interno della ftalocianina è pari all'1.64%; dopo il ball milling la percentuale trovata è nettamente inferiore in entrambi i catalizzatori. Questa piccola percentuale di ferro è molto probabilmente dovuta all'alta dispersione della ftalocianina sul supporto carbonioso. [60]

**Tabella 6.18.** Contenuto di ferro all'interno dei catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato.

Catalizzatore	Fe [%]
Vulcan/Fe(II)Pc	0.40 ± 0.09
Vulcan pirolizzato/Fe(II)Pc	0.44 ± 0.08

### 6.3 Test in cella alcalina ad etanolo diretto

Dopo aver testato i catalizzatori tramite RDE, si è passati ad un'applicazione pratica. Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato sono stati utilizzati come catalizzatori catodici in una singola cella alcalina ad etanolo diretto.

Le prestazioni della cella sono state indagate tramite le curve di polarizzazione. Queste sono state ottenute applicando al sistema un potenziale che varia linearmente nel tempo dal valore di circuito aperto (OCV) fino a 0 V vs RHE. La massima densità di potenza ottenibile è stata ricavata tracciando la curva di densità di potenza. Questo grafico è stato ottenuto ponendo in ascissa la densità di corrente ed in ordinata la densità di potenza ricavata tramite l'Equazione 6.4:

$$P = V \cdot i \quad (6.4)$$

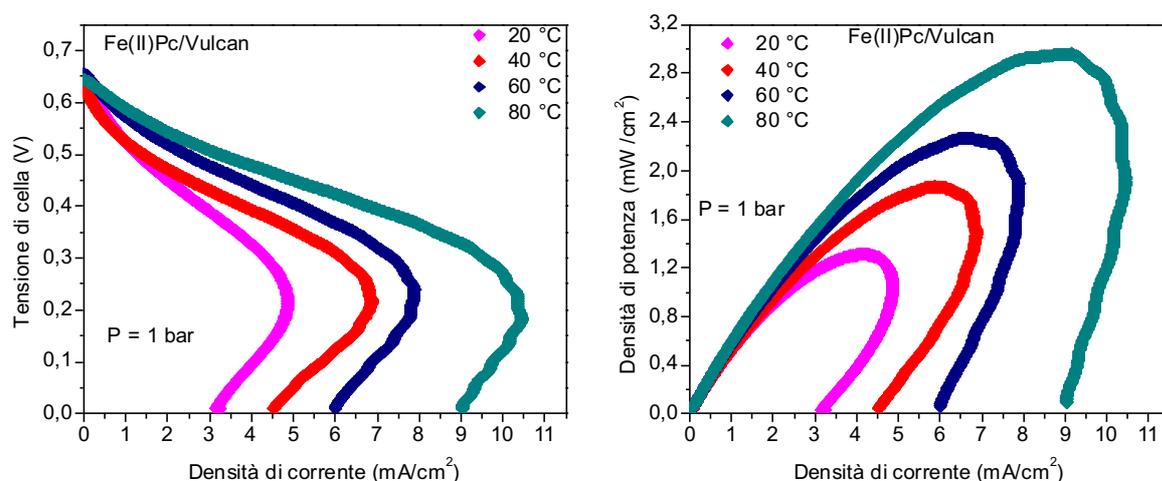
con P densità di potenza, V tensione di cella ed i densità di corrente.

E' da sottolineare che il valore di OCV aumenta rapidamente nel momento in cui vengono variate le condizioni operative, per poi diminuire subito dopo. Si è reso perciò indispensabile

un tempo di attesa pari a 45 minuti prima di registrare le curve di polarizzazione in modo tale da far stabilizzare il valore di OCV.

### 6.3.1 Influenza della temperatura e del carico catalitico

Il primo parametro operativo che si è fatto variare è la temperatura della cella. Il catalizzatore testato è Fe(II)Pc/Vulcan. In Figura 6.18 sono state riportate le curve di polarizzazione e le curve di densità di potenza considerando un intervallo di temperatura compreso tra 20 e 80°C. L'aumento di temperatura migliora le prestazioni della cella, la densità di corrente massima aumenta da 4.9 a 10.5 mA cm<sup>-2</sup> passando da 20 ad 80°C (Tabella 6.19). In accordo con la teoria, la densità di corrente aumenta con la temperatura. Un incremento della densità di corrente corrisponde ad un aumento della velocità della cinetica chimica, ovvero una diminuzione della sovratensione di attivazione. Inoltre, anche la conduttività anionica della membrana aumenta con la temperatura, ciò si traduce in una diminuzione della resistenza elettrica. [24], [93] La diminuzione della sovratensione ohmica ad alte temperature si può osservare dal tratto intermedio della curva di polarizzazione; infatti una pendenza minore del tratto lineare indica una minore resistenza della cella. Alla temperatura di 80°C viene raggiunto il massimo valore del picco di densità di potenza pari a 3.0 mW cm<sup>-2</sup>. Nonostante il miglioramento delle prestazioni dovuto all'innalzamento della temperatura, questo parametro non è stato aumentato ulteriormente poiché a più elevate temperature si avrebbe l'evaporazione dell'acqua con conseguente disidratazione della membrana. [94]

