

POLITECNICO DI TORINO

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT)

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Catalizzatori non nobili del tipo Fe-N-C per
celle a combustibile a bassa temperatura**



Relatori

*Prof. Stefania Specchia
Dott.ssa Cinthia Alegre*

Candidato

Francesco Carriero

Marzo 2021

Ai miei genitori

Alla mia famiglia

Ai miei compagni di viaggio

Sommario

Prefazione.....	1
1. Introduzione	3
1.1. Aspetti generali.....	3
1.2. Celle a combustibile	4
1.2.1. Cenni storici	5
1.2.2. Principi di funzionamento di una FC	6
1.2.3. Tipologie di celle a combustibile	8
1.2.3.1. AFC: cella a combustibile alcalina	10
1.2.3.2. PAFC: celle a combustibile ad acido fosforico	11
1.2.3.3. MCFC: celle a combustibile a carbonati fusi	12
1.2.3.4. SOFC: celle a combustibile ad ossidi solidi	13
1.2.3.5. PEMFC: cella a combustibile con membrana a scambio protonico	15
1.2.4. Reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR)	17
1.2.4.1. ORR in ambiente acido.....	17
1.2.4.2. ORR in ambiente basico	17
1.2.5. Termodinamica della cella	19
1.2.6. Efficienza di una fuel cell	20
1.3. Variabili che influiscono sulla prestazione di una cella a combustibile.....	21
1.3.1. Temperatura e pressione	22
1.3.2. Composizione dei gas ed effetto delle impurezze.....	22
1.4. Problemi legati all'uso dell'idrogeno nelle pile a combustibile.....	23
2. Stato dell'arte dei catalizzatori non nobili	25
2.1. Primi sviluppi di catalizzatori PGM-free	26
2.2. Struttura dei catalizzatori PGM-free	27
2.3. Catalizzatori del tipo M–N–C	30
2.3.1. Differenti metodi per la sintesi dei catalizzatori M–N–C	31
2.3.1.1. Metodo 1: catalizzatori sintetizzati a partire da molecole contenenti azoto e da differenti precursori contenenti M e C.....	31
2.3.1.2. Metodo 2: catalizzatori sintetizzati a partire da polimeri contenenti azoto.....	34
2.3.1.3. Metodo 3: catalizzatori sviluppati a partire da precursori organici e silica template (Hard Template Method)	36
2.3.1.4. Metodo 4: catalizzatori sviluppati dai metal organic frameworks (MOFs).....	37
2.3.1.5. Metodo 5: catalizzatori derivanti dai MOFs e dai precursori addizionali	39

3. Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori	41
3.1. Analisi elettrochimiche.....	41
3.1.1. Elettrodo a disco rotante (RDE).....	41
3.1.2. Voltammetria ciclica	43
3.1.3. Voltammetria con scansione a gradini	44
4. Analisi e confronto delle prestazioni dei catalizzatori	47
4.1. Confronto tra catalizzatori sulla base di specifici descrittori	47
4.2. Tipologie differenti di catalizzatori a confronto.....	49
4.2.1. Correlazioni struttura-prestazione.....	51
4.2.1.1. Analisi e confronto tra il $E_{1/2}$ e la quantità di azoto atomico rilevato.....	51
4.2.1.2. Analisi e confronto tra il $E_{1/2}$ e la quantità di azoto pirrolico	53
4.2.1.3. Catalizzatori Metal-free: descrittori prestazione-struttura a confronto	54
4.2.1.4. Correlazioni tra il $E_{1/2}$ e la quantità di azoto piridinico	55
4.2.1.5. Effetto del contenuto ferro sulle prestazioni catalitiche	56
4.2.2. Influenza della superficie specifica (S_{BET}) sulla prestazione catalitica.....	57
4.3. Metodiche di sintesi a confronto	60
4.4. Sviluppi futuri del lavoro di ricerca	60
4.4.1. Confronto tra un catalizzatore PGM-free ed uno a base di platino.....	63
4.5. Applicazione industriale: Pajarito Powder	63
Conclusioni	65
APPENDICE.....	67
Bibliografia	71

Indice figure:

Figura 1: Distribuzione della temperatura nel 2020 [1].....	3
Figura 2: Confronto delle emissioni tra differenti impianti di generazione di potenza tradizionali e un impianto con cella a combustibile [7].....	5
Figura 3: Principi di funzionamento di una cella a combustibile [2].....	7
Figura 4: Stack di celle a combustibile [7]	7
Figura 5: AFC [7].....	10
Figura 6: Cella a combustibile a carbonati fusi [7].....	12
Figura 7: Cella a combustibile ad ossidi solidi [7].....	14
Figura 8: PEMFC [7]	15
Figura 9: Meccanismo di ORR sulla superficie dell'elettrodo: (a)inner-meccanismo e (b) outer-meccanismo [10].....	18
Figura 10: curva di polarizzazione [10].....	20
Figura 11: Struttura Ftalocianina	25
Figura 12: Struttura tipica dello ZIF-8.....	27
Figura 13: Effetti della ZIF-8 sulla morfologia dei catalizzatori Fe–N–C, sulla porosità e sulle performance della cella a combustibile. Cambiamenti morfologici che si verificano con l'incremento del contenuto di ZIF-8: a,e) 0 wt%, b,f) 14 wt%, c,g)24 wt% e d,h) 39 wt%. i) area superficiale (curva nera), area dei micropori (curva rossa) e volume dei mesopori (curva viola) in funzione del contenuto di ZIF-8. j) Curve di polarizzazione e k) resistenza di cella del catalizzatore Fe–N–C preparato con differente quantitativo di ZIF-8 [15].....	29
Figura 14: sito attivo del catalizzatore M–N _x . (a) azoto piridinico in un singolo piano grafítico, (b)azoto piridinico ai bordi di due piani grafíticos [24]	30
Figura 15: Schema rappresentante la sintesi del catalizzatore M–N–C attraverso il metodo 1 e 2 [21]	32
Figura 16: Schema rappresentante la sintesi del catalizzatore M–N–C attraverso il metodo 3 [21] .	36
Figura 17: Schema rappresentante la sintesi del catalizzatore M–N–C attraverso il metodo 4 [21] .	38
Figura 18: Schema rappresentante la sintesi del catalizzatore M–N–C attraverso il metodo 5 [21] .	40
Figura 19: sistema elettrochimico a tre elettrodi.....	42
Figura 20: CVs registrato a 20 MV/s in una soluzione (satura di N ₂) 0.1 M di HClO ₄ a 30 °C [46]	43
Figura 21: Curva di polarizzazione del Pt/C eseguita ad una scan rate di 1 mV/s	44
Figura 22: Tipologie di azoti e F-N _x esistenti nei catalizzatori Fe–N–C [70]	48
Figura 23: E _{1/2} vs percentuale totale di azoto atomico.....	51
Figura 24: Andamento dell'E _{1/2} in funzione della percentuale di azoto pirrolico	53

Figura 25: Andamento del $E_{1/2}$ e % H_2O_2 in funzione del rapporto N Piridinico / N Pirrolico per catalizzatori metal-free.....	54
Figura 26: Andamento del $E_{1/2}$ in funzione del rapporto N Piridinico / N Pirrolico.....	55
Figura 27: Potenziale di mezz'onda in funzione del contenuto di ferro.....	56
Figura 28: Andamento del $E_{1/2}$ in funzione della S_{BET}	57
Figura 29: Influenza della temperatura sulle caratteristiche morfologiche del catalizzatore	58
Figura 30: Andamento del prezzo del Platino €/g [79].....	61
Figura 31: Metodo di produzione industriale VariPore TM [80].....	64

Indice Tabella:

Tabella 1: Caratteristiche principali delle celle a combustibili [8]	9
Tabella 2: Caratteristiche AFC [7]	11
Tabella 3: Caratteristiche PAFC [7]	12
Tabella 4: Caratteristiche MCFC [7]	13
Tabella 5: Caratteristiche SOFC [7]	15
Tabella 6: Caratteristiche PEMFC [7]	17
Tabella 7: Caratteristiche generali dei catalizzatori analizzati	50
Tabella 8: Concentrazioni di Fe, N e varie tipologie presenti nei vari catalizzatori [54]	52
Tabella 9: Concentrazioni di Fe, N e varie tipologie presenti nei vari catalizzatori [58]	59
Tabella 10: Costi dei differenti precursori	62
Tabella 11: Principali dati chimico-fisici dei catalizzatori Fe–N–C analizzati	67
Tabella 12: Principali dati chimico-fisici dei catalizzatori METAL-FREE analizzati	69

Prefazione

Il seguente lavoro di tesi mirava a sintetizzare e studiare, presso l'Instituto de Carboquímica (ICB) di Saragozza, diversi tipi di catalizzatori privi di platino per le celle a combustibile a bassa temperatura. In seguito alla pandemia globale da COVID-19, non potendo più accedere all' ICB di Saragozza a causa delle numerose restrizioni, il lavoro di tesi ha subito un'importante modifica strutturale. Nello specifico, il lavoro non ha riguardato lo sviluppo e la caratterizzazione di nuovi materiali Platinum Group Metal-free (PGM-free), ma si è incentrato su un'analisi bibliografica con l'obiettivo di riassumere i recenti progressi nello sviluppo di catalizzatori M–N–C per la reazione di riduzione dell'ossigeno, focalizzandosi su determinati e specifici descrittori di attività, stabilità e reattività.

Basandosi su questi descrittori, è stata condotta un'analisi scrupolosa e dettagliata di moltissimi papers di letteratura, raccogliendo dagli stessi una moltitudine di dati. Gli articoli analizzati e presi in considerazione, riconducibili a differenti gruppi di ricerca, si diversificano tra di loro per moltissimi aspetti ed hanno pochissime caratteristiche in comune.

In questo studio, sono stati analizzati più di 45 elettro-catalizzatori del tipo Fe–N–C, sintetizzati a partire da tre diverse famiglie di precursori: a base di polimeri, macrocicli e piccole molecole organiche. Le metodiche e le condizioni operative con le quali sono stati sviluppati si differenziano per diversi parametri, ad esempio, per la temperatura e durata dello step di pirolisi, per il differente quantitativo e rapporto dei vari precursori e per moltissime altre variabili.

La fase di raccolta dati ha permesso l'elaborazione di una serie di tabelle che riportano vari parametri che descrivono composizione, attività, reattività e stabilità dei vari catalizzatori. A partire da questi parametri sono stati realizzati dei grafici binari, con lo scopo di evidenziare e di trovare un aspetto/trend comune tra i vari materiali catalitici, al fine di rilevare un comportamento generale.

Un altro aspetto del lavoro di tesi ha riguardato le problematiche inerenti lo scale up e la sicurezza industriale per la sintesi e commercializzazione dei PGM-free. Vi sono una serie di aspetti che rendono, tutt'oggi, lo sviluppo industriale di questi materiali abbastanza difficoltoso. In questa sezione è stata condotta un'analisi economica e allo stesso tempo un'indagine sulla sicurezza industriale per un eventuale scale up industriale.

In conclusione di questo paragrafo, si vogliono anticipare i contenuti presenti nei vari capitoli al fine di rendere immediato e di facile comprensione il lavoro di tesi.

Nello specifico, nel primo capitolo sono state riportate una serie di informazioni generali riguardanti le celle a combustibili e le varie problematiche che possono affliggere le loro performance. Successivamente, nel secondo capitolo, è stato introdotto il mondo dei catalizzatori non nobili per le fuel cells, ripercorrendo la cronologia del loro sviluppo, fino ad arrivare alle metodologie attualmente utilizzate per la loro sintesi.

Gli altri capitoli riguardano il cuore del lavoro di tesi che comprende, come già detto precedente, l'analisi di letteratura, l'elaborazione dei dati e le problematiche riguardanti lo scale up industriale, con l'obiettivo finale di redigere un elaborato del tipo *review scientifica*.

1. Introduzione

Le celle a combustibile offrono un metodo di produzione di energia sostenibile ed efficiente, ma la loro commercializzazione è ostacolata dai notevoli costi di capitale dovuti all'uso di catalizzatori a base di platino. Catalizzatori alternativi che hanno avuto un successo moderato sono i composti Fe-N-C in cui il ferro è disperso atomicamente su un carbone poroso, drogato con azoto.

1.1. Aspetti generali

Uno degli aspetti di maggior interesse, che desta attenzione a livello mondiale, riguarda l'importanza di sviluppare una tecnologia avanzata per la produzione di energia pulita, che possa contenere l'aumento della temperatura media globale. Il riscaldamento globale, dovuto principalmente ad un continuo incremento della concentrazione in atmosfera di gas ad effetto serra, è un importante problema ambientale osservato a partire dal XIX secolo.

L'incremento delle emissioni dei gas serra, principalmente anidride carbonica, è da attribuirsi all'uso di combustibili fossili come fonte di energia elettrica. Numerosi studi condotti da importanti centri di ricerca mettono in luce come l'elevata presenza nell'atmosfera di enormi quantitativi di gas serra, abbiano creato sull'intero globo terrestre degli squilibri climatici, con conseguenti variazioni ed innalzamento delle temperature. A titolo esemplificativo, si riporta in **figura 1** la mappa della superficie terrestre che mostra come le temperature locali nel 2020 siano aumentate rispetto alla temperatura media nel 1951-1980 [1].

A tal proposito, al fine di sensibilizzare e quindi limitare la dipendenza dai combustibili carboniosi, nel dicembre del 2015, a Parigi, si è tenuto un incontro di interesse mondiale, tra numerosi stati aderenti alle Nazioni Unite, riguardante i cambiamenti climatici. Gli stati membri hanno siglato un importante accordo con il quale si impegnano a attuare numerose politiche, atte a limitare l'aumento della temperatura media globale al di sotto della soglia di 2 °C rispetto i livelli pre-industriali, e di limitare tale incremento a 1.5 °C, poiché in questo modo si andrebbero a ridurre notevolmente i rischi e gli effetti dovuti ai cambiamenti climatici.

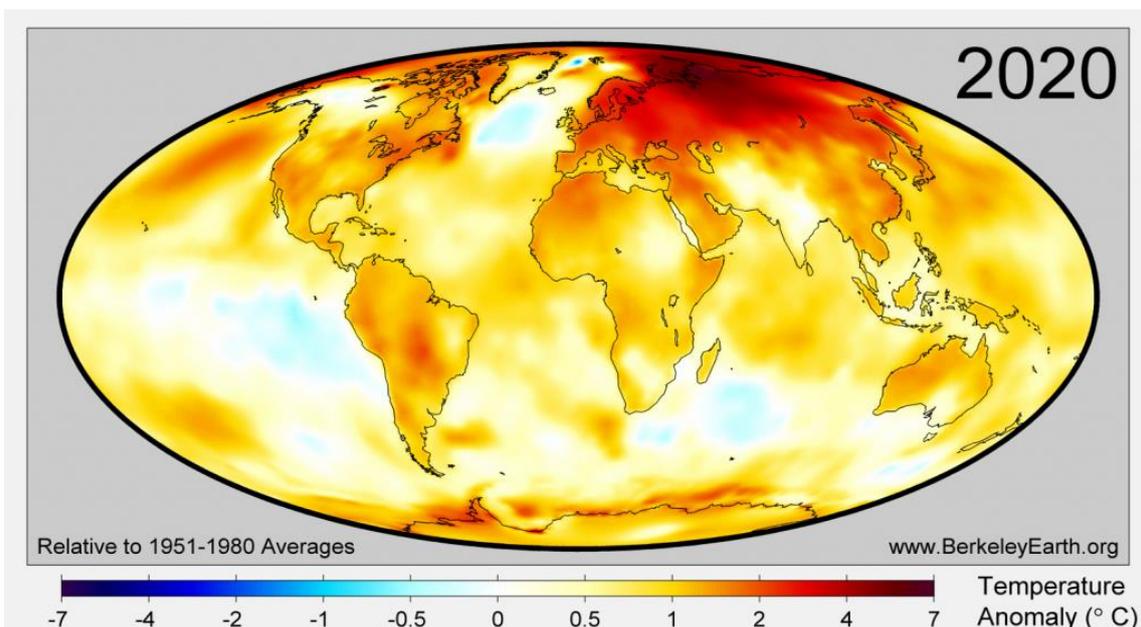


Figura 1: Distribuzione della temperatura nel 2020 [1]

Per affrontare questa sfida energetica, sono necessarie una vasta gamma di energie rinnovabili tra cui: biomassa, solare, idrico ed eolico per citarne alcune. È altresì noto che moltissime di queste risorse energetiche sono intermittenti e in quest'ottica si pone la tecnologia delle celle a combustibile, che sono dei dispositivi in grado di trasformare l'energia chimica di un combustibile in energia elettrica; sono caratterizzati da un'alta efficienza e da una bassa emissione di inquinanti.

Le celle a combustibile si inseriscono come un'alternativa più efficiente e sostenibile ai motori a combustione interna come mezzo per produrre l'energia nel settore automotive [2].

La forte richiesta di produrre energia rinnovabile, unita all'economia dell'idrogeno, rende lo sviluppo delle celle a combustibile una valida alternativa ai dispositivi di produzione di energia presenti in commercio. Sono state proposte varie applicazioni per celle a combustibile con successi già osservati nell'industria automobilistica grazie alla loro notevole efficienza, al funzionamento a bassa temperatura e tempi di rifornimento rapidi. Tuttavia, uno dei principali svantaggi della redditività delle celle a combustibile è il loro elevato costo. I catalizzatori rappresentano quasi la metà dei costi totali di produzione delle fuel cells, principalmente a causa della necessità di catalizzatori di metalli preziosi come il platino [3].

A causa della sua rarità, il platino è molto costoso e il 50% [4] dei costi totali di produzione delle celle a combustibile sono rappresentati dal costo del catalizzatore. I rischi geopolitici relativi alla fornitura di platino sono un altro fattore preoccupante, in quanto viene estratto solo in un piccolo numero di paesi. Per affrontare questo problema, esistono una serie di strategie possibili, ad esempio la produzione di catalizzatori con carichi di platino molto bassi o l'ottimizzazione dei processi di riciclaggio del platino. Forse la strategia più evidente ed efficace è lo sviluppo di catalizzatori privi di platino ma aventi proprietà simili a quelle del metallo prezioso [5].

1.2. Celle a combustibile

Una cella a combustibile (dal nome inglese fuel cell) è un dispositivo elettrochimico in grado di convertire l'energia derivante da una reazione elettrochimica, in energia elettrica senza che avvenga alcun processo di combustione termica [6]. 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[1] (CO_2), ossidi di azoto (NO_x) e biossido di zolfo (SO_2) sono ridotte o nulle [7]. Entrando nel merito e soffermandosi su un aspetto quantitativo, come si può osservare dal grafico seguente, vi è una notevole riduzione degli inquinanti atmosferici se si pone a confronto un impianto tradizionale per la produzione di energia elettrica con un impianto a cella a combustibile. Ad ogni modo, è bene precisare che i valori degli inquinanti riportanti in **figura 2** per un impianto con celle a combustibile, si riferiscono al caso in cui il combustibile principale, l'idrogeno, venga prodotto per via chimica (processo di steam reforming, reazione di *water-gas shift*, ecc...); nel caso in cui la produzione dell'idrogeno avvenga per via elettrochimica (idrogeno verde) le emissioni sarebbero nulle.

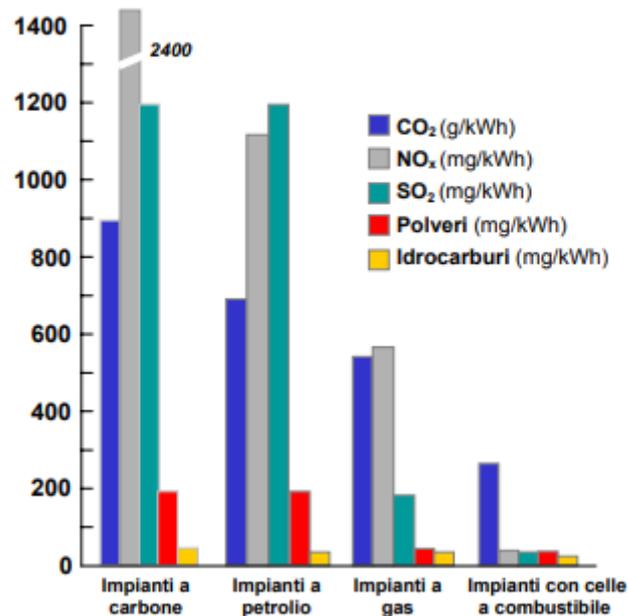


Figura 2: Confronto delle emissioni tra differenti impianti di generazione di potenza tradizionali e un impianto con cella a combustibile [7]

Vi sono numerose applicazioni in cui le Fuel Cells (FC) appaiono promettenti: innanzitutto per la produzione stazionaria di energia elettrica, cioè la produzione per l'alimentazione diretta di apparecchiature. Si pensa possano servire anche per generazione remota di energia elettrica, cioè per l'affiancamento/sostituzione delle centrali elettriche, in particolare le centrali termoelettriche che utilizzano combustibili fossili.

Naturalmente l'impiego più attrattivo, verso il quale si cerca di convergere ai fini della ricerca e sviluppo, rimane quello dell'autotrazione, per la realizzazione di auto completamente elettriche o ibride. In questo caso va considerata la possibilità di autonomia molto maggiore delle batterie (anche se con potenza specifica più bassa), per cui appaiono promettenti alternative al carburante da petrolio. Non va comunque trascurato il possibile impiego in apparecchiature portatili, per le quali è possibile realizzare FC anche molto piccole, adatte, appunto, all'elettronica di consumo (anche se non possono essere competitive con le batterie nel campo della miniaturizzazione).

1.2.1. Cenni storici

L'invenzione della cella a combustibile si deve a Sir William Grove, che nel 1839 realizzò una FC costituita da elettrodi di platino (porosi) ed acido solforico utilizzato come elettrolita. Insufflando idrogeno ad uno dei due elettrodi e ponendo l'altro direttamente in contatto con l'aria, ottenne una cella con una tensione di 0.6 V e realizzando una batteria, assemblando oltre 50 celle, arrivò a erogare una tensione di 25-30 V [4].

La corrente di alimentazione, costituita da una miscela di idrogeno e ossigeno, in presenza di un elettrolita produceva elettricità e, come unico scarto d'emissione, acqua. Sfortunatamente tale dispositivo non riscontrò successo a causa della scarsa potenza.

Successivamente, nel 1932 avvenne la svolta ad opera del Dr. Francis Thomas Bacon, la cui innovazione riguardava la realizzazione di un dispositivo costituito da un elettrodo in nickel, molto più economico rispetto all'elettrodo in platino, e l'utilizzo di un elettrolita alcalino meno corrosivo.

Il suo prototipo non prevedeva di utilizzare, come fatto da Grove, l'acido solforico come elettrolita, in quanto corrosivo, e gli elettrodi di platino, poiché costosi.

Il Dr. Bacon perfezionò il suo progetto finché nel 1959 realizzò la prima cella a combustibile con una capacità di 5 kW, in grado di far muovere un muletto con capacità di 2 ton.

Successivamente, nella prima metà degli anni sessanta, ci fu un notevole interesse della NASA per la realizzazione di nuovi dispositivi di energia per i programmi spaziali. Questo portò una società statunitense a realizzare un sistema che doveva essere utilizzato per le navicelle spaziali e che fosse in grado di generare energia elettrica. La "cella Bacon" e i suoi principi furono presi come riferimento per la realizzazione di tale sistema.

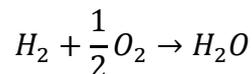
Queste celle erano in grado di produrre l'elettricità per il dispositivo spaziale e al tempo stesso, alcune di queste, provvedevano a creare e quindi fornire l'acqua per l'intero equipaggio.

Negli anni successivi, innumerevoli progetti legati alle FC portarono alla creazione di un dispositivo che poteva essere alimentato da combustibili liquidi (metanolo, etanolo...). Ci fu così l'invenzione della DMFC o "cella a combustibile con alimentazione diretta al metanolo".

1.2.2. Principi di funzionamento di una FC

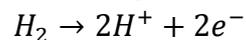
Le celle a combustibile sfruttano l'energia chimica di un combustibile (in genere idrogeno) e di un ossidante (solitamente ossigeno) per produrre acqua ed energia elettrica.

La reazione complessiva che si realizza all'interno della cella è:



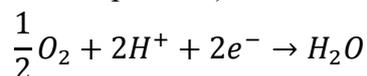
Una cella è costituita essenzialmente da un elettrolita che viene interposto tra due elettrodi porosi (anodo e catodo). Sui due elettrodi si depositano i catalizzatori al fine di accelerare le reazioni chimiche. La presenza dell'elettrolita è indispensabile perché è in grado di favorire la migrazione degli ioni, che si producono in seguito alla reazione di ossidazione del combustibile; questo aspetto è importante al fine di chiudere il circuito elettrico all'interno del dispositivo. Il combustibile e il comburente gassoso sono alimentati rispettivamente all'anodo e al catodo e generano energia elettrica attraverso reazioni di trasferimento elettronico agli elettrodi. Il combustibile e il comburente più utilizzati sono l'idrogeno e l'ossigeno.

Il combustibile, alimentato all'anodo (elettrodo negativo), 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 3**).

L'ossidante, alimentato al catodo (elettrodo positivo), 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.

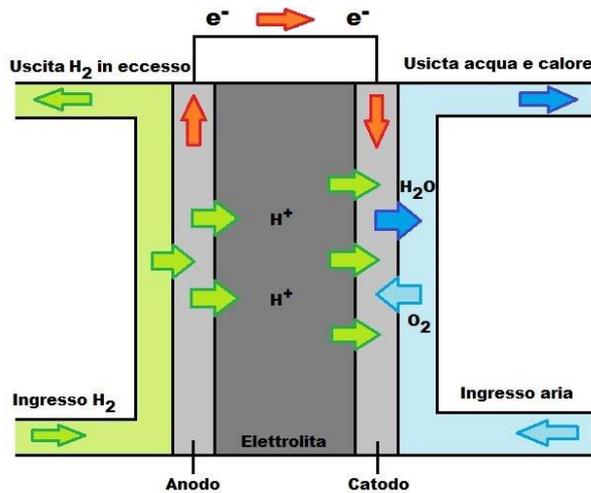


Figura 3: Principi di funzionamento di una cella a combustibile [2]

Una singola cella è in grado di produrre una tensione di circa 0,7 V e un valore di intensità di corrente compreso tra 300 e 800 mA/cm², quindi, per realizzare il voltaggio e la potenza desiderata si devono disporre le singole celle in serie, intervallando tra di loro dei piatti bipolari, formando in questo modo il cosiddetto “stack” (Figura 4). Gli stack vengono successivamente assemblati in moduli, per ottenere dei generatori in grado di realizzare la potenza richiesta.

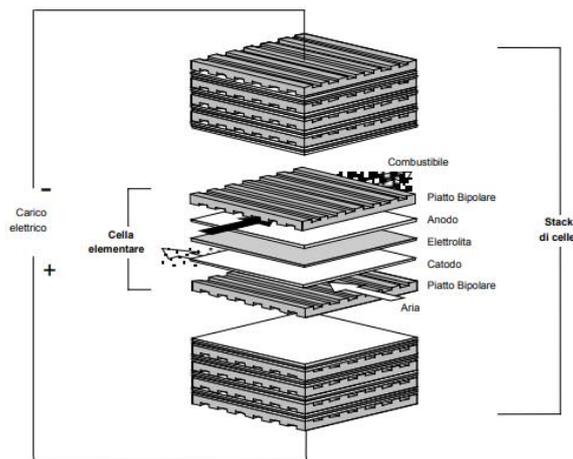


Figura 4: Stack di celle a combustibile [7]

In conclusione, volendo fare un veloce confronto tra le pile e gli accumulatori, andando a individuare cosa li rende completamente differenti, l'aspetto che risalta maggiormente è che la cella a combustibile è un dispositivo in grado di convertire indefinitamente l'energia chimica in energia elettrica quindi, teoricamente, è in grado di fornire energia elettrica fintantoché si alimentano rispettivamente il combustibile e il comburente. In realtà, l'usura, la degradazione o il malfunzionamento dei vari componenti ne limita la durata.

In tal senso, le FC costituiscono una delle prospettive più promettenti per la sostituzione e il disuso dei combustibili fossili.

1.2.3. Tipologie di celle a combustibile

È possibile annoverare un'ampia varietà di celle a combustibile; le si possono suddividere sulla base di diversi parametri quali: il tipo di elettrolita impiegato, il tipo di combustibile utilizzato, in base alla temperatura di funzionamento della cella ed infine a seconda che il combustibile venga «processato» all'esterno (external reforming) o all'interno (internal reforming) della cella stessa [8].

È altresì vero che la classificazione più comune si basa essenzialmente sul tipo di elettrolita utilizzato. In base alla tipologia di elettrolita utilizzato, le celle a combustibili si distinguono in:

- Celle a combustibile alcaline (**AFC** - Alkaline Fuel Cells);
- Celle a combustibile ad acido fosforico (**PAFC** - Phosphoric Acid Fuel Cells);
- Celle a combustibile a carbonati fusi (**MCFC** - Molten Carbonates Fuel Cells);
- Celle a combustibile ad ossidi solidi (**SOFC** - Solid Oxide Fuel Cells);
- Celle ad elettrolita polimerico (**PEMFC** - Proton Exchange Membrane Fuel Cells)

Ogni tipologia di cella ha un proprio range di temperatura all'interno del quale può operare. Tali intervalli possono differire anche notevolmente.

Infatti, sulla base delle diverse temperature di funzionamento, si possono individuare 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.

D'altro canto, la peculiarità di avere temperature operative differenti, fa sì che le stesse FC siano tra loro difformi. Una bassa temperatura operativa ne implica una fase di start - up immediata oltre che una semplicità del sistema stesso. Di contro, ad alte temperature di esercizio, non è necessario ricorrere all'utilizzo di metalli nobili come catalizzatori; inoltre, il calore esausto prodotto ad alte temperature, lo si può recuperare e pensare di abbinarlo a un impianto di cogenerazione. Infine, grazie all'alta temperatura, è possibile avere il reforming interno e di conseguenza realizzare la produzione in loco del combustibile primario (H₂) attraverso la conversione di gas naturale in idrogeno [8].

Oltre a queste tipologie di FC precedentemente elencate, una particolare variante di **PEMFC** che negli ultimi anni ha avuto un notevole interesse riguarda le celle a combustibile a metanolo diretto (**DMFC** -Direct Methanol Fuel Cells), nelle quali il combustibile alimentato non è più l'idrogeno bensì il metanolo, che viene ossidato a CO₂ e H₂O. L'introduzione del termine "diretto" accanto all'acronimo DMFC serve a specificare che il metanolo era stato già precedentemente utilizzato nelle celle a combustibile, ma come fonte per produrre idrogeno, cioè come combustibile indiretto. Attualmente si stanno studiando FC che utilizzano anche alcol più pesanti (etanolo e propanolo).

Nella successiva tabella, sono riportate e riassunte le differenti tipologie di FC, mettendo in luce le loro principali caratteristiche:

Tabella 1: Caratteristiche principali delle celle a combustibili [8]

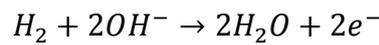
	Celle a bassa temperatura			Celle ad alta Temperatura	
	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC [9]
Elettrolita	Membrana a scambio protonico	Soluzione acquosa di idrossido di potassio in matrice porosa	Acido fosforico liquido in matrice porosa	Carbonato di litio e potassio su matrice porosa	Zirconia stabilizzata con yttria
Combustibile	Idrogeno, metanolo (DMFC), etanolo (DEFC)	Idrogeno puro	Idrogeno, gas naturale, metanolo	Idrogeno, gas riformati	Idrogeno, gas riformati
Catalizzatore	Pt (anodo) e PtCo (catodo)	Nickel, Pt/Pd	Platino	Nickel	Ni/YSZ (anodo) e manganito (catodo)
Temperatura operativa (°C)	60-100	70-120	160-220	600-800	600-1000
Efficienza elettrica (%)	40-50	60	40-50	45-55	45-60
Densità potenza (mW/cm²)	300-900	300-500	150-300	150	150-270
Power Range	1-500 kW	5-150 kW	50 kW-10 MW	50 kW-20 MW	50 kW-50 MW

1.2.3.1. AFC: cella a combustibile alcalina

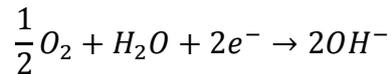
Le celle alcaline (AFC, Alkaline Fuel Cell) sono dei dispositivi che operano a temperatura bassa, normalmente fra 70 e 120 °C ed utilizzano come elettrolita una soluzione acquosa di idrossido di potassio (KOH) che può essere fatto circolare attraverso la cella o allo stesso tempo, può essere contenuto in una matrice di asbesto.