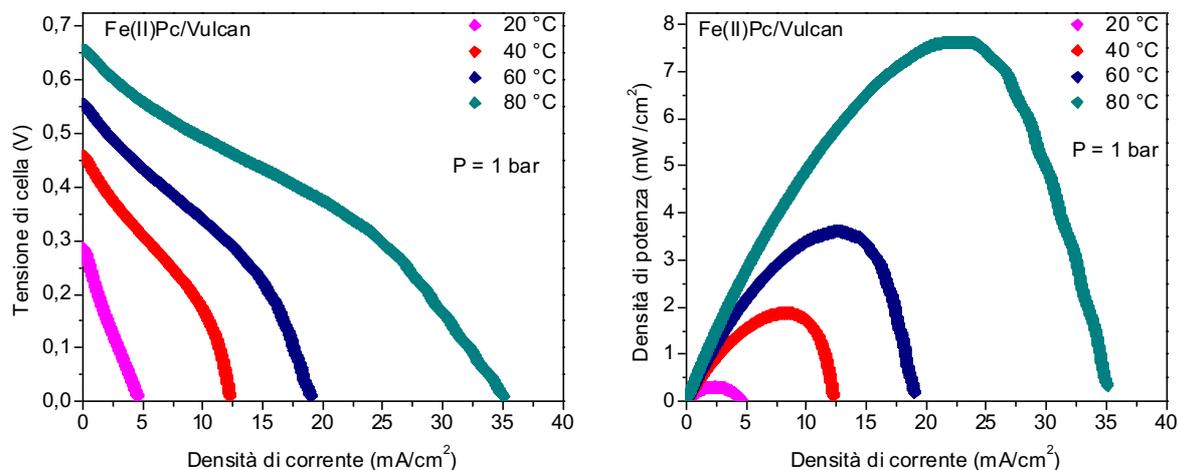


**Figura 6.18:** Influenza temperatura: curva di polarizzazione e curva di densità di potenza. Catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan con carico pari a 1.28 mg cm<sup>-2</sup>, 40%Pt20%Ru/C carico pari a 0.45 mg cm<sup>-2</sup>, pressione 1 bar.

**Tabella 6.19.** Influenza temperatura: parametri ottenuti dalle curve di polarizzazione e di densità di potenza (Figura 6.18). Catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan con carico pari a  $1.28 \text{ mg cm}^{-2}$ , 40%Pt20%Ru/C carico pari a  $0.45 \text{ mg cm}^{-2}$ , pressione 1 bar.

Temperatura [°C]	$E_{oc}$ [V]	$i_{max}$ [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]	$P_{max}$ [ $\text{mW cm}^{-2}$ ]
20	0.65	4.9	1.3
40	0.63	6.9	1.9
60	0.65	7.9	2.3
80	0.64	10.5	3.0

Una seconda cella è stata assemblata variando il carico del catalizzatore, sia anodico che catodico, depositato sul GDL (circa il doppio rispetto alla prova precedente). Le varie prove sono state effettuate variando la temperatura. I risultati in termini di curve di polarizzazione e densità di potenza sono riportati in Figura 6.19. Le prestazioni della cella migliorano aumentando il carico di catalizzatore. Un aumento del carico catalitico si traduce in un aumento dei siti attivi disponibili per la reazione, comportando un aumento della velocità di reazione. Il carico catalitico non è stato aumentato ulteriormente poiché uno spessore più elevato dello strato catalitico porterebbe ad una limitazione del trasferimento di massa. [95] Alla temperatura di  $80^\circ\text{C}$  la massima densità di potenza è pari a  $7.6 \text{ mW cm}^{-2}$ , la massima densità di corrente è pari a  $35.1 \text{ mA cm}^{-2}$  (Tabella 6.20).



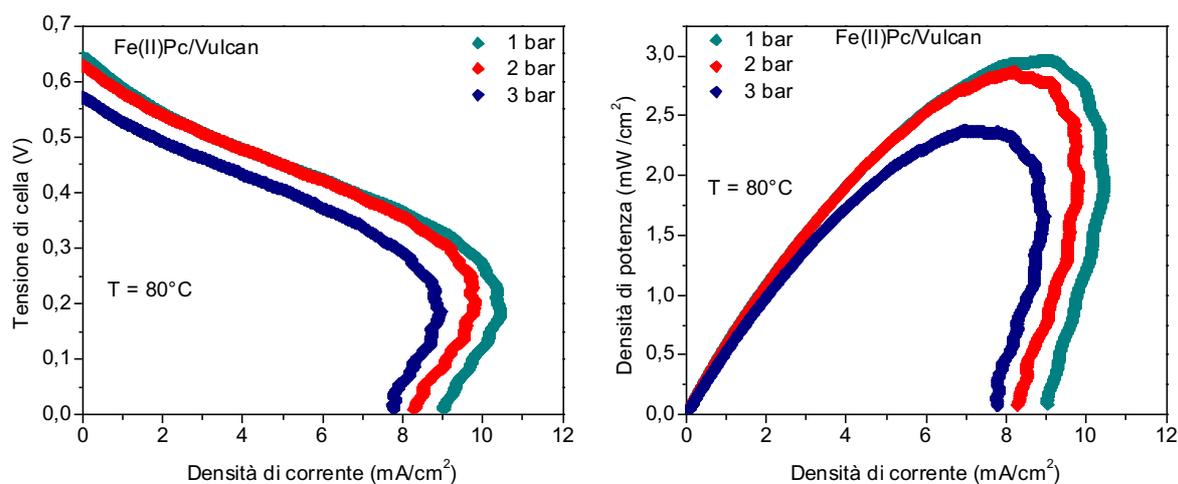
**Figura 6.19:** Curva di polarizzazione e curva di densità di potenza del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan, carico pari a  $2.88 \text{ mg cm}^{-2}$ , 40%Pt20%Ru/C carico pari a  $1.02 \text{ mg cm}^{-2}$ , pressione 1 bar.

**Tabella 6.20.** Parametri ottenuti dalle curve di polarizzazione e di densità di potenza (Figura 6.19). Catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan, carico pari a  $2.88 \text{ mg cm}^{-2}$ , 40%Pt20%Ru/C carico pari a  $1.02 \text{ mg cm}^{-2}$ , pressione 1 bar.