Le semi-reazioni che si realizzano in una cella alcalina sono:

Reazione anodica



Reazione catodica



A differenza delle PEMFC, l'acqua si forma all'anodo e viene espulsa insieme all'idrogeno residuo.

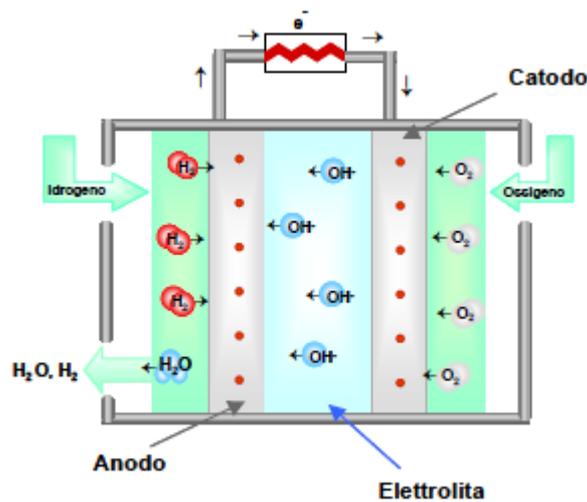


Figura 5: AFC [7]

A differenza di altre tipologie di celle (ad esempio celle ad acido fosforico), le AFC presentano una serie di vantaggi:

- Alti rendimenti elettrici che possono arrivare fino al 65%;
- Costi contenuti per la realizzazione della cella dovuti all'economicità dei componenti che costituiscono la cella stessa. Infatti non è indispensabile usare un alto quantitativo di Pt;
- Durabilità della cella molto elevata (10.000-15.000 ore), legata alla buona compatibilità dei materiali di cella.

La principale problematica legata alle AFC è riconducibile alla scarsissima tolleranza alle impurezze eventualmente presenti nei gas di alimentazione; eventuali tracce di composti carboniosi presenti all'interno dei gas reagirebbero con gli ioni OH⁻ andando a compromettere le semi-reazioni di cella. In tal senso, è alquanto complicato l'uso di gas di sintesi ottenuti con processi di reforming poiché in questi solitamente sono presenti, anche solo in piccole tracce, delle impurezze. Inoltre, anche l'uso della stessa aria, come comburente, è fortemente sconsigliato poiché, in essa, è normalmente presente un contenuto di CO₂ superiore ai 300 ppm. Pertanto è necessario operare con reagenti estremamente puri o in alternativa, sarebbe necessario dotare la cella di un costoso sistema di purificazione che renderebbe le celle alcaline poco appetibili per lo sviluppo di impianti di generazione di potenza

stazionaria. In passato sono state condotte delle ricerche orientate allo sviluppo di AFC per impieghi nella trazione o per usi militari.

Infine, è altresì importante ricordare che questa tecnologia è stata impiegata, fin dagli anni '60, con successo in molti programmi della NASA (Shuttle e Apollo).

Tabella 2: Caratteristiche AFC [7]

MATERIALI AFC	
Membrana	Membrane perfluorosolfoniche
Anodo	Elettrodi carboniosi con catalizzatore a base di Pt/Ru (2-4 mg/cm ²)
Catodo	Elettrodi carboniosi con catalizzatore a base di Pt (2-4 mg/cm ²)
Piatti bipolari	Grafite

1.2.3.2. PAFC: celle a combustibile ad acido fosforico

Le celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC) hanno una struttura ed un funzionamento molto simile alle PEMFC, salvo che in questo caso l'elettrolita è costituito da acido fosforico al 100% impregnato su una matrice amorfa (PTFE-SiC). Esse lavorano a temperature superiori rispetto agli altri tipi di celle a bassa temperatura e nello specifico, la temperatura è di 200 °C.

La temperatura di esercizio del dispositivo è tale da non richiedere che i gas di alimentazione siano completamente puri, ma allo stesso tempo non è così elevata da creare problemi ai materiali della cella; è pertanto possibile utilizzare, come reagenti, delle correnti gassose che provengono da altri processi (reforming di idrocarburi), senza che sia necessario ricorrere a degli stadi di purificazione intermedi.

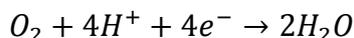
Una peculiarità di questo tipo di sistema è che si dispone di un quantitativo di calore ad una temperatura tale da poterlo utilizzare internamente all'impianto, che per utenze esterne di cogenerazione.

Le reazioni che si realizzano in una PAFC sono:

Reazione anodica



Reazione catodica



Analogamente alle PEMFC, l'acqua si produce al catodo e la si rimuove con un eccesso di aria. Se si utilizza come corrente di alimentazione gas di sintesi, è indispensabile convertire tutto il monossido di carbonio in idrogeno e anidride carbonica. Eventuali tracce di CO presenti nel gas che viene insufflato all'anodo, comporta un avvelenamento dei catalizzatori elettrodi oltre che una repentina diminuzione del rendimento di cella.

La massima percentuale di CO che può essere ammesso dalla cella è di circa 1%.

Gli elettrodi sono costituiti da un materiale carbonioso altamente poroso nel quale si disperdono piccole particelle di platino.

L'elettrodo viene affacciato all'elettrolita andando così a realizzare un sistema a tre fasi (gas, Pt-C, elettrolita) nel quale si origina il processo elettrochimico.

Come già spiegato nel paragrafo §1.2.2., andando ad utilizzare delle piastre bipolari, gli elettrodi sono assemblati in modo tale da formare uno stack; l'utilizzo delle lastre bipolari oltre che favorire il

contatto elettrico tra una cella e l'altra, favoriscono il contatto dei gas di alimentazione con gli elettrodi, grazie alla particolare configurazione a doppia scanalatura delle stesse piastre.

Dal punto di vista applicativo, le PAFC sono utilizzate principalmente in applicazioni stazionarie e nei sistemi di trasporto (autobus urbani). Quest'ultima applicazione ha riscosso successo prima del grosso sviluppo delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico.

Tabella 3: Caratteristiche PAFC [7]

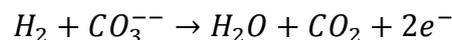
MATERIALI PAFC	
Elettrolita	Acido fosforico liquido in matrice porosa (PTFE-SiC)
Anodo	Elettrodi di carbone con catalizzatore a base di Pt legato al PTFE (0.10 mg/cm ²)
Catodo	Elettrodi di carbone con catalizzatore a base di Pt legato al PTFE (0.50 mg/cm ²)
Piatti bipolari	Grafite

1.2.3.3. MCFC: celle a combustibile a carbonati fusi

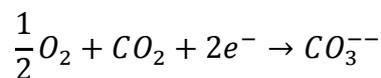
Le celle a carbonati fusi (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) sono costituite da un elettrolita formato da una soluzione di carbonati alcalini, impregnati in una matrice porosa ceramica; gli elettrodi sono a base di nichel (ossido di nichel drogato con litio al catodo e nichel cromo all'anodo).

Le reazioni che si hanno in una cella a carbonati fusi sono:

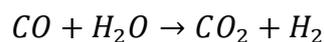
Reazione anodica



Reazione catodica



La corrente di alimentazione, all'anodo, può contenere tracce di monossido di carbonio, caso in cui lo stesso flusso sia ottenuto da processi di reforming di idrocarburi o dalla gassificazione del carbone. In questo caso, il CO reagisce con l'acqua che si forma, producendo ulteriore idrogeno:



L'anidride carbonica in uscita all'anodo viene riciclata al catodo (come si può notare in **Figura 6**).

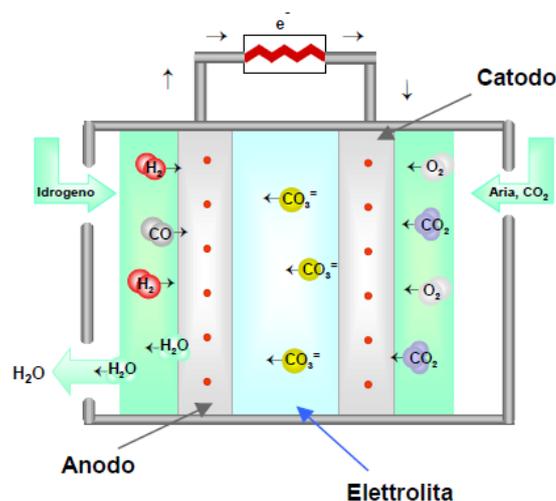


Figura 6: Cella a combustibile a carbonati fusi [7]

La temperatura operativa è di circa 650 °C e questo valore fa sì che le MCFC, rispetto alle celle che operano a bassa temperatura, presentino alcuni vantaggi:

- Le cinetiche di reazioni sono più veloci pertanto, non è necessario l'ausilio di metalli preziosi come catalizzatori;
- È possibile far uso di differenti tipi di combustibili, con possibilità ad esempio di alimentare la cella direttamente con gas naturale, poiché non è necessario utilizzare una sezione di trattamento della corrente di alimentazione;
- possibilità di cogenerare.

A differenza delle celle a bassa temperatura, con le MCFC è possibile realizzare impianti con efficienze più elevate (si possono ottenere efficienze > 45%, è altresì possibile arrivare al 60-70% in cicli combinati con turbina).

D'altro canto, se da una parte le alte temperature di funzionamento creano enormi vantaggi, dall'altra è sorgente di svantaggi; l'elevata corrosività dell'elettrolita crea particolari problemi strutturali alla componentistica della cella stessa e tale difficoltà fa sì che la tecnologia stia incontrando ancora difficoltà ad affermarsi.

È possibile annoverare altri problemi tra cui la dissoluzione del catodo, la corrosione che riguarda le componenti metalliche, come ad esempio i piatti bipolari e la sinterizzazione dell'anodo di nichel.

Le MCFC sono particolarmente sensibili e mostrano scarsa tolleranza ai composti solforosi (H₂S, COS). Il massimo quantitativo di zolfo ammesso in cella deve essere inferiore a 1 ppm.

Dal punto di vista applicativo, le MCFC sono utilizzate principalmente in applicazioni stazionarie per la generazione di energia elettrica.

Tabella 4: Caratteristiche MCFC [7]

MATERIALI MCFC	
Elettrolita	Soluzione di carbonati alcalini, impregnati in una matrice porosa ceramica
Anodo	Ni-Cromo o Ni-Alluminio
Catodo	Ossido di nichel drogato con litio
Piatti bipolari	Leghe metalliche per sopperire alle alte temperature

1.2.3.4. SOFC: celle a combustibile ad ossidi solidi

La temperatura operativa delle celle ad ossidi solidi (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) è molto elevata (circa 900-1000 °C) e questo è necessario al fine di garantire una sufficiente conducibilità all'elettrolita ceramico.

Per quanto riguarda questa tipologia di cella sono state sviluppate e quindi realizzate tre differenti configurazioni, che si differenziano per la forma della cella, spessore e dimensione dei componenti e per la geometria dei canali all'interno dei quali fluiscono i gas reagenti.:

- Tubolare;
- Monolitica;
- Planare

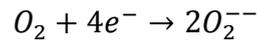
Indipendentemente dalla configurazione adottata, l'elettrolita utilizzato è un materiale ceramico (ossido di zirconio che viene stabilizzato con ossido di ittrio), il catodo è costituito da un manganito di lantanio drogato con stronzio ed infine, l'anodo è un cermet di ossido di nichel e ossido di zirconio. Essendo i componenti allo stato solido, i problemi legati alla corrosione e all'evaporazione, tipici delle celle con elettrolita liquido, vengono eliminati nelle SOFC.

Le reazioni che avvengono in una cella a ossidi solidi sono:

Reazione anodica



Reazione catodica



Come per le MCFC, l'elevata temperatura operativa consente l'alimentazione diretta di metano, idrocarburi leggeri o gas da carbone, pertanto non è necessario un sistema di conversione e di purificazione del combustibile prima di alimentare la cella. Questo comporta notevoli semplificazioni impiantistiche a differenza delle celle a bassa temperatura.

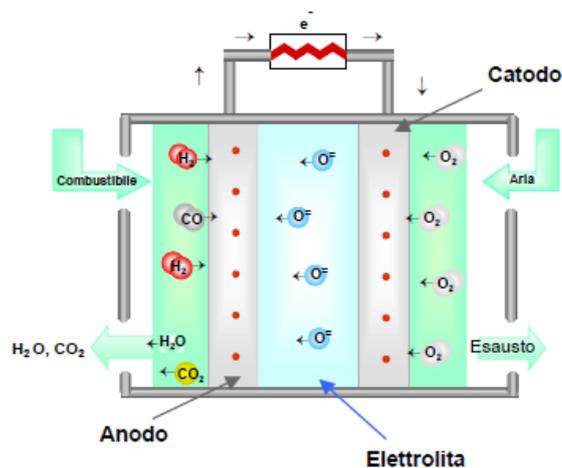


Figura 7: Cella a combustibile ad ossidi solidi [7]

Inoltre, l'elevata temperatura consente di avere notevoli quantitativi di calore di scarto che può essere recuperato in cicli in combinazione con turbine a gas, per i quali l'efficienza elettrica raggiunge valori importanti.

D'altra parte, le condizioni operative creano numerosi problemi alla degradazione dei materiali e al loro assemblaggio. Numerose ricerche mirano a risolvere queste problematiche andando a ridurre la temperatura di esercizio dagli attuali 1000 °C a circa 700-800°C, ma ancora nessun risultato soddisfacente sembra esserci.

Dal punto di vista applicativo, le SOFC sono utilizzate principalmente in applicazioni stazionarie per la generazione di energia elettrica. Celle di questo tipo vengono ritenute adatte anche per applicazioni nel settore della trazione.

Tabella 5: Caratteristiche SOFC [7]

MATERIALI SOFC	
Elettrolita	materiale ceramico (ossido di zirconio che viene stabilizzato con ossido di ittrio)
Anodo	Cermet di ossido di nichel e ossido di zirconio
Catodo	Manganito di lantanio drogato con stronzio

1.2.3.5. PEMFC: cella a combustibile con membrana a scambio protonico

Un'altra tipologia di cella a combustibile è quella con membrana a scambio protonico. Questa FC è tra le più studiate e nello specifico, anche questo lavoro di tesi si incentrerà principalmente su di esse. Prima di entrare nel merito del lavoro di tesi, si riporta di seguito una descrizione delle principali caratteristiche del PEMFC.

La temperatura operativa delle celle ad elettrolita polimerico è compresa tra 60 e 100 °C; esse utilizzano una membrana solforica perfluorurata, come elettrolita e la principale caratteristica di questa membrana è legata alla sua elevata conducibilità protonica. A valle e a monte della membrana polimerica sono presenti gli elettrodi, strutture a base di carbonio altamente porose, su cui viene disperso il catalizzatore costituito da platino o in alternativa dalle sue leghe.

Questa singola cella (detta MEA: membrane electrode assembly) viene collegata in serie, per realizzare il voltaggio e la potenza richiesta; per realizzare il collegamento delle singole celle, si utilizza una piastra bipolare di materiale conduttore (di solito grafite). Su di essa sono presenti delle scanalature create appositamente per permettere il rifornimento dei due elettrodi dei rispettivi gas. In questo modo il gas (H_2 da una parte e O_2 dall'altra) arriva, attraverso le scanalature, al rispettivo elettrodo poroso dove si realizzano le rispettive reazioni redox, la mobilità degli ioni è garantita dall'elettrolita.

Allo stesso tempo, la piastra bipolare la si utilizza anche per il raffreddamento della cella a combustibile poiché parte dell'energia chimica viene dissipata sottoforma di calore. Infatti, oltre alle scanalature già citate precedentemente, sono presenti dei canali attraverso i quali viene fatto fluire un fluido di raffreddamento.

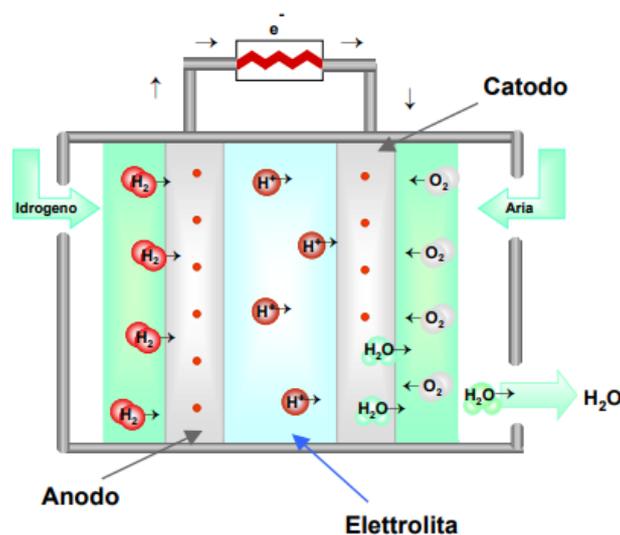
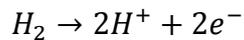


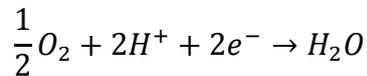
Figura 8: PEMFC [7]

Le reazioni che si innescano in una cella ad elettrolita polimerico sono rispettivamente:

Reazione anodica



Reazione catodica



La temperatura operativa del dispositivo non è altissima, pertanto, è indispensabile l'ausilio di un materiale elettrocatalitico (Pt) al fine di favorire la cinetica della/e reazione/i elettrochimiche.

La sintesi degli elettrodi porosi si effettua andando a depositare il Pt, finemente disperso, su uno strato di polvere di grafite (legata con un polimero, spesso teflon, PTFE politetrafluoroetilene). Esistono tuttavia altre tecniche per depositare il materiale elettrocatalitico sugli elettrodi.

Il ruolo assunto dalla membrana è quello di trasferire gli ioni H^+ dallo scomparto anodico a quello catodico. In quest'ultimo compartimento si pone il problema dello smaltimento dell'acqua, che si origina in seguito alla reazione catodica. Il prodotto di reazione, l'acqua, viene espulso al catodo utilizzando un flusso in eccesso di aria.

Per quanto riguarda l'alimentazione dell'anodo, è preferibile l'uso di idrogeno puro. Infatti, se si utilizzasse come combustibile (all'anodo) i gas di sintesi provenienti da altri processi, sarebbe necessario rimuovere o convertire eventuali impurità presenti in esso, come l'ossido di carbonio, in anidride carbonica ed idrogeno. La presenza di impurezze (CO) all'interno del gas da inviare all'anodo, anche in tracce, comporta un avvelenamento del catalizzatore elettrodico.

Il quantitativo massimo di CO che una cella è in grado di tollerare deve essere inferiore ai 10 ppm.

Un altro aspetto cruciale nelle FC di tipo PEM riguarda la gestione del prodotto di reazione.

La presenza dell'acqua può andare ad incidere sia positivamente che negativamente sulle prestazioni della cella stessa. Nello specifico, la presenza del prodotto di reazione migliora e favorisce la conducibilità ionica della membrana ma, allo stesso tempo, può andare a sfavorire l'attività catalitica. Eventuali tracce di acqua in altre zone della cella potrebbero opporsi al flusso del reagente (aumenta la resistenza al trasporto di massa) o addirittura, potrebbero ridurre l'area attiva del catalizzatore. Quest'ultimo aspetto si verifica in seguito all'allagamento dei pori dello strato catalitico.

A differenza delle altre tipologie di celle, le PEMFC presentano notevoli vantaggi:

- lo stack presenta un'elevata densità di potenza (attualmente $> 1 \text{ kW/l}$, $> 1 \text{ kW/kg}$);
- non sono presenti problemi di corrosione tipici delle celle con elettrolita liquido;
- avviamento veloce (dell'ordine del minuto).

D'altro canto, lavorare a basse temperature comporta alcuni svantaggi per le FC rispetto alle altre varianti e nello specifico:

- bassissima tolleranza al CO eventualmente presente nel combustibile;
- necessità di utilizzare catalizzatori costosi;

Per sopperire a questi svantaggi, ci sono una serie di ricerche orientate allo sviluppo e l'implementazione di membrane in grado di lavorare a temperature più elevate (fino a 200°C). Alcuni esempi di queste membrane sono la **PEEK** (Polietero-etero-chetone), la **PEI** (Polieteroimmide) ecc...

Tabella 6: Caratteristiche PEMFC [7]

MATERIALI PEMFC	
Elettrolita	Membrana solfonica perfluorurata
Anodo	Pt disperso su un materiale di carbonio altamente poroso (0.2-0.4 mg/cm ²)
Catodo	PtCo disperso su un materiale di carbonio altamente poroso (0.2-0.4 mg/cm ²)
Piatti Bipolari	Grafite

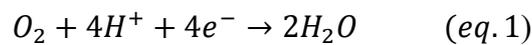
1.2.4. Reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR)

La comprensione totale della ORR è cruciale per la sintesi e la ricerca di catalizzatori PGM-free. Tale reazione è molto complessa e interessa una serie di stadi intermedi, particolarmente influenzabili dal pH, dalla struttura o composizione del catalizzatore e dalla capacità di solvatare dell'elettrolita [10]. Tale reazione può intercorrere attraverso due differenti meccanismi che possono differire a seconda dell'ambiente di reazione.

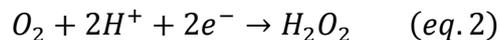
1.2.4.1. ORR in ambiente acido

Per quanto riguarda la ORR in ambiente acido, i meccanismi che potrebbero avvenire sono due ma ciò che li differenzia rispetto ai meccanismi citati precedentemente sono i prodotti di reazione.

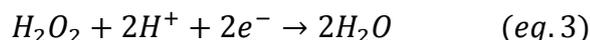
- **primo meccanismo:** si ha il trasferimento diretto di 4 elettroni con formazione di acqua



- **secondo meccanismo:** in questo caso si hanno due reazioni; nella prima reazione l'ossigeno si riduce formando un intermedio di reazione: il perossido di idrogeno



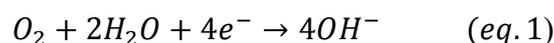
Successivamente questo intermedio dà luogo ad una successiva una reazione di riduzione (eq.3):



1.2.4.2. ORR in ambiente basico

Come evidenziato precedentemente, la reazione di ORR segue differenti meccanismi di reazione che sono influenzabili dall'ambiente di reazione:

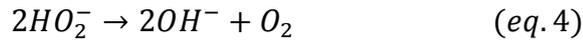
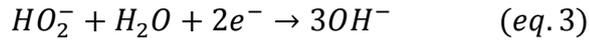
- **primo meccanismo:** si ha il trasferimento diretto di 4 elettroni con formazione di ioni idrossido in ambiente basico.



- **secondo meccanismo:** in questo caso si hanno due reazioni; nella prima reazione l'ossigeno si riduce formando un intermedio di reazione: l'idroperossido (ambiente basico)



Successivamente questo intermedio può dar luogo a una reazione di riduzione (eq.3) o di dismutazione (eq. 4). In entrambe le reazioni si ha un trasferimento di 2 elettroni.



Di seguito, in **figura 9** si mette in luce il meccanismo di ORR in ambiente alcalino. Esso ha luogo a seconda del meccanismo, nell'inner Helmholtz plane (IHP) o nell'outer Helmholtz plane (OHP) [10].

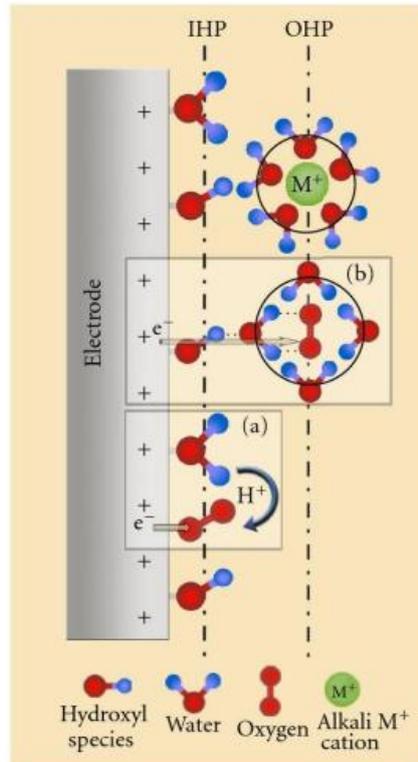


Figura 9: Meccanismo di ORR sulla superficie dell'elettrodo: (a) inner-mechanism e (b) outer-mechanism [10]

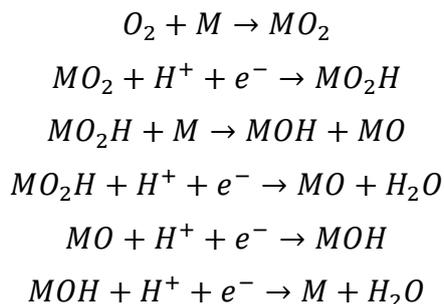
Il primo meccanismo si pensa essere il più efficace poiché si ha la completa riduzione dell'ossigeno. Si verifica un forte chemiadsorbimento della molecola di ossigeno (meccanismo “inner”) sulla superficie catalitica così come illustrato in **figura 9 (a)**.

In alternativa, la reazione può seguire due step di riduzione (secondo meccanismo) con formazione di un intermedio di reazione.

Questo secondo meccanismo ha luogo nel OHP e in un primo momento (eq.2) un OH⁻ adsorbito interagisce con una molecola di ossigeno solvatata, stabilizzandola e promuovendo il trasferimento di 2e⁻ all'anione perossido (**figura 9 (b)**). Successivamente, può verificarsi la reazione di riduzione (eq.3) o quella di dismutazione (eq.4).

Il meccanismo cinetico della reazione è abbastanza complicato a causa dell'elevata forza del legame tra i due atomi di ossigeno pertanto, nel momento in cui si verifica l'adsorbimento della molecola di ossigeno sulla superficie catalitica, questa dà origine a specie molto stabili (Pt-O o Pt-OH). Inoltre, la reazione di ORR è una reazione di trasferimento di carica a 4 elettroni che rende il meccanismo cinetico abbastanza complesso.

Il meccanismo cinetico maggiormente accettato nella comunità scientifica, si compone di molti stadi con formazione di intermedi di reazione (di varia natura) adsorbiti [8]:



Il secondo stadio, quello che dà luogo a MO_2H , è quello determinante.

In conclusione, si pensa che l'aggiunta di metalli meno nobili al platino induce la diminuzione dello stato di ossidazione del platino, riduce la distanza di legame tra i due atomi di platino e quindi favorisce l'adsorbimento dell' O_2 ed infine, evita che si formi l'ossido di platino.

1.2.5. Termodinamica della cella

In questo paragrafo si vuole mettere in luce alcuni concetti che riguardano la termodinamica di una cella a combustibile.

Per una cella che opera in condizioni di equilibrio, a temperatura e pressione costante, l'energia massima disponibile è calcolabile dalla seguente relazione:

$$\Delta_r G = -nFE_{rev}$$

In condizioni standard, la massima tensione teorica ottenibile da una cella a idrogeno e ossigeno è pari a $E_{rev} = 1.229V$

Quando non si verifica alcun passaggio di corrente nel circuito esterno, la forza elettromotrice (ΔE_{rev}) tra gli elettrodi è massima. Tuttavia, quando la corrente inizia a circolare si ha un discostamento dall'equilibrio a causa dei fenomeni di polarizzazione (sovratensioni).

Si denota una diminuzione dell'energia elettrica fornita, rispetto a quella teorica.

La **figura 10** riporta una tipica curva di polarizzazione e in essa sono visibili tre differenti regioni.

Si distinguono tre principali tipi di polarizzazione: di attivazione, ohmica e di concentrazione.

- **Sovratensione di attivazione:** è osservabile a bassi valori di densità di corrente ed è collegata allo stadio lento della reazione. Questa sovratensione è dovuta alla reazione elettrodica, 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;
- **Caduta ohmica:** è collegabile alla resistenza che il flusso di ioni e di elettroni subiscono per migrare attraverso l'elettrolita, nel primo caso, e i materiali di elettrodo, nel secondo. Si può incidere sulla caduta ohmica (ridurla) utilizzando elettroliti ad elevata conducibilità ionica o diminuendo la distanza tra gli elettrodi;
- **Sovratensione di concentrazione:** è riconducibile ai fenomeni di trasporto di massa che limitano ed ostacolano le reazioni agli elettrodi.

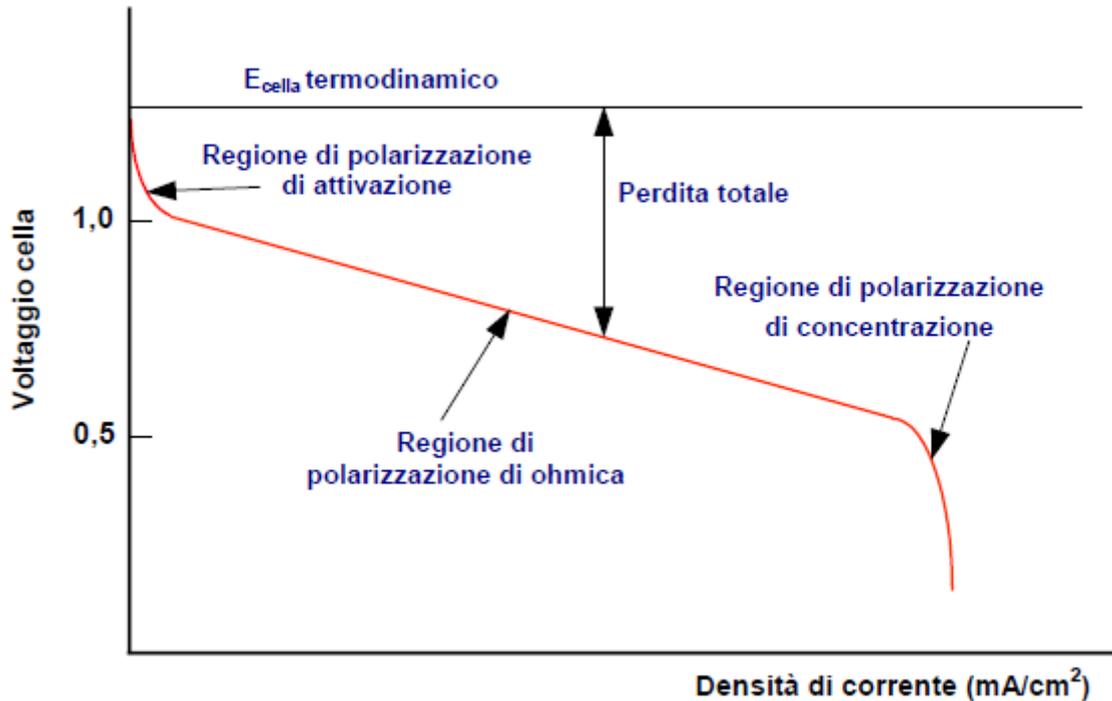


Figura 10: curva di polarizzazione [10]

1.2.6. Efficienza di una fuel cell

L'energia chimica fornita dal combustibile non viene completamente convertita in energia elettrica a causa di una serie di problematiche che intercorrono durante il processo elettrochimico; l'energia elettrica prodotta (W_e), infatti, è correlabile all'energia chimica attraverso la seguente relazione:

$$W_e = \eta_T * W_C$$

dove W_C è l'energia chimica fornita dal combustibile e η_T l'efficienza totale del sistema analizzato. Andando ad analizzare singolarmente l'efficienza totale (η_T), quest'ultima è definita come il prodotto tra l'efficienza di utilizzo del combustibile (η_C), l'efficienza di Gibbs (η_G) e l'efficienza elettrica o di tensione (η_V).

$$\eta_T = \eta_C \eta_G \eta_V$$

1. L'efficienza di utilizzo del combustibile (η_C) rappresenta la quantità di combustibile effettivamente consumato all'interno della cella. Questo parametro è influenzato dalla cinetica di reazione e quindi, da tutti quei parametri/aspetti che la possono modificare (temperatura, geometria della cella, attività catalitica degli elettrodi ecc....)
2. Si definisce *efficienza di Gibbs* (η_G) il rapporto tra l'energia libera di Gibbs e l'entalpia della reazione chimica coinvolta:

$$\eta_G = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H}$$

L'efficienza di Gibbs dipende dal tipo di combustibile utilizzato e della temperatura di esercizio della cella.

3. Si definisce *efficienza elettrica o efficienza di tensione* (η_V), il rapporto tra il valore effettivo della tensione (V), calcolabile come $(\Delta E_{rev} - R_{tot}I)$, e quello termodinamico teorico (ΔE_{rev}):

$$\eta_V = \frac{V}{\Delta E_{rev}}$$

Con R_{tot} si intende la resistenza interna totale di una cella a combustibile mentre, ΔE_{rev} rappresenta la forza elettromotrice della fuel cell.