Temperatura [°C]	$E_{OC}$ [V]	$i_{max}$ [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]	$P_{max}$ [ $\text{mW cm}^{-2}$ ]
20	0.29	4.6	0.3
40	0.46	12.3	1.9
60	0.55	19.0	3.6
80	0.66	35.1	7.6

### 6.3.2 Influenza della pressione lato catodo

Un secondo parametro che influisce sulle prestazioni di una cella a combustibile è la contropressione imposta al lato catodo. Le curve di polarizzazione e di densità di potenza del catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan, sono riportate in Figura 6.20. La contropressione sembra non influire sulle resistenze della cella, le curve di polarizzazione nel tratto lineare della regione ohmica sono parallele. Anche la massima densità di corrente non subisce variazioni all'aumentare della contropressione, i valori di  $i_{max}$  (Tabella 6.21) sono molto simili tra loro. Le prestazioni della cella diminuiscono all'aumentare della contropressione. Questo è in disaccordo con i dati presenti in letteratura. [96]



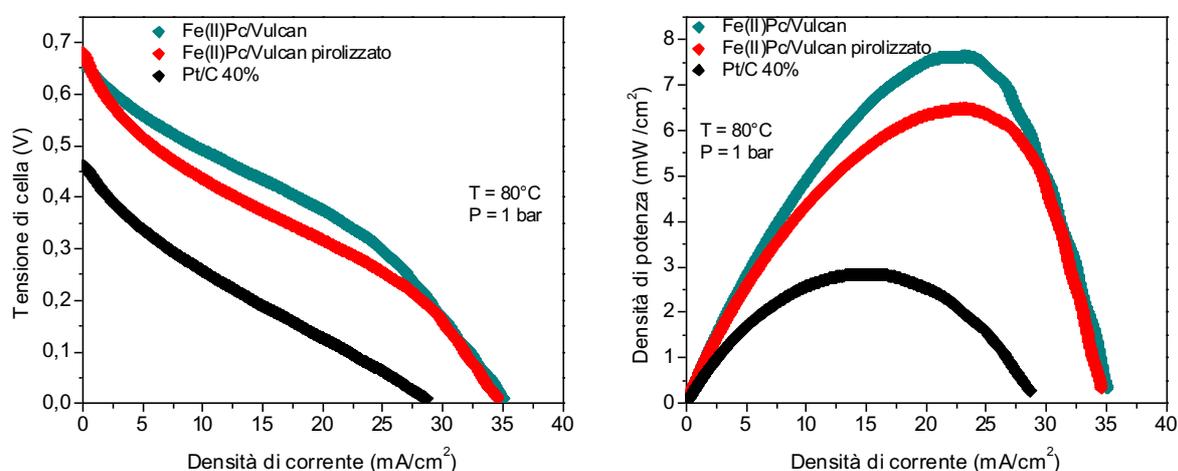
**Figura 6.20:** Influenza pressione: curva di polarizzazione e curva di densità di potenza. Catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan con carico pari a  $1.28 \text{ mg cm}^{-2}$ , temperatura  $80^\circ\text{C}$ .

**Tabella 6.21.** Influenza pressione: parametri ottenuti dalle curve di polarizzazione e di densità di potenza (Figura 6.20). Catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan con carico  $1.28 \text{ mg cm}^{-2}$ , temperatura  $80^\circ\text{C}$ .

Pressione [bar]	$E_{OC}$ [V]	$i_{max}$ [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]	$P_{max}$ [ $\text{mW cm}^{-2}$ ]
1	0.64	10.5	3.0
2	0.63	9.8	2.9
3	0.57	9.0	2.4

### 6.3.3 Influenza del catalizzatore

Sono state assemblate tre diverse celle variando il tipo di catalizzatore catodico. Nelle prime due prove sono stati testati i catalizzatori che hanno mostrato un'alta attività catalitica nel test effettuato in RDE. La terza prova è stata effettuata utilizzando il catalizzatore commerciale Pt/C 40%. La temperatura e la pressione lato catodo sono state mantenute costanti rispettivamente ad 80°C ed 1 bar. I risultati sono mostrati in Figura 6.21 ed in Tabella 6.22. Le curve di polarizzazione di Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato sono molto simili tra loro, così come sono molto simili i parametri di  $E_{oc}$ ,  $i_{max}$  e  $P_{max}$ . Un discorso a parte deve essere fatto per il catalizzatore a base di platino. Le prestazioni ottenute non hanno trovato riscontro in letteratura: una potenza massima di circa 90 mW cm<sup>-2</sup> è stata raggiunta per lo stesso tipo di catalizzatore. [62] Probabilmente questa netta differenza è da imputare al non perfetto funzionamento del dispositivo utilizzato per effettuare l'analisi.



**Figura 6.21:** Influenza catalizzatore: curva di polarizzazione e curva di densità di potenza. Temperatura 80°C, pressione 1 bar.

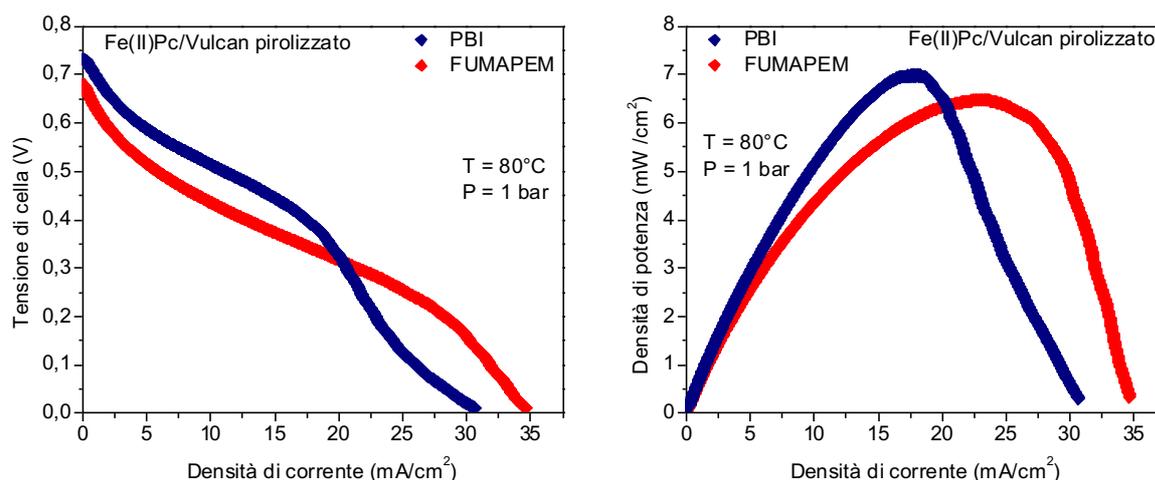
**Tabella 6.22.** Influenza catalizzatore: parametri ottenuti dalle curve di polarizzazione e di densità di potenza (Figura 6.21). Temperatura 80°C, pressione 1 bar.