Si ricorda che la forza elettromotrice della cella (ΔE_{rev}) è definita dalla relazione:

$$\Delta E_{rev} = -\frac{\Delta_r G}{nF}$$

dove n rappresenta il numero di elettroni coinvolti nella reazione e F la costante di Faraday.

Solitamente, il contributo più rilevante all'interno della resistenza interna è dovuto alla sovratensione di attivazione, collegabile, come detto precedentemente, alla lentezza dei processi elettrochimici che avvengono in cella.

Questa sovratensione la si può descrivere attraverso l'equazione di Tafel:

$$\eta = a + b \ln |j| \quad (\text{forma canonica})$$

dove a e b sono rispettivamente delle costanti definite come:

$$a = \frac{RT}{\alpha n F} \ln j_0 \quad b = -\frac{RT}{\alpha n F}$$

Riarrangiando l'equazione di Tafel (forma canonica), ritrovo la seguente espressione alternativa della stessa equazione:

$$\eta = b \ln \frac{|j|}{j_0} \quad (\text{forma alternativa})$$

dove j_0 è la densità di corrente di scambio (A/m^2) mentre la costante b è un coefficiente chiamato "pendenza di Tafel" (in volt).

Dalla equazione di Tafel si può notare che variando il coefficiente b ed il parametro j_0 si contribuisce a modificare la η e di conseguenza, ad abbassare l'efficienza di tensione η_V .

È indispensabile prestare attenzione alla scelta del materiale elettrodico poiché tale scelta, si ripercuote direttamente sui parametri precedentemente citati (b e j_0).

In conclusione, un'ultima considerazione riguarda il processo di riduzione dell'ossigeno che presenta una densità di corrente di scambio (j_o) di alcuni ordini di grandezza inferiore rispetto a quella del processo anodico, a parità di materiale elettrodico.

1.3. Variabili che influiscono sulla prestazione di una cella a combustibile

Le performance di una cella a combustibile sono influenzabili da alcuni parametri operativi (pressione, impurezze, temperatura e composizione dei gas) che possono incidere sulle sovratensioni e possono modificare il potenziale reversibile di cella. Nelle successive sezioni verranno illustrati dettagliatamente ed in modo esaustivo ogni singolo parametro.

1.3.1. Temperatura e pressione

Una variazione delle condizioni operative di temperatura e pressione si ripercuotono, inevitabilmente, sull'energia libera di Gibbs e di conseguenza, sul potenziale reversibile di cella E_{rev} .

Nello specifico, il potenziale di cella ha un andamento decrescente all'aumentare della temperatura poiché la variazione di entropia, nella reazione tra ossigeno e idrogeno, è negativa. Analogamente, sempre considerando la stessa reazione, il potenziale reversibile aumenta all'aumentare della pressione perché la variazione di volume è negativa.

In pratica un aumento di temperatura:

- migliora notevolmente (aumenta) la conducibilità ionica dell'elettrolita e quindi si riduce la caduta ohmica;
- riduce la sovratensione di concentrazione poiché vengono migliorati i fenomeni di trasporto;
- riduce la sovratensione di attivazione perché un alto valore di temperatura migliora la cinetica di reazione;
- migliora la tolleranza alle impurezze presenti nella corrente gassosa di alimentazione.

In aggiunta, lavorando ad alte temperature è possibile associare un ciclo cogenerativo per il recupero energetico, così come precedentemente illustrato nei paragrafi §1.2.2.3 e §1.2.2.4.

D'altro canto, lavorare ad elevati valori di temperature comporta una serie di problematiche alla stabilità dei materiali utilizzati. Si possono verificare fenomeni di sinterizzazione e cristallizzazione dei catalizzatori, problemi di corrosione ed infine si può indurre la degradazione dell'elettrolita.

Per quanto riguarda l'effetto della pressione, essa incide positivamente sulle prestazioni di cella perché andando ad aumentare la pressione di esercizio si attenua la polarizzazione di cella.

Infatti, alti valori di pressione migliorano sia la solubilità dei gas nell'elettrolita che i fenomeni di trasporto e questi fenomeni, incidono positivamente sulla polarizzazione di cella.

Tuttavia, lavorando alle alte pressioni si inducono maggiori problemi ai materiali di cella.

1.3.2. Composizione dei gas ed effetto delle impurezze

L'energia elettrica prodotta in una cella a combustibile è direttamente collegabile all'energia fornita dal combustibile.

Di tutto l'idrogeno presente nella corrente gassosa, solo una parte reagisce nel processo elettrochimico, infatti, se andassi a calcolare la conversione si osserverebbe che questa è differente da uno.

Tuttavia, durante il processo elettrochimico si possono verificare anche delle reazioni chimiche parassite tra l'idrogeno e l'ossigeno. In questo caso si ha un incremento della conversione di combustibile, senza tuttavia che si verifichi un aumento diretto della produzione di energia in cella.

Infine, la presenza di impurezza all'interno delle correnti di alimentazione possono influenzare le prestazioni di una cella a combustibile; quantità e specie tollerabili variano con la tipologia di cella, così come illustrato nei paragrafi precedenti (§1.2.3.).

1.4. Problemi legati all'uso dell'idrogeno nelle pile a combustibile

Dal punto di vista commerciale, l'avvento di queste tecnologie sul mercato globale è fortemente limitato dall'idrogeno. Nonostante la sua immensa presenza, non è facile da ottenere in grandi quantità e in modo economico. Nella maggior parte dei casi, la sua produzione dipende dall'uso dei combustibili fossili.

Nonostante ciò, il combustibile maggiormente utilizzato è l' H_2 , che dà luogo a una reazione con un ΔG abbastanza negativo ed è inoltre il reagente più leggero, per cui può dar luogo a dispositivi ad alta energia specifica. D'altronde l'utilizzo di H_2 comporta alcuni inconvenienti di non poco conto: il problema dello stoccaggio (H_2 gassoso ha una densità di energia molto bassa, pari a 0.42 kWh/kg e richiede, pertanto, l'utilizzo di recipienti in pressione. Se si usasse H_2 liquido, aumenterebbe la densità di energia, ma si avrebbe il problema della refrigerazione). Qualche soluzione può venire dall'impiego di particolari materiali quali i metallo-idruri su cui si farebbe adsorbire l'idrogeno. Tuttavia, nessuna delle soluzioni precedentemente citate, risolve del tutto il problema dello stoccaggio. Questa difficoltà ha fatto sì che ci fossero numerose ricerche finalizzate a sostituire l'idrogeno in favore di altri tipi di combustibile, ad esempio metanolo ed acido formico.

Con questi differenti combustibili, si riduce la densità di potenza rispetto all'uso del solo idrogeno, relegando le applicazioni possibili delle celle a combustibile al solo campo dell'elettronica (cellulari e laptop).

In alternativa, è possibile pensare di produrre l'idrogeno tramite un processo di reforming, ma in questo caso si produce anche monossido di carbonio, un composto, che se presente anche in piccole quantità, può creare problemi all'attività catalitica degli elettrodi. In questo caso, si dovrebbe associare un sistema di purificazione per le correnti gassose ma questo andrebbe ad aumentare la complessità del sistema, andando alla lunga ad incidere drasticamente sulla convenienza economica della FC.

Inoltre, l' H_2 non è una fonte primaria di energia ma è solo un mezzo di immagazzinamento di energia (energy carrier), e deve essere prodotto utilizzando altre fonti energetiche [8].

Dal punto di vista della sicurezza del sistema, l'uso dell'idrogeno come combustibile, viene visto dalla collettività come un grave problema; tuttavia, adottando particolari precauzioni, come l'utilizzo di fonti di idrogeno a rilascio controllato (quali gli idruri metallici), l'idrogeno può essere più sicuro dei normali combustibili [8].

2. Stato dell'arte dei catalizzatori non nobili

La crescente domanda di dispositivi mobili e di veicoli elettrici ha raccolto un notevole interesse verso la ricerca e lo sviluppo di risorse energetiche, che siano a basso costo e che, al tempo stesso, abbiano ottime proprietà. In quest'ottica le celle a combustibile assumono un ruolo di primaria importanza poiché presentano una moltitudine di vantaggi, così come già precedentemente illustrato nel capitolo 1.

L'attuale limitata commercializzazione è fortemente legata, ma non solo, ai notevoli costi di capitale dovuti all'uso di catalizzatori a base di Platino (Pt) [11]. Nello specifico, l'uso di questo materiale elettro-catalitico nelle PEMFC è richiesto per le due reazioni elettrochimiche che intercorrono all'interno del dispositivo: l'ossidazione dell'idrogeno (HOR) e la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR).

La HOR si realizza all'anodo della cella e, a causa della relativa veloce cinetica, richiede piccoli quantitativi di catalizzatore. Tuttavia, la cinetica della ORR è lenta, specialmente a pH bassi, e richiede pertanto l'utilizzo di maggiori quantità di catalizzatori a base di platino.

L'individuazione di catalizzatori che non siano costituiti da platino (PGM-free) e che riescano, al tempo stesso, ad essere altamente attivi e durevoli, ha visto negli ultimi anni notevoli progressi.

Lo sviluppo di materiali PGM-free, a differenza dei catalizzatori PGM, è importante non solo per l'elevata economicità ma anche per la particolare tolleranza che questi presentano nei confronti delle impurezze o dei contaminanti (CO, composti dello zolfo ecc...) solitamente presenti nelle correnti di alimentazione.

Inizialmente, per molti anni, sono stati studiati una varietà di materiali alternativi (composti macro ciclici), come la ftalocianina (**figura 11**), che mostrarono una particolare attività verso l'ORR [12].

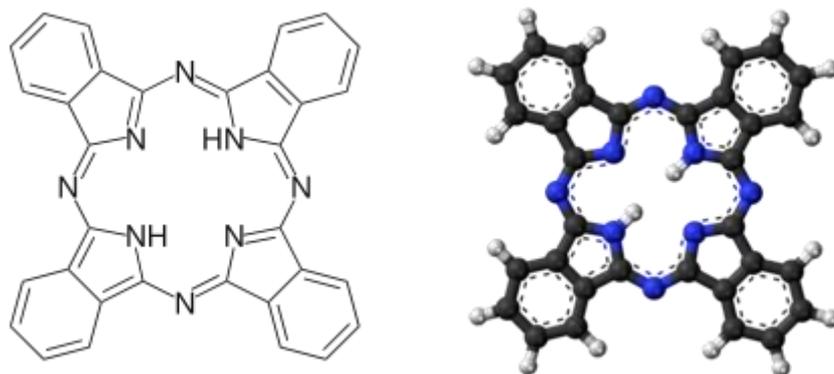


Figura 11: Struttura Ftalocianina

Si è visto che utilizzando la pirolisi su questi nuovi materiali si sono notati miglioramenti in termini di stabilità e attività. Successivamente, invece di utilizzare composti eterociclici, si sono sintetizzati differenti catalizzatori a basso costo, a partire da materiali abbondanti, economici e facilmente reperibili.

Lo studio di catalizzatori privi di platino ha portato allo sviluppo di nuovi materiali costituiti da un metallo di transizione (M: Fe, Co, o / e Mn) e da carbonio co-drogato con azoto (M-N-C) come l'alternativa più promettente ai catalizzatori PGM.

Questi catalizzatori possono essere prodotti utilizzando un'ampia varietà di precursori contenenti C, N e uno (o più) metalli di transizione attivi (principalmente Fe o Co). I metodi di sintesi possono essere molto diversi, anche se solitamente prevedono almeno uno step di pirolisi.

Fra questi, i più interessanti sono i composti Fe–N–C in cui il ferro è tetra-coordinato con l'azoto presente nella matrice carboniosa.

2.1. Primi sviluppi di catalizzatori PGM-free

La prima scoperta di un catalizzatore alternativo per celle a combustibile del tipo PGM-free, risale al 1964 quando fu sviluppato un differente materiale, a base di ftalocianina di cobalto, elettrocataliticamente attivo nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno in presenza di un elettrolita alcalino [13]. Di seguito è stato scoperto che la pirolisi ad alta temperatura, applicata a questi composti macrociclici, ha indotto miglioramenti della stabilità e attività

In seguito a questa scoperta, ci sono state ulteriori ricerche per determinare differenti metalli da associare alle ftalocianine in modo tale da sviluppare un differente catalizzatore che avesse un'attività catalitica maggiore, soprattutto in ambiente acido.

Nel 1979 ci fu un'importante pubblicazione in cui vennero studiati, in maniera approfondita, molto composti chelati con differente atomo centrale (Fe, Co, Ni, Cu) [13].

Le conclusioni di questo studio furono:

- le ftalocianine polimeriche presentavano una maggiore attività rispetto ai monomeri;
- combinando le ftalocianine con un supporto carbonioso, si migliorava l'attività della ORR;
- era indispensabile eseguire un'attivazione termica del catalizzatore per migliorare la sua stabilità in presenza di elettrolita acido e per aumentare l'attività dell'ORR.

Ulteriori studi teorici, basati sulla teoria delle orbitali dei composti a base di ftalocianina costituiti da differente metallo, ha predetto che l'attività della reazione di riduzione dell'ossigeno aumenta, in presenza di questi composti a base di ftalocianina, a seconda che questi siano costituiti da ferro piuttosto che da cobalto. Nello specifico, a seconda del tipo di metallo presente nella ftalocianina, l'attività nei confronti della ORR cambia con il seguente ordine $Cu \approx Ni < Co < Fe$ [13].

Alcuni anni dopo le pubblicazioni del 1979, ci fu un'importante scoperta ad opera di Yeager et al. [14], che svilupparono un promettente catalizzatore PGM-free, particolarmente attivo nei confronti della ORR, sia in presenza di un elettrolita alcalino che acido. Il catalizzatore è stato sintetizzato mediante trattamento termico di poliacrilonitrile (PAN), carbonio ad alta area superficiale (black carbon) e sale di Co (II) o Fe (II). Il catalizzatore è stato confrontato con altri materiali elettrocatalitici ma per ulteriori dettagli si rimanda alla stessa pubblicazione di Yeager et al. [14].

L'aspetto più interessante del lavoro effettuato dal gruppo di ricerca di Yeager è stato di dimostrare e di sintetizzare dei catalizzatori, senza utilizzare come precursori dei complessi metallici costosi, che fossero particolarmente attivi nei confronti della ORR. Questi catalizzatori sono stati sviluppati, come già detto precedentemente, combinando tra loro dei polimeri contenenti azoto, dei sali dei metalli di transizione ed infine un supporto carbonioso.

Successivi studi effettuati da differenti gruppi di ricerca, basati sempre sul lavoro di Yeager et al. [14], hanno cercato di sintetizzare nuovi catalizzatori che avessero una migliore attività e durabilità. Gli stessi materiali sono stati creati a partire da monomeri o polimeri contenenti azoto, aggiungendo un supporto carbonioso ad alta area superficiale ed infine unendo dei precursori polimerici drogati

con eteroatomi. Sono stati così realizzati catalizzatori di carbonio (M–N–C) co-drogati con metalli e azoto, che hanno mostrato prestazioni catalitiche significativamente migliorate.

Tra i metalli studiati, il ferro è la specie metallica più attiva usata nei catalizzatori del tipo M–N–C; seguono, in termini di attività il Cobalto e il Manganese.

Durante la sintesi di questi catalizzatori, è di notevole importanza la scelta dei precursori di azoto, carbonio e dei metalli, al fine di ottenere un materiale particolarmente promettente. Di seguito si descrive come la scelta di questi precursori può incidere sulla struttura dei catalizzatori ottenuti e quindi, sulle performance della cella a combustibile.

2.2. Struttura dei catalizzatori PGM-free

In questa sezione si riportano una serie di pubblicazioni che mostrano l'importanza della struttura dei catalizzatori PGM-free e come questa possa andare ad incidere sulle proprietà del materiale elettrocatalitico [15].

Un primo studio condotto da Proietti et al [15] mette in evidenza che utilizzando come precursore un metal-organic-framework (MOF), un composto metallorganico, si riesce a migliorare le performance della cella a combustibile. Nello specifico, un MOF è un materiale cristallino formato da ioni metallici coordinati a leganti organici.