Catalizzatore	$E_{oc}$ [V]	$i_{max}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$P_{max}$ [mW cm <sup>-2</sup> ]
Fe(II)Pc/Vulcan	0.66	35.1	7.6
Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato	0.68	34.6	6.5
Pt/C 40%	0.46	28.7	2.8

### 6.3.4 Influenza della membrana

Sono state svolte due diverse prove utilizzando il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato al catodo della cella. Le due prove differiscono per il tipo di membrana utilizzato. Si tratta di due membrane commerciali: Fumapem FAA-3-50 (spessore 45-50 μm) e Dapazol M40 (PBI)

(spessore 40  $\mu\text{m}$ ). La temperatura e la pressione lato catodo sono state mantenute rispettivamente ad 80°C ed 1 bar in entrambe le prove. I risultati relativi alle due prove sono mostrati in Figura 6.22. Le due curve di polarizzazione risultano molto simili nelle zone a basse ed intermedie correnti. Nella zona finale delle curve si nota un peggioramento delle prestazioni della membrana PBI in quanto si ha un'elevata sovratensione di concentrazione. Infatti, nonostante la membrana PBI raggiunga una potenza massima leggermente superiore (7.0  $\text{mW cm}^{-2}$ ) rispetto alla membrana FUMAPEM (6.5  $\text{mW cm}^{-2}$ ), la densità di corrente massima della PBI è inferiore (Tabella 6.23). La scelta dell'una o dell'altra membrana non ha grande influenza sulle prestazioni della cella.



**Figura 6.22:** Influenza membrana: curva di polarizzazione e curva di densità di potenza. Catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato. Temperatura 80°C, pressione 1 bar.

**Tabella 6.23.** Influenza membrana: parametri ottenuti dalle curve di polarizzazione e di densità di potenza (Figura 6.22). Catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato. Temperatura 80°C, pressione 1 bar.

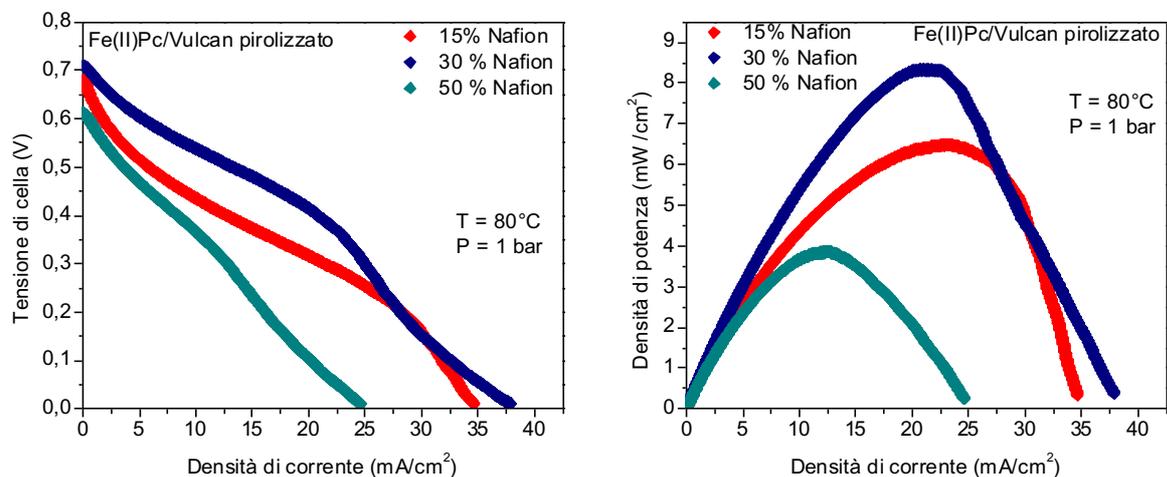
Membrana	$E_{oc}$ [V]	$i_{max}$ [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]	$P_{max}$ [ $\text{mW cm}^{-2}$ ]
PBI	0.73	30.7	7.0
FUMAPEM	0.68	34.6	6.5

### 6.3.5 Influenza del contenuto di ionomero

L'ultimo parametro che si è investigato è il contenuto di ionomero all'interno dell'ink catalitico. Sono stati depositati tre differenti strati catalitici con contenuto di Nafion pari al 15, 30 e 50%. La temperatura e la pressione lato catodo sono state mantenute costanti nelle tre prove rispettivamente ad 80°C ed 1 bar. Le curve di polarizzazione e di densità di potenza sono mostrate in Figura 6.23. I valori di  $E_{oc}$ ,  $i_{max}$  e  $P_{max}$  estrapolati dalle curve sono riassunti in Tabella 6.24. Il primo test in cella è stato effettuato con un contenuto di Nafion pari al 15%, il valore scelto è lo stesso che si è utilizzato nella preparazione dell'ink catalitico depositato sul disco rotante. Esso ha mostrato una densità di potenza massima pari a 6.5  $\text{mW cm}^{-2}$ . Aumentando il contenuto di Nafion, le prestazioni della cella aumentano raggiungendo una densità di potenza massima pari a 8.3  $\text{mW cm}^{-2}$ . Questo miglioramento è dovuto al fatto che il Nafion agisce da legante tra le particelle catalitiche ed assicura il contatto tra catalizzatore, elettrolita e reagenti. Con un contenuto di Nafion pari al 50% le prestazioni peggiorano: il potenziale di circuito aperto diminuisce da un valore di 0.71 a 0.61 V, la sovratensione ohmica

aumenta, la densità di potenza massima è pari a  $3.9 \text{ mW cm}^{-2}$ . In questo caso una quantità eccessiva di Nafion ricopre il catalizzatore ed impedisce la diffusione del gas. [97]

E' da sottolineare che il tipo di ionomero qui utilizzato (Nafion) non è dello stesso materiale della membrana anionica. Se il Nafion fosse sostituito con un altro ionomero in grado di condurre gli ioni  $\text{OH}^-$ , probabilmente le prestazioni della cella migliorerebbero [62].



**Figura 6.23:** Influenza ionomero: curva di polarizzazione e curva di densità di potenza. Catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato. Temperatura  $80^\circ\text{C}$ , pressione 1 bar.

**Tabella 6.24.** Influenza ionomero: parametri ottenuti dalle curve di polarizzazione e di densità di potenza (Figura 6.23). Catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato. Temperatura  $80^\circ\text{C}$ , pressione 1 bar.

Contenuto di Nafion [wt %]	$E_{oc}$ [V]	$i_{max}$ [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]	$P_{max}$ [ $\text{mW cm}^{-2}$ ]
15	0.68	34.6	6.5
30	0.71	37.9	8.3
50	0.61	24.6	3.9

## 7. Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati sviluppati due diversi catalizzatori a base di metalli non nobili. Partendo da un processo di sintesi complesso e costituito da vari step, si è arrivati a concludere che i trattamenti termici hanno un'influenza negativa sul catalizzatore. In precedenti lavori è stato dimostrato che affinché avvenga la formazione dei siti attivi sulla superficie catalitica, devono essere soddisfatte tre condizioni: la presenza di una fonte di azoto e metallo, di un supporto carbonioso e lo svolgimento di almeno un trattamento termico. [86] Quest'ultima condizione non è stata soddisfatta, i trattamenti di pirolisi hanno portato alla distruzione dei siti attivi con conseguente diminuzione dell'attività catalitica. L'eliminazione di tali trattamenti ha portato ad una sintesi molto semplice costituita dal solo ball milling.

L'attività catalitica nei confronti dell'ORR è stata testata in condizioni alcaline tramite l'utilizzo dell'RDE. Il catalizzatore più attivo in RDE è risultato essere Fe(II)Pc/Vulcan con un'attività catalitica superiore a quella del catalizzatore commerciale Pt/C utilizzato come riferimento. Il catalizzatore si è inoltre dimostrato tollerante alla presenza di etanolo e caratterizzato da una buona durabilità. Quest'ultimo fattore è uno dei punti più critici di questi tipi di catalizzatori. In definitiva, il catalizzatore si è dimostrato una promettente e valida alternativa al catalizzatore a base di metallo nobile.

I catalizzatori Fe(II)Pc/Vulcan e Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato sono stati testati al catodo di una DEFC. E' emerso che le prestazioni della cella sono influenzate principalmente dalla temperatura e dal contenuto di ionomero depositato sullo strato catalitico. Le migliori prestazioni sono state ottenute con il catalizzatore Fe(II)Pc/Vulcan pirolizzato ad una temperatura di 80°C; la massima densità di potenza ottenuta è risultata pari a 8.3 mW cm<sup>-2</sup>. I risultati raggiunti, non sono ancora comparabili con i dati trovati in letteratura per questo tipo di celle alcaline. Le potenze massime raggiunte in altri studi sono state di circa 70 mW cm<sup>-2</sup>. [62] E' probabile che durante le prove sia avvenuto l'allagamento degli strati catalitici. Non sono inoltre da escludere perdite nell'impianto; risulta necessario testare i catalizzatori utilizzando un altro dispositivo.