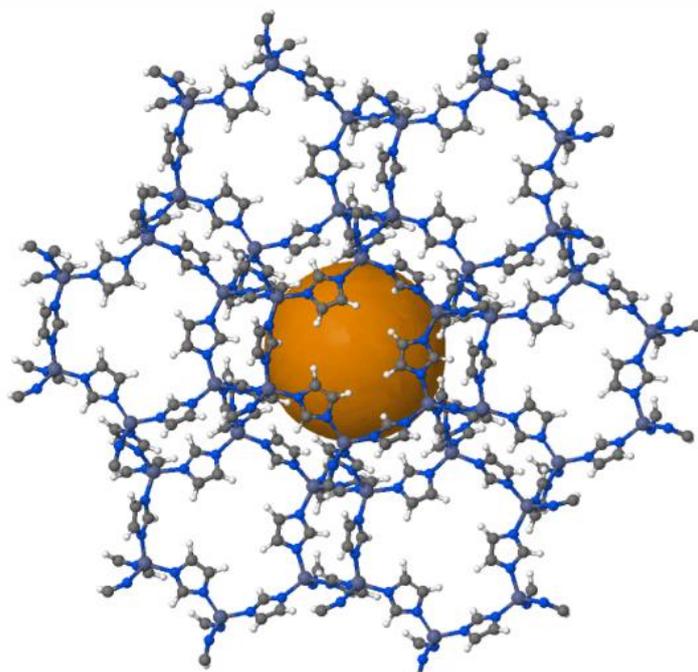


Figura 12: Struttura tipica dello ZIF-8

Infatti, un notevole miglioramento in termini di performance della cella a combustibile, lo si ottiene sostituendo il supporto carbonioso, usato abitualmente, con un differente materiale trattato termicamente: ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework), che non è altro che un MOFs.

Il catalizzatore sintetizzato usando come supporto la ZIF-8 assume una geometria molto simile a quella cristallina dello stesso supporto. Difatti, il catalizzatore derivato dalla ZIF-8 contiene numerosi pori di circa 50 nm attraverso i quali il trasporto di massa, dell'ossigeno e dell'acqua, può essere facilitato.

Successivi studi hanno dimostrato che utilizzando i MOFs, il catalizzatore ottenuto fosse maggiormente attivo nei confronti della ORR e questa migliore proprietà è ascrivibile alla più alta porosità del materiale sintetizzato [16]. Infatti, aumentando il contenuto di ZIF-8 da 14% al 24% in peso, si nota un notevole aumento dell'area superficiale (*figura 13i-curva nera*) da 156 a 809 m²/g. In *figura 13* si può notare come variando la percentuale di ZIF-8 anche la superficie dei micropori aumenta e al tempo stesso vi sia una variazione del voltaggio e della resistenza di cella.

Recenti miglioramenti in termini di performance per le fuel cells aria-idrogeno, sono stati raggiunti sintetizzando materiali con una struttura porosa gerarchica. Per questo scopo, sono state applicate una serie di strategie per raggiungere la porosità gerarchica. Loro includono l'uso di:

1. Modelli sacrificali;
2. precursori contenenti doppio-azoto;
3. gas reattivi

Nel primo caso, si fa ricorso ad un processo di modellazione della silice, denominato come metodo di supporto sacrificale (SSM) ed è stato sviluppato dal gruppo di Atanassov [17,18].

L'idea di base del metodo SSM è di creare una struttura in carbonio avente numerosi pori. Questi pori vengono creati andando ad incorporare nel supporto carbonioso, un precursore della silice. Successivamente, lo stesso precursore viene rimosso in seguito a pirolisi. Si crea nel supporto carbonioso una rete di pori, in seguito alla rimozione della silice, che vanno ad incidere sulle proprietà della cella come, ad esempio, il trasporto di massa. Sebbene con questa tecnica si riesce ad avere il controllo della porosità del materiale, i catalizzatori Fe-N-C prodotti con la tecnica SSM portano ad ottenere dei composti complessi carboniosi con molteplici problemi superficiali.

Un'altra tecnica che induce notevoli miglioramenti in termini di performance delle celle a combustibile, riguarda l'uso di precursori contenenti doppio azoto. Nello specifico Chung et al. [19] hanno sviluppato un catalizzatore Fe-N-C particolarmente attivo nei confronti della ORR. Lo stesso è stato ottenuto usando come precursore dell'azoto la polianilina (PANI). Andando successivamente ad incorporare un altro precursore dell'azoto al catalizzatore precedentemente ottenuto (PANI-Fe-C), si riesce a migliorare le performance globali del nuovo materiale elettro-catalitico.

Il nuovo precursore aggiunto è la cianammide (CM), un composto che ad una temperatura di circa 260 °C inizia a decomporsi. Il nuovo catalizzatore così ottenuto, se sottoposto ad alte temperature, la CM inizia a decomporsi e il gas che si sprigiona dalla sua decomposizione, crea numerosi pori di differenti dimensioni [19].

Utilizzando un approccio simile, Fu et al. [20] hanno dimostrato che andando ad utilizzare come secondo precursore dell'azoto la fenantrolina (Phen), la sua decomposizione durante la fase di pirolisi produceva una struttura porosa simile al grafene.

Le performance di cella utilizzando rispettivamente Fe–N–C–Phen–PANI o Fe–N–C–(CM+PANI) come materiale catalitico, sono presenti in letteratura e per ulteriori dettagli si rimanda alla stessa [13].

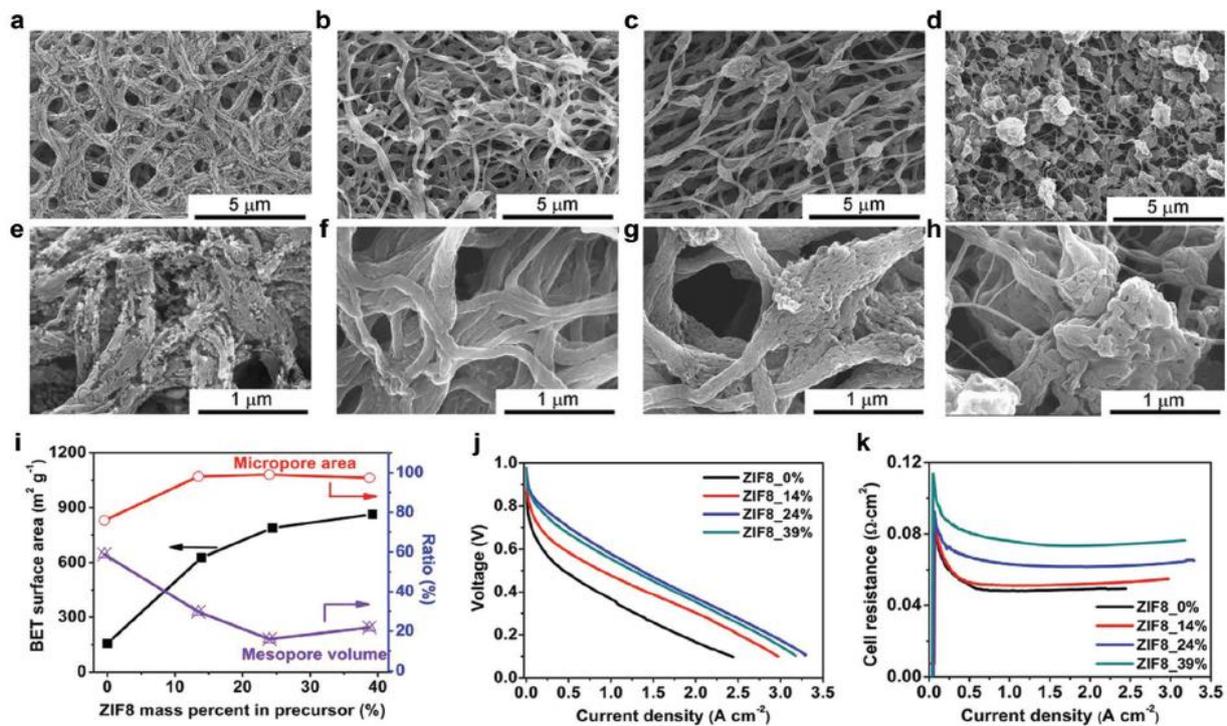


Figura 13: Effetti della ZIF-8 sulla morfologia dei catalizzatori Fe–N–C, sulla porosità e sulle performance della cella a combustibile. Cambiamenti morfologici che si verificano con l'incremento del contenuto di ZIF-8: a,e) 0 wt%, b,f) 14 wt%, c,g) 24 wt% e d,h) 39 wt%. i) area superficiale (curva nera), area dei micropori (curva rossa) e volume dei mesopori (curva viola) in funzione del contenuto di ZIF-8. j) Curve di polarizzazione e k) resistenza di cella del catalizzatore Fe–N–C preparato con differente quantitativo di ZIF-8 [15].

2.3. Catalizzatori del tipo M–N–C

Tra i differenti tipi catalizzatori PGM-free per la ORR, quelli a base di carbonio co-drogati con metalli di transizione e azoto, di seguito indicati con M–N–C, risultano essere i più promettenti (come già detto precedentemente).

La natura precisa dei siti attivi nei materiali M–N–C e il loro ruolo nella catalisi dell'ORR è ancora oggetto di molti dibattiti tra i ricercatori. Ciò è dovuto alla significativa scala di disordine della struttura del catalizzatore introdotto dall'intenso trattamento termico durante la sintesi.

Numerose ricerche condotte per comprendere la funzionalità dell'atomo di azoto, hanno portato a dire che i centri di azoto quaternario sono la principale fonte di attività nel materiale catalitico [21–23].

I siti attivi presenti su questi catalizzatori sono indicati come M–N_x/C, dove la M rappresenta un metallo di transizione del quarto periodo (per esempio: Fe, Co, Mn) mentre, la x indica il numero di atomi di azoto che sono coordinati con il metallo.

Le due strutture maggiormente accettate (M–N_xC_y) vedono uno ione metallico coordinato da quattro azoti piridinici, sia che questo si sostituisca all'atomo di carbonio (come difetto) in un singolo piano grafítico (x = 4), che ai bordi di due piani grafíticos (x = 2+2) [24] (*figura 14*).

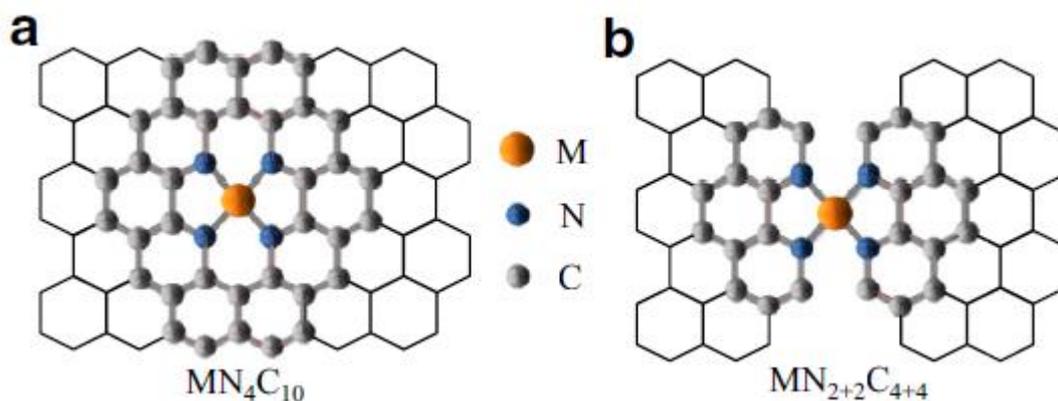


Figura 14: sito attivo del catalizzatore M–N_x. (a) azoto piridinico in un singolo piano grafítico, (b) azoto piridinico ai bordi di due piani grafíticos [24]

La sintesi dei catalizzatori M–N–C ha catturato, nel tempo, una crescente attenzione a causa della loro promettente attività catalitica, unita alla particolare propensione di usare nel loro sviluppo precursori abbondanti ed economici.

Lo scopo delle successive sezioni è di mettere in luce e analizzare i metodi più comuni ed efficaci utilizzati per produrre catalizzatori M–N–C per ORR.

2.3.1. Differenti metodi per la sintesi dei catalizzatori M–N–C

Di seguito si presentano i metodi più utilizzati per la sintesi di catalizzatori M–N–C per l'ORR riportati in letteratura. La letteratura su questo argomento è particolarmente ampia e molte opere sono state pubblicate negli ultimi decenni. Sono stati analizzati moltissimi articoli, tra quelli pubblicati negli ultimi anni, che si distinguono, gli uni dagli altri, per la differente scelta dei precursori ma anche per i percorsi di sintesi. Sono stati selezionati i soli lavori che prevedevano il test del catalizzatore in RDE con elettrolita alcalino e che, allo stesso tempo, riportassero i risultati dei test effettuati in cella, fornendo prove sulle prestazioni del catalizzatore a livello di dispositivo.

A valle di questo lavoro si riportano dei grafici che confrontano, dal punto di vista delle performance in RDE e in cella, i vari catalizzatori sintetizzati con metodi differenti.

In questo lavoro, i catalizzatori sono stati divisi in cinque differenti categorie. Di seguito si indicano i metodi di sintesi dei catalizzatori come segue:

- **Metodo 1:** catalizzatori sintetizzati a partire da molecole contenenti azoto e da differenti precursori contenenti M e C;
- **Metodo 2:** catalizzatori sintetizzati a partire da polimeri contenenti azoto;
- **Metodo 3:** catalizzatori sviluppati a partire da precursori organici e “silica template” (Hard Template Method);
- **Metodo 4:** catalizzatori sviluppati dai metal organic frameworks (MOFs).
- **Metodo 5:** catalizzatori derivanti dai MOFs e dai precursori addizionali;

È importante sottolineare che la suddivisione proposta non è universalmente riconosciuta perché non è usuale dividere in questo modo ma, in ottica del lavoro che si vuole presentare, questa classificazione è ragionevole.

2.3.1.1. Metodo 1: catalizzatori sintetizzati a partire da molecole contenenti azoto e da differenti precursori contenenti M e C

In questo metodo il catalizzatore M–N–C viene sintetizzato a partire da tre differenti precursori che forniscono rispettivamente i tre elementi chiave: azoto, carbonio ed M.

In **figura 15** è illustrato lo schema che rappresenta le fasi tipiche per la sintesi dei catalizzatori M–N–C attraverso il metodo 1, dove il precursore di azoto in questo metodo è visibile in figura ed è denominato *N-containing molecule*.

Inizialmente è importante scegliere il materiale carbonioso da usare come precursore, poiché assume un duplice ruolo all'interno del materiale sintetizzato: favorisce la conduzione elettronica per i siti attivi della ORR e fornisce un eccesso di atomi di carbonio. Per essere efficace come supporto, il materiale carbonioso deve avere un'area superficiale sufficientemente elevata (per garantire un'elevata densità di siti attivi) e una buona conduttività elettrica. È riconosciuto che i supporti in carbonio siano i migliori in termini di porosità, conduzione elettronica e area superficiale oltre che, al tempo stesso, essere tra i materiali più versatili in termini di morfologia e struttura.

Nei papers oggetto di studio, sono stati utilizzati diversi tipi di materiali a base di carbonio, come ad esempio carbon black (i.e. Vulcan XC72, Ketjen Black ecc...) [25] nanotubi di carbonio [26], nanoreti di carbonio [27], ossido di grafene ridotto [28] e carboni mesoporosi [29,30].