## Riferimenti bibliografici

- [1] B. Wang, “Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction,” *J. Power Sources*, vol. 152, no. 1–2, pp. 1–15, 2005.
- [2] R. Jasinski, “A new fuel cell cathode catalyst [13],” *Nature*. 1964.
- [3] EIA, “International Energy Outlook 2017.” [Online]. Available: [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf). [Accessed: 28-Oct-2018].
- [4] OECD/IEA, “Global Energy & CO2 Status Report,” *Glob. Energy CO2 Status Rep.*, no. March, pp. 1–15, 2017.
- [5] M. Narayan *et al.*, “Validation of a HTPEMFC stack for CHP applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 1–7, 2014.
- [6] A. J. Appleby and F.R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*. 2004.
- [7] Treccani, “Celle a combustibile.” [Online]. Available: [http://www.treccani.it/enciclopedia/celle-a-combustibile\\_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/](http://www.treccani.it/enciclopedia/celle-a-combustibile_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/). [Accessed: 20-Oct-2018].
- [8] F. Venturi, “Microscopia elettronica di nanoparticelle Mg-Pd e Mg-Ti per stoccaggio di idrogeno.” [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/311774666\\_Microscopia\\_elettronica\\_di\\_nanoparticelle\\_Mg-Pd\\_e\\_Mg-Ti\\_per\\_stoccaggio\\_di\\_idrogeno](https://www.researchgate.net/publication/311774666_Microscopia_elettronica_di_nanoparticelle_Mg-Pd_e_Mg-Ti_per_stoccaggio_di_idrogeno). [Accessed: 21-Oct-2018].
- [9] C. A. D. Rodriguez and G. Tremiliosi-Filho, *Electrochemical Deposition*, vol. 5. 2013.
- [10] L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, *Fuel cell systems*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [11] S. Specchia, “Slides corso Reattori chimici ed elettrochimici.” Politecnico di Torino, 2016.
- [12] B. Y. S. Lin, D. W. Kirk, and S. J. Thorpe, “Performance of alkaline fuel cells: A possible future energy system?,” *J. Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 474–483, 2006.
- [13] “Slides Fuel cells alcaline.” [Online]. Available: [http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006\\_Fuel\\_Cells/fuel\\_cell\\_alcaline.html](http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006_Fuel_Cells/fuel_cell_alcaline.html). [Accessed: 21-Oct-2018].
- [14] G. Li, J. Pan, J. Han, C. Chen, J. Lu, and L. Zhuang, “Ultrathin composite membrane of alkaline polymer electrolyte for fuel cell applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 40, pp. 12497–12502, 2013.
- [15] Wikipedia, “Pila a combustibile con membrana a scambio protonico.” [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Pila\\_a\\_combustibile\\_con\\_membrana\\_a\\_sambio\\_protonico](https://it.wikipedia.org/wiki/Pila_a_combustibile_con_membrana_a_sambio_protonico). [Accessed: 21-Oct-2018].
- [16] A. Nicolini, “Slide del Corso di Fisica Tecnica.” Università degli Studi di Perugia.
- [17] Chen Y, E. Ol, Montalvao D, and Sutharssan T, “A Review of Computational Fluid Dynamics Simulations on PEFC Performance,” *J Appl Mech Eng*, vol. 5, p. 6, 2016.
- [18] A. Frattolillo, “Dispense del Corso di Fonti Rinnovabili dell’Energia.” Università degli

- Studi di Cassino, pp. 1–23, 2010.
- [19] Wikipedia, “Cella a combustibile a carbonati fusi.” [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Cella\\_a\\_combustibile\\_a\\_carbonati\\_fusi](https://it.wikipedia.org/wiki/Cella_a_combustibile_a_carbonati_fusi). [Accessed: 21-Oct-2018].
- [20] “Fuel cells a carbonati fusi.” [Online]. Available: [http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006\\_Fuel\\_Cells/fuel\\_cell\\_a\\_carbonati\\_fusi.html](http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006_Fuel_Cells/fuel_cell_a_carbonati_fusi.html). [Accessed: 21-Oct-2018].
- [21] M. Bischoff and G. Huppmann, “Operating experience with a 250 kW molten carbonate fuel cell (MCFC) power plant,” *J. Power Sources*, vol. 105, no. 2, pp. 216–221, 2002.
- [22] A. B. Stambouli and E. Traversa, “Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 6, no. 5, pp. 433–455, 2002.
- [23] Wikipedia, “Pile ad ossido solido.” [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Pile\\_ad\\_ossido\\_solido](https://it.wikipedia.org/wiki/Pile_ad_ossido_solido). [Accessed: 21-Oct-2018].
- [24] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. 2013.
- [25] P. Ferraris, “Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti,” 2009.
- [26] Wikipedia, “Densità energetica.” [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Densità\\_energetica](https://it.wikipedia.org/wiki/Densità_energetica). [Accessed: 21-Oct-2018].
- [27] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, and J. M. Léger, “Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes,” *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 18–24, 2006.
- [28] S. Song and P. Tsiakaras, “Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs),” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 63, no. 3–4, pp. 187–193, 2006.
- [29] S. Park, J. Lee, and B. N. Popov, “A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 5850–5865, 2012.
- [30] L. An, T. S. Zhao, and Y. S. Li, “Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1462–1468, 2015.
- [31] L. Osmieri, L. Pezzolato, and S. Specchia, “Recent trends on the application of PGM-free catalysts at the cathode of anion exchange membrane fuel cells,” *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 9, pp. 240–256, 2018.
- [32] M. Lucariello, “Celle a Combustibile PEMFC: attuali prospettive di mercato e risultati delle attività sperimentali,” 2015. [Online]. Available: <https://www.slideshare.net/SardegnaRicerche/celle-a-combustibile-pemfc-attuali-prospettive-di-mercato-e-risultati-delle-attivita-sperimentali-marialaura-lucariello>. [Accessed: 11-Feb-2019].
- [33] Z. F. Pan, L. An, T. S. Zhao, and Z. K. Tang, “Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 66, pp. 141–175, May 2018.

- [34] S. P. S. Badwal, S. Giddey, A. Kulkarni, J. Goel, and S. Basu, "Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications - A comprehensive review," *Appl. Energy*, vol. 145, pp. 80–103, 2015.
- [35] D. D. James and P. G. Pickup, "Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 11, pp. 3824–3829, Apr. 2010.
- [36] M. Z. F. Kamarudin, S. K. Kamarudin, M. S. Masdar, and W. R. W. Daud, "Review: Direct ethanol fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 22, pp. 9438–9453, 2013.
- [37] L. Osmieri, R. Escudero-Cid, A. H. A. Monteverde Videla, P. Ocón, and S. Specchia, "Application of a non-noble Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction in an alkaline direct ethanol fuel cell," *Renew. Energy*, vol. 115, pp. 226–237, 2018.
- [38] D. R. Dekel, "Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 375, pp. 158–169, 2018.
- [39] U. Krewer, C. Weinzierl, N. Ziv, and D. R. Dekel, "Impact of carbonation processes in anion exchange membrane fuel cells Electrochimica Acta Impact of carbonation processes in anion exchange membrane fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 263, no. December, pp. 433–446, 2017.
- [40] T. J. Omasta, L. Wang, X. Peng, C. A. Lewis, J. R. Varcoe, and W. E. Mustain, "Importance of balancing membrane and electrode water in anion exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 375, pp. 205–213, 2018.
- [41] X. Li, I. Sabir, and J. Park, "A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal," vol. 163, pp. 933–942, 2007.
- [42] H. A. W. Endt *et al.*, "Electrochemistry," 2009.
- [43] H. Wang, Z. Jusys, and R. J. Behm, "Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Pt Catalyst: Reaction Kinetics and Product Yields," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 50, pp. 19413–19424, Dec. 2004.
- [44] T. S. Almeida, L. M. Palma, P. H. Leonello, C. Morais, K. B. Kokoh, and A. R. De Andrade, "An optimization study of PtSn / C catalysts applied to direct ethanol fuel cell : Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts," *J. Power Sources*, vol. 215, pp. 53–62, 2012.
- [45] S. Q. Song *et al.*, "Direct ethanol PEM fuel cells : The case of platinum based anodes," vol. 30, pp. 995–1001, 2005.
- [46] H. Wang, Z. Jusys, and R. J. Behm, "Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt , PtRu and Pt 3 Sn catalysts : A quantitative DEMS study," vol. 154, pp. 351–359, 2006.
- [47] C. Yougui, Z. Lin, and L. U. Juntao, "Non-Pt Anode Catalysts for Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells," vol. 28, no. 10, pp. 8–11, 2007.
- [48] O. A. Baturina and A. E. Smirnova, "Chapter 4 - Catalytic Processes Using Fuel Cells, Catalytic Batteries, and Hydrogen Storage Materials," S. L. B. T.-N. and F. D. in C. Suib, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2013, pp. 69–97.
- [49] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, and C. Liu, "Journal of Materials Chemistry A."
- [50] J. F. Lin, V. Kamavaram, and A. M. Kannan, "Synthesis and characterization of carbon nanotubes supported platinum nanocatalyst for proton exchange membrane fuel cells,"

- vol. 195, pp. 466–470, 2010.
- [51] E. Environ, A. Morozan, B. Jusselme, and S. Palacin, “Energy & Environmental Science Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes,” pp. 1238–1254, 2011.
- [52] K. Liu and J. Masa, *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes*, vol. 1. 2016.
- [53] P. Trogadas, T. F. Fuller, and P. Strasser, “Carbon as Catalyst and Support for Electrochemical Energy,” *Carbon N. Y.*, no. April, 2014.
- [54] L. Osmieri, “Transition Metal – Nitrogen – Carbon ( M – N – C ) Catalysts for Oxygen Reduction Reaction . Insights on Synthesis and Performance in Polymer Electrolyte Fuel Cells,” pp. 1–32, 2019.
- [55] X. Ge *et al.*, “Oxygen Reduction in Alkaline Media : From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts,” 2015.
- [56] T. Shinagawa, A. T. Garcia-esparza, and K. Takanabe, “Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion,” *Nat. Publ. Gr.*, no. September, pp. 1–21, 2015.
- [57] X. Li, G. Liu, and B. N. Popov, “Activity and stability of non-precious metal catalysts for oxygen reduction in acid and alkaline electrolytes,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 19, pp. 6373–6378, 2010.
- [58] U. I. Kramm *et al.*, “On the Influence of Sulphur on the Pyrolysis Process of FeTMPP-Cl-based Electro-Catalysts with Respect to Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Acidic Media,” *ECS Trans.* , vol. 25, no. 1, pp. 659–670, 2009.
- [59] Q. Li *et al.*, “Phosphate-tolerant oxygen reduction catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 4, no. 9, pp. 3193–3200, 2014.
- [60] S. Zhang, H. Zhang, X. Hua, and S. Chen, “Tailoring molecular architectures of Fe phthalocyanine on nanocarbon supports for high oxygen reduction performance,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 18, pp. 10013–10019, 2015.
- [61] L. Osmieri, R. Escudero-cid, A. H. A. Monteverde, P. Ocón, and S. Specchia, “Applied Catalysis B : Environmental Performance of a Fe-N-C catalyst for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cell : Cathode formulation optimization and short-term durability,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 201, pp. 253–265, 2017.
- [62] L. Osmieri *et al.*, “Fe-N/C catalysts for oxygen reduction reaction supported on different carbonaceous materials. Performance in acidic and alkaline direct alcohol fuel cells,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 205, pp. 637–653, 2017.
- [63] A. J. B. and L. R. Faulkner, *Fundamentals and applications-*. 1993.
- [64] S. Hoang, S. Guo, N. T. Hahn, A. J. Bard, and C. B. Mullins, “Visible light driven photoelectrochemical water oxidation on nitrogen-modified TiO<sub>2</sub> nanowires,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 26–32, 2012.
- [65] F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, and P. Ozil, “Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 24, no. 9, pp. 863–869, 1994.
- [66] H. Günzler and A. Williams, *Handbook of Analytical Techniques*. 2008.
- [67] K. Hoque, “The Oxygen Reduction Reaction in Non-aqueous Electrolytes: Li-Air