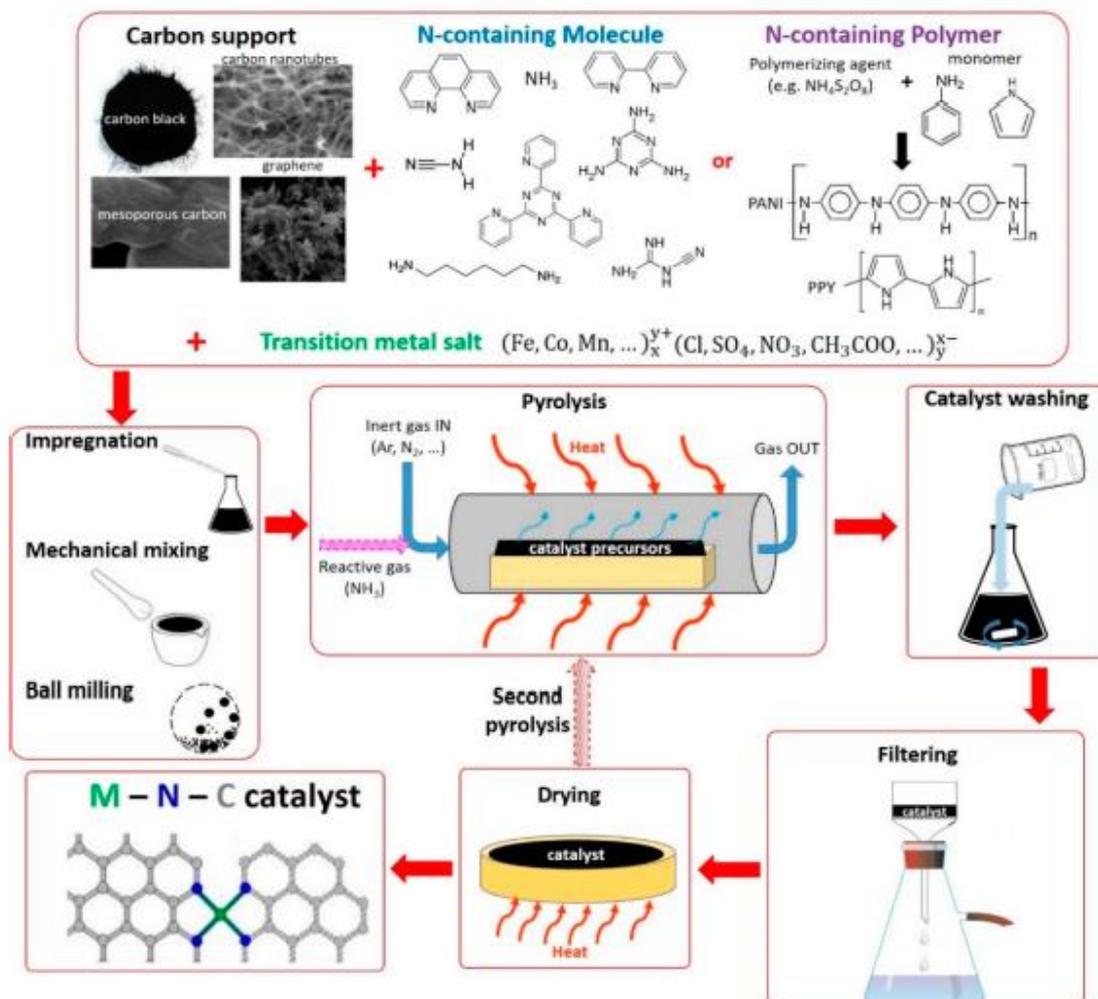


Figura 15: Schema rappresentante la sintesi del catalizzatore M-N-C attraverso il metodo 1 e 2 [21]

Molti studi hanno messo in evidenza come i supporti carboniosi siano molto importanti per fornire una buona attività al catalizzatore nei confronti della ORR. Per esempio, è stato dimostrato che la perdita in peso che si ha in seguito alla pirolisi e la quantità di carbonio disordinato (come rilevato dalla spettroscopia Raman) sono tra loro correlabili e allo stesso tempo, queste due caratteristiche, sono collegabili con un aumento dell'attività catalitica [31]. Infatti, la presenza di atomi di carbonio disordinati favorisce l'incorporazione degli atomi di azoto nella matrice carboniosa e di conseguenza si ha l'aumento di attività. Quanto detto precedentemente, non si verifica nel caso in cui il materiale grafítico è ordinato.

Inoltre, è indispensabile che il supporto presenti una buona porosità e area superficiale in quanto queste due proprietà forniscono una maggiore densità di siti attivi e migliori proprietà di trasporto di massa al catalizzatore [31].

Dopo aver selezionato il supporto carbonioso, è altresì essenziale individuare il precursore di azoto. La presenza di molecole contenenti azoto è importante al fine di garantire l'incorporazione di N nella matrice carboniosa e di conseguenza favorire l'aumento della densità dei siti attivi. Sono stati usati

nel tempo moltissimi precursori azotati, tra loro differenti, ma che avessero in comune la caratteristica di formare in soluzione dei complessi con gli ioni metallici. Ad esempio, sono stati usati come precursori di N il bromuro di cetil-trimetilammonio (CTAB), la cianammide, l'urea, la 1,10-fenantrolina [31] e moltissimi altri.

L'unico precursore gassoso utilizzato, contenete azoto, è stato l'ammoniaca. La NH_3 può utilizzata singolarmente come precursore o in concomitanza con altre molecole contenenti N. La stessa ammoniaca viene solitamente utilizzata nel processo di pirolisi (*figura 15*) poiché si è riscontrato che il suo flusso ha un effetto benefico sull'attività del catalizzatore, aumentando il contenuto dei micropori.

Per quanto riguarda i precursori dei metalli di transizione, quelli più comunemente usati sono i sali, principalmente nitrati, cloruri, acetati e solfati. Tuttavia, nonostante tutte queste tipologie di sali sono state individuate per essere adatte per la sintesi del catalizzatore, alcune pubblicazioni [32,33] hanno dimostrato che solo alcuni di questi sali possono andare ad incidere sulle caratteristiche e l'attività del materiale catalitico.

È probabile che in alcuni lavori si scelga di utilizzare, come precursori, i composti macrociclici poiché questi forniscono allo stesso istante, sia l'azoto che il metallo di transizione.

Individuati gli opportuni precursori, si prosegue con lo step successivo dove i tre precursori vengono tra loro miscelati. Successivamente si prosegue con lo step di pirolisi durante il quale, il prodotto ottenuto dallo step precedente viene sottoposto ad alte temperature.

Le alte temperature forniscono l'energia necessaria per ricombinare i legami chimici, favorendo l'incorporazione degli atomi di azoto e M nella matrice carboniosa del supporto.

Il processo di pirolisi è uno step indispensabile poiché consente la formazione dei siti attivi. Per tale motivo, sono stati condotti degli studi per cercare di capire come alcuni parametri del processo di pirolisi (tempo, temperatura...) fossero in grado di incidere sulle proprietà del catalizzatore [34].

In generale, sono necessarie delle temperature superiori ai 700 °C affinché si formino dei siti attivi e stabili. La massima temperatura a cui si può esporre il campione è compresa tra 1000 e 1100 °C a causa della limitazione tecnica dei forni da laboratorio utilizzati per eseguire il processo. In letteratura non è presente una temperatura ottimale di pirolisi poiché questa è molto sensibile al tipo di precursore usato. In ogni caso, la temperatura ottimale è solitamente compresa tra 800 e 1000 °C.

Alcuni lavori sottopongono il catalizzatore ad un secondo trattamento termico e solitamente, il materiale sottoposto a doppio trattamento termico, mostra migliori caratteristiche in termini di performance [35].

Di solito, dopo aver sottoposto il campione a pirolisi, viene successivamente eseguito il lavaggio acido del catalizzatore, al fine di rimuovere gli ossidi metallici che non sono fortemente legati nella matrice carboniosa. In questo modo, nel momento in cui si eseguiranno delle indagini superficiali, quali XRD o XPS, di tutto il metallo inizialmente presente, si andrà a rivelare solo quello che è fortemente legato alla superficie del catalizzatore. In questo modo, i risultati ottenuti rispecchieranno meglio le caratteristiche del catalizzatore poiché il solo metallo presente è riconducibile ai siti attivi esistenti [35].

2.3.1.2. Metodo 2: catalizzatori sintetizzati a partire da polimeri contenuti azoto

In questa metodologia gli atomi di carbonio e azoto, necessari per produrre il catalizzatore M–N–C, possono provenire da un polimero, visibile in **figura 15** e denominato *N-containing Polymer*.

In alcune sintesi, come fonte di C e N si utilizza solo il polimero citato precedentemente, ma in altri casi, viene utilizzato anche un materiale di supporto in carbonio, con le stesse finalità del Metodo 1. In ogni caso, anche se si dovesse scegliere questa seconda strada, il polimero viene utilizzato come sorgente di atomi di azoto.

In **figura 15** è illustrato lo schema che rappresenta le fasi tipiche per la sintesi dei catalizzatori M–N–C attraverso il metodo 2, considerando il polimero (*N-containing Polymer*) come precursore di N.

I passaggi che si effettuano sono gli stessi del metodo uno, ciò che differenzia il metodo 2 da quello 1 è il tipo di precursore di azoto utilizzato.

I supporti carboniosi che si possono utilizzare sono più o meno gli stessi citati nel metodo 1 (Ketjen Black, nanotubi di carbonio, carboni mesoporosi...).

Per quanto riguarda i polimeri utilizzati negli articoli, sono suddivisibili in tre differenti categorie e riconducibili a una di queste:

1. polimeri elettroconduttori;
2. polimeri contenenti un atomo di azoto nella loro unità monomerica (i.e. resina urea-formaldeide, poliammide, poliacrilonitrile)
3. polimeri organici porosi (porous organic polymers (POP)). In questa categoria rientrano anche polimeri a base di ftalocianina e porfirina ma anche le strutture organiche covalenti (COF-covalent organic frameworks)

Tra tutti i polimeri utilizzati nella sintesi dei catalizzatori, quelli maggiormente usati, sono appartenenti alla prima categoria. A questa categoria sono ascrivibili il polipirrolo (PPY), la polianilina (PANI), la p-fenilendiammina e il politiofene. Questi composti sono ritenuti ideali per molte applicazioni a causa della loro elevata conducibilità elettrica, del basso costo e delle loro buone proprietà redox.

PPY e PANI sono dei materiali che contengono un numero elevato di atomi di N nella loro struttura (1 atomo di N su 5 o 6 atomi di C, rispettivamente), e per questo motivo sono i materiali più utilizzati in questa metodologia.

Un ruolo importante nella sintesi dei polimeri elettroconduttivi è assunto dall'agente responsabile della polimerizzazione del monomero. Solitamente è una molecola ossidante che viene aggiunta al monomero in rapporto stechiometrico molare 1:1. Ad esempio, nella sintesi di PANI e PPY gli ossidanti più utilizzati sono il perossido di idrogeno, il persolfato di ammonio (APS) e il cloruro ferrico (FeCl_3). La scelta di un agente piuttosto che di un altro può andare ad incidere sulle proprietà finali del polimero. In letteratura è presente un lavoro, condotto da Sha et al. [36], che cerca di esplorare come la scelta dell'agente ossidante possa andare ad incidere nella sintesi di un catalizzatore pirolizzato (Co-PPY) supportato su carbonio. Il risultato che si mette in luce (nel precedente lavoro) è che il catalizzatore migliore per la ORR è stato ottenuto usando FeCl_3 [36].

Questo risultato potrebbe essere attribuibile alle sue migliori proprietà come agente polimerizzante o, perché si ha un'ulteriore incorporazione del Fe nel catalizzatore durante la pirolisi.

Tuttavia, nella sintesi di PANI e PPY l'agente maggiormente usato è il persolfato di ammonio (APS) perché questo agente introduce nella struttura finale del catalizzatore, degli atomi di S, che possono andare a migliorare l'attività catalitica.

Dopo aver opportunamente scelto i precursori e miscelati tra loro, come mostrato in *figura 15*, seguono dei successivi passaggi di:

1. pirolisi;
2. lavaggio acido del catalizzatore;
3. recupero del catalizzatore tramite filtrazione;
4. asciugatura del catalizzatore ed eventuale nuovo step di trattamento termico di pirolisi.

Come per il metodo 1, l'ammoniaca può anche essere utilizzata durante la pirolisi come gas reattivo, poiché si è riscontrato che il suo flusso ha un effetto benefico sull'attività del catalizzatore, aumentando il contenuto dei micropori.

Un'ultima considerazione da fare riguarda l'influenza che può avere un metallo di transizione nella sintesi dei materiali catalitici. Infatti, nel lavoro proposto da Oh et al. [37] si cerca di analizzare come il Co e il Fe possono andare ad incidere sulle caratteristiche finali di un catalizzatore. Nel lavoro citato precedentemente si sintetizza il materiale utilizzando come precursore di N, l'etilen-diammina e il PPY e come precursore di M, in un caso il ferro e nell'altro il cobalto.

Si è riscontrato che il Co è in grado di aumentare il contenuto di azoto nel catalizzatore e di conseguenza si osserva una migliore attività nei confronti della ORR. D'altra parte, utilizzando il ferro si ottiene un materiale più durevole poiché favorisce la formazione di N grafítico che è più stabile in ambiente acido. Nello stesso lavoro, sia per Fe che per Co, durante il processo di sintesi sono state aggiunte diverse percentuali in peso dei due metalli comprese tra il 2% e il 20%. Per entrambi i metalli, si è osservato che il catalizzatore contenente un 10% in peso di metallo, garantisce le migliori prestazioni.

2.3.1.3. Metodo 3: catalizzatori sviluppati a partire da precursori organici e silice template (Hard Template Method)

In questa metodologia un ruolo da protagonista viene assunto dalla silice template che viene utilizzata per migliorare le caratteristiche finali del catalizzatore. Nello specifico, si cerca di sfruttare la forma geometrica molto porosa della silice, grazie alla quale si riesce facilmente ad incorporare i precursori del catalizzatore, ottenendo così un catalizzatore molto poroso e con una buona attività catalitica. Un'idea schematica del metodo 3 è riportata in **figura 16**;

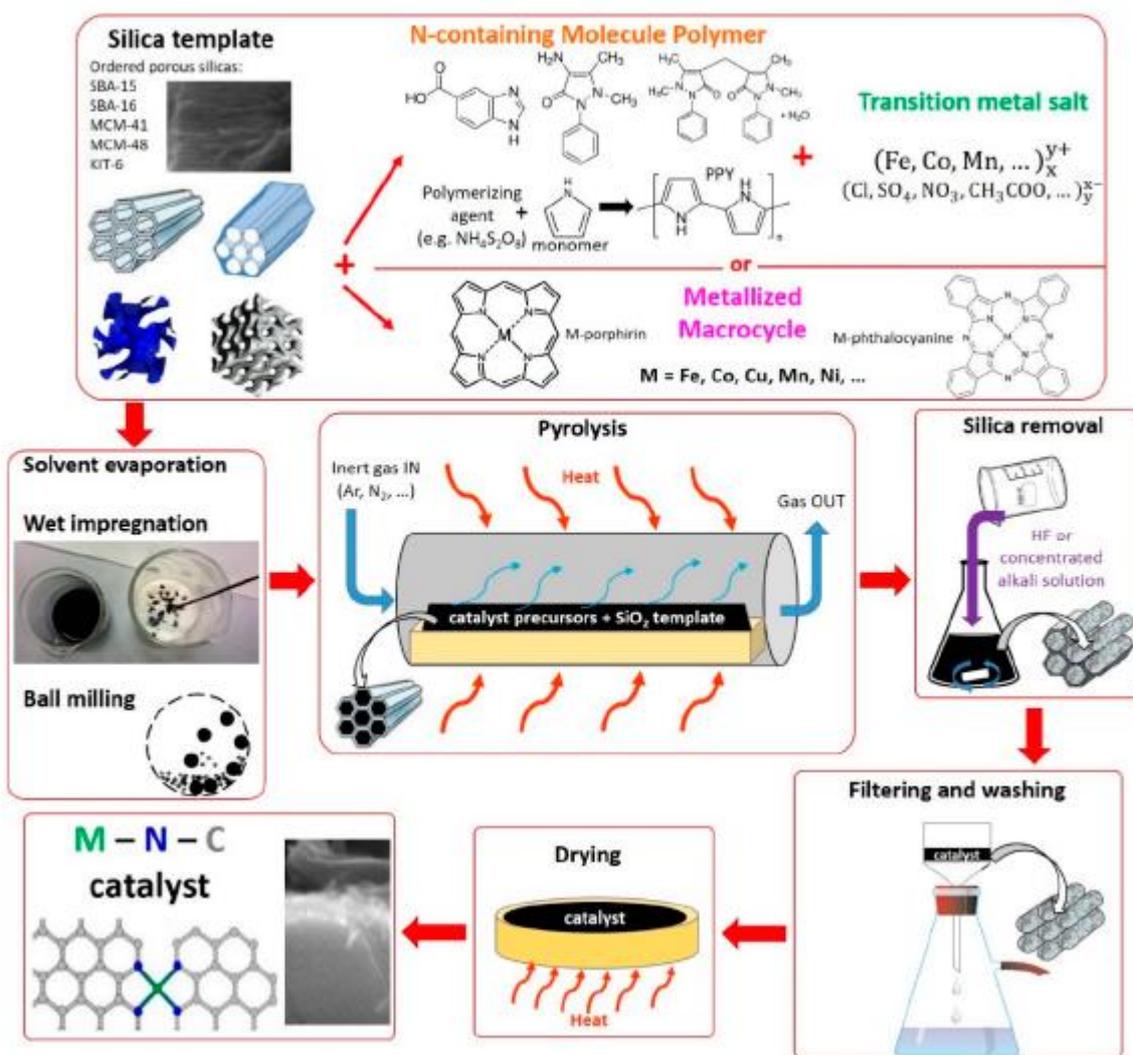


Figura 16: Schema rappresentante la sintesi del catalizzatore M-N-C attraverso il metodo 3 [21]

Il metodo hard template può anche essere utilizzato per ottenere materiali a base di carbonio con una porosità controllata, che a loro volta, possono essere utilizzati come materiali carboniosi di supporto per produrre catalizzatori M-N-C, utilizzando i metodi 1 e 2.