- Battery Applications,” 2013.
- [68] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*. 2007.
- [69] “DETERMINATION OF DIFFUSION COEFFICIENT USING A ROTATING-DISC ELECTRODE THE TASK,” Department of Inorganic Technology, ICT Prague.
- [70] Y. Garsany, O. A. Baturina, K. E. Swider-Lyons, and S. S. Kocha, “Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction.”
- [71] N. N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. Mccarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, “A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry,” 2017.
- [72] Wijnoltz and A. L., *Oxygen reduction catalysed by carbon supported metal chelates*. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 1995.
- [73] Bio-logic Science Instruments, “Application Note: Ohmic Drop - Suitable use of the ZIR techniques?,” *Biol. Sci. Instruments*, pp. 29–33, 2010.
- [74] E. Angelini and S. Grassini, “Materiali e tecnologie innovative.” .
- [75] “EC-Lab Software: Techniques and Applications,” 2014. [Online]. Available: <http://mmrc.caltech.edu/BioLogic/Echem/ECLabManuals/EC-LabSoftwareTechniquesandApplicationsmanual.pdf>. [Accessed: 11-Feb-2019].
- [76] W. Xia, A. Mahmood, Z. Liang, and S. Guo, “Earth-Abundant Nanomaterials for Oxygen Reduction Earth-Abundant Nanomaterials for Oxygen Reduction Wei Xia , Asif Mahmood , Zibin Liang , Ruqiang Zou ,\* and Shaojun Guo \* Angewandte,” no. December, 2015.
- [77] A. Maljusch, E. Ventosa, R. A. Rincón, A. S. Bandarenka, and W. Schuhmann, “Electrochemistry Communications Revealing onset potentials using electrochemical microscopy to assess the catalytic activity of gas-evolving electrodes,” *Electrochem. commun.*, vol. 38, pp. 142–145, 2014.
- [78] X. Wang *et al.*, “Nano Energy Directly converting Fe-doped metal – organic frameworks into highly active and stable Fe-N-C catalysts for oxygen reduction in acid,” vol. 25, pp. 110–119, 2016.
- [79] J. B. Metson, “Charge Compensation and Binding Energy Referencing in XPS Analysis †,” vol. 1072, no. February, pp. 1069–1072, 1999.
- [80] L. Osmieri, A. H. A. M. Videla, M. Armandi, and S. Specchia, “ScienceDirect Influence of different transition metals on the properties of Me e N e C ( Me ¼ Fe , Co , Cu , Zn ) catalysts synthesized using SBA-15 as tubular nano-silica reactor for oxygen reduction reaction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22570–22588, 2016.
- [81] Wikipedia, “ICP-MS.” [Online]. Available: <https://it.wikipedia.org/wiki/ICP-MS>. [Accessed: 10-Feb-2019].
- [82] G. Bianchini, “Metodi analitici.” Università degli Studi di Ferrara.
- [83] K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, and N. M. Markovic, “Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 7, pp. 3181–3188, 2008.
- [84] S. Y. Lee *et al.*, “Charting the Outer Helmholtz Plane and the Role of Nitrogen Doping in the Oxygen Reduction Reaction Conducted in Alkaline Media Using Nonprecious

- Metal Catalysts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 43, pp. 24511–24520, 2016.
- [85] M. S. Thorum, J. M. Hankett, and A. A. Gewirth, “Poisoning the Oxygen Reduction Reaction on Carbon-Supported Fe and Cu Electrocatalysts: Evidence for Metal-Centered Activity,” pp. 295–298, 2011.
- [86] A. H. A. Monteverde, V. Lei, J. Kim, J. Zeng, and C. Francia, “Mesoporous carbons supported non-noble metal Fe – N X electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction,” pp. 159–169, 2013.
- [87] L. Osmieri, A. H. A. M. Videla, and S. Specchia, “ScienceDirect Optimization of a Fe e N e C electrocatalyst supported on mesoporous carbon functionalized with polypyrrole for oxygen reduction reaction under both alkaline and acidic conditions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 43, pp. 19610–19628, 2016.
- [88] A. Holewinski and S. Linic, “Elementary Mechanisms in Electrocatalysis : Revisiting the ORR Tafel Slope,” vol. 159, no. 11, pp. 864–870, 2012.
- [89] E. C. S. Transactions and T. E. Society, “Graphene-Enriched Co 9 S 8 -N-C Non-Precious Metal Catalyst for Oxygen Reduction in Alkaline Media Gang Wu,” vol. 41, no. 1, pp. 1709–1717, 2011.
- [90] S. Baranton, C. Coutanceau, E. Garnier, and J. Le, “How does a -FePc catalysts dispersed onto high specific surface carbon support work towards oxygen reduction reaction ( orr )?,” vol. 590, pp. 100–110, 2006.
- [91] J. Perez, A. A. Tanaka, E. R. Gonzalez, and E. A. Ticianelli, “Application of the Flooded-Agglomerate Model to Study Oxygen Reduction on Thin Porous Coating Rotating Disk Electrode,” vol. 141, no. 2, 1994.
- [92] N. R. Ć. Elezovi, B. M. Ć. Babi, L. J. M. V. R. A. Ć. Ar, and N. V. Ć. Krstaji, “Oxygen reduction at platinum nanoparticles supported on carbon cryogel in alkaline solution,” vol. 72, no. 7, pp. 699–708, 2007.
- [93] J. Chen, H. Zheng, J. Kang, F. Yang, Y. Cao, and M. Xiang, “RSC Advances An alkaline direct oxidation glucose fuel cell using three-dimensional structural Au / Ni-foam as,” pp. 3035–3042, 2017.
- [94] Q. Yan, H. Toghiani, and H. Causey, *Steady state and dynamic performance of PEMFCs under various operating conditions and load changes*, vol. 161. 2006.
- [95] O. Okur and E. Okumus, “Optimization of the catalyst loading for the direct borohydride fuel cell dem Iyigün,” vol. 114, pp. 214–224, 2016.
- [96] V. Alzate, K. Fatih, and H. Wang, “Effect of operating parameters and anode diffusion layer on the direct ethanol fuel cell performance,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 24, pp. 10625–10631, 2011.
- [97] M. Carmo, G. Doubek, R. C. Sekol, M. Linardi, and A. D. Taylor, “Development and electrochemical studies of membrane electrode assemblies for polymer electrolyte alkaline fuel cells using FAA membrane and ionomer,” *J. Power Sources*, vol. 230, pp. 169–175, 2013.