A differenza dei metodi 1 e 2, il metodo 3 presenta un particolare vantaggio e nello specifico si può evitare l'uso di un supporto in carbonio, poiché l'elevata area superficiale e la struttura porosa desiderata sono indotte dalla silice template.

Naturalmente, uno dei parametri più importanti da prendere in considerazione in questo tipo di sintesi è il tipo di silice da adoperare, poiché influenza fortemente la morfologia e la porosità del catalizzatore finale. In commercio vi sono differenti configurazioni di silice, denominate rispettivamente: Cabot Corp., USA, Boston, MA, che si distinguono l'una dalle altre per la diversa area superficiale. Le differenti configurazioni di silice possono essere ottenute variando alcuni parametri di sintesi, come la temperatura e il tempo di reazione o il tipo di tensioattivo e la sua concentrazione in soluzione.

Dopo aver opportunamente selezionato i precursori di N e M, visibili nella figura precedente e dopo aver individuato o sintetizzato la silice template, quest'ultima deve essere in qualche modo miscelata con il/i precursore/i del catalizzatore. La miscelazione la si può effettuare attraverso diversi metodi: evaporazione del solvente, ball milling o impregnazione ad umido.

Successivamente, si procede con lo step di pirolisi per formare i siti attivi M-N_x/C, come nei metodi 1 e 2. A differenza dei metodi 1 e 2, non viene aggiunto un flusso ausiliario di ammoniaca per ottenere un prodotto finale con una migliore attività.

Dopo il processo di pirolisi, per ottenere il catalizzatore finale si procede con la rimozione della silice template mediante un lavaggio con una sostanza chimica appropriata (HF), che reagisce solo con la silice e non va a degradare il materiale M-N-C.

Per concludere questa sezione, si descrive un interessante lavoro proposto da Mun et al. [38] che mette in luce un innovativo approccio di sintesi, differente da quanto citato precedentemente, denominato “**soft template**”.

In questo lavoro, il precursore organico di N e Fe (un complesso Fe-fenantrolina) è stato miscelato in soluzione con Resol (precursore di una resina fenolo-formaldeide), TEOS e un tensioattivo. Ciò che differenzia i due metodi è che, nel soft template i siti attivi e la struttura mesoporosa si formano simultaneamente in un unico step mentre, nell'hard template, il processo di sintesi richiede tempo e comporta numerosi passaggi (formazione e rimozione della silice).

Il catalizzatore sintetizzato attraverso il metodo **soft template**, sottoposto a test in cella a combustibile (H₂/O₂), fornisce dei migliori risultati rispetto a un simile catalizzatore preparato utilizzando il metodo **hard template** mediante impregnazione a umido su silice SBA-15 [38].

2.3.1.4. Metodo 4: catalizzatori sviluppati dai metal organic frameworks (MOFs)

L'uso dei MOFs come precursori per la sintesi dei catalizzatori PGM-free per la ORR è relativamente recente, se paragonato agli approcci di sintesi descritti nelle sezioni precedenti.

La scelta di utilizzare i MOFs per sintetizzare i materiali catalitici (M-N-C) si è rivelata, nel tempo, molto conveniente, grazie alla loro facile procedura di sintesi e alle loro proprietà. Infatti, il materiale elettro-catalitico che si ottiene, presenta una struttura molto ordinata con un'alta densità di siti attivi. La caratteristica principale dei MOFs che li rende attrattivi ed interessanti, riguarda la possibilità di mantenere, almeno in parte, questa struttura ordinata dopo lo step di pirolisi, favorendo così la dispersione dei siti attivi M-N_x/C.

In **figura 17** è possibile osservare la rappresentazione di un processo di sintesi che utilizza MOFs.

Nei vari lavori analizzati, un particolare tipo di MOF, denominato Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF), è tra i più utilizzati per la sintesi dei catalizzatori M-N-C. Le ZIFs sono composte da metalli di transizione, coordinati in una struttura tetraedrica e collegate a delle molecole leganti di tipo imidazolo.

Ad esempio, una delle più comuni molecole leganti di tipo imidazolo è il 2-metilimidazolo (MeIm), che può essere combinato con gli ioni dello Zn^{2+} per formare la ZIF-8, o con ioni Co^{2+} per formare la cosiddetta ZIF-67.

In una serie di studi [39–41] si è dimostrato che utilizzando un MOF, contenente solo ferro, come precursore per la sintesi dei PGM-free e successivamente sottoponendolo a pirolisi, il materiale ottenuto non aveva una buona attività nei confronti della ORR. Ragion per cui si è cercato di produrre il materiale catalitico a partire da un MOF bimetallico.

Nello specifico, la ZIF-8 viene utilizzata come MOF di base, poiché in questo modo si riesce a creare un materiale con un'elevata area superficiale ed un'ottima porosità. Infatti, durante il processo di sintesi [39–41], al sale di zinco e MeIm, utilizzati per formare la ZIF-8, si va ad aggiungere un sale di un metallo di transizione (Fe o Co) e il tutto viene posto in solvente adatto, per ottenere una completa dissoluzione di entrambi i precursori. Solventi come metanolo, etanolo, acqua e DMF sono spesso usati. Quindi, le proprietà del soluto e del solvente scelto, così come le loro giuste proporzioni in soluzione, sono dei fattori cruciali, a cui si deve prestare una particolare attenzione, nel processo di sintesi.

Nella figura successiva sono visibili graficamente i successivi step: centrifugazione e pirolisi.

Come già citato nelle precedenti sezioni, anche la temperatura di pirolisi assume un ruolo importante nella sintesi catalitica. Si è riscontrato che il catalizzatore pirolizzato fino a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ è risultato essere il più attivo e il più selettivo verso il primo meccanismo della ORR.

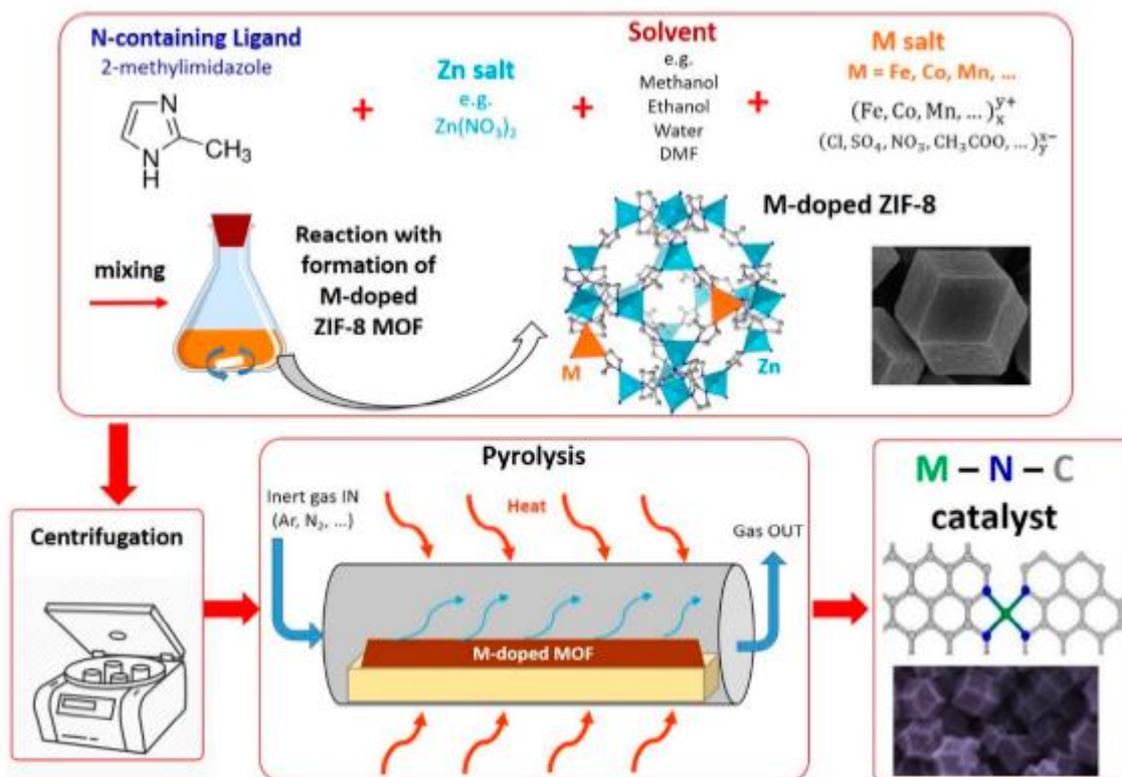


Figura 17: Schema rappresentante la sintesi del catalizzatore M–N–C attraverso il metodo 4 [21]

In molti lavori presenti in letteratura [42,43], non sempre si seguono gli step presenti in figura. Nel processo di sintesi vengono aggiunti dei surfattanti al fine di impedire agli ioni OH^- di legarsi agli ioni di Zn^{2+} per formare sali alcalini, consentendo così il legame preferenziale tra lo zinco con MeIm. In altri lavori [41], si è riscontrato che effettuando il processo di sintesi del MOF bimetallico in condizioni inerti, il materiale catalitico presentava una migliore attività nei confronti della ORR rispetto ad un MOF sintetizzato in presenza di ossigeno. Questo risultato è ascrivibile al fatto che, se sintetizzati in atmosfera inerte, gli ioni di ferro rimangono nella loro forma ridotta Fe^{2+} mentre in presenza di O_2 tendono ad ossidarsi a Fe^{3+} . La ZIF che si ottiene in presenza di Fe^{3+} è meno stabile e presenta delle distorsioni di struttura [41].

In quest'ultimo lavoro citato, si è anche riscontrato che usando un MOF bimetallico non sono necessari trattamenti addizionali, come il secondo step di pirolisi o il lavaggio acido, al fine di aumentare l'attività catalitica.

2.3.1.5. Metodo 5: catalizzatori derivanti dai MOFs e dai precursori addizionali

In questa metodologia e nello specifico, durante lo step di sintesi, alla ZIF-8 o ai MOFs a base di zinco, sono aggiunti dei precursori di N e M. In questo modo, a differenza del metodo 4, non si sintetizza un MOFs bimetallico ma si va ad inglobare nella struttura del MOF ioni del Fe, Co o Mn. Infatti, poiché i MOFs possiedono una struttura altamente porosa, è possibile far assorbire ulteriori molecole all'interno dei loro pori. Quindi, in questo caso, il MOF agisce come supporto carbonioso descritto nei metodi 1 e 2.

Tuttavia, a differenza dei supporti in carbonio, che sono inattivi nei confronti dell'ORR, i MOFs possono essere usati come strutture ospitanti degli ioni metallici, favorendo così la dispersione dei siti attivi M-N_x/C dopo il trattamento termico.

Una rappresentazione schematica di questo metodo di sintesi è riportata in **figura 18**.

Complessivamente gli step di sintesi sono molto simili a quanto già illustrato nelle precedenti sezioni per i metodi 1 e 2. Infatti, dopo aver opportunamente selezionato e miscelato i precursori, si eseguono dei successivi passaggi di pirolisi, lavaggio, filtrazione e asciugatura del catalizzatore, così come visibile nella figura successiva.

È possibile aggiungere l'ammoniaca al processo di pirolisi come fonte addizionale di azoto.

È altresì possibile trovare in letteratura diversi articoli scientifici che giocando su differenti parametri cercano di sintetizzare, attraverso il metodo 5, un catalizzatore più attivo e più durevole.

Ad esempio, nel lavoro proposto da Barkholtz et al. [44] si sviluppano due PGM-free con la metodologia 5 e li si confrontano tra di loro. In uno si utilizza come precursore del metallo un composto macrociclico, la fenantrolina (Fe-Phen), mentre nell'altro si utilizza come precursore un sale di un metallo di transizione. Quello che si osserva è che il primo presenta una migliore attività.

In un altro lavoro [45] si cerca di sviluppare un buon catalizzatore cercando di confrontare diversi materiali sintetizzati, sempre attraverso il metodo 5 ma variando l'agente legante che si può adoperare nella sintesi della ZIF-8.

Un ultimo esempio degno di menzione è il lavoro di Proietti et al. i quali mettono a confronto due catalizzatori sintetizzati con metodologia differente ma utilizzando lo stesso precursore del metallo: la fenantrolina (Fe-Phen). Uno dei due è stato sintetizzato attraverso il metodo 1, l'altro attraverso il metodo 5. Ciò che li differenzia è che nel primo si usa come supporto un materiale carbonioso, nel

secondo si ricorre ai MOFs. Quello che si evince dai risultati è che il catalizzatore sintetizzato attraverso il metodo 5 presenta una migliore attività.

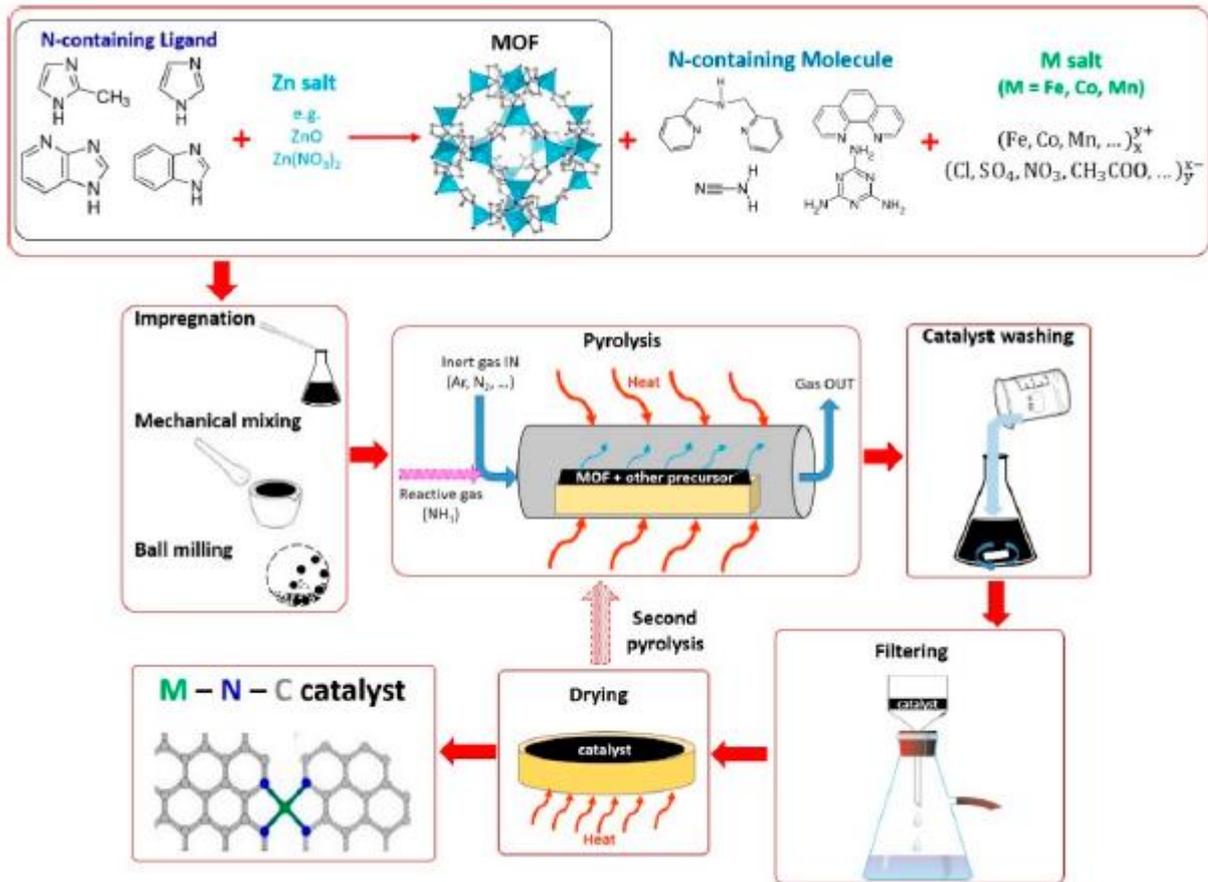


Figura 18: Schema rappresentante la sintesi del catalizzatore M-N-C attraverso il metodo 5 [21]

3. Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori

Lo scopo delle seguenti sezioni è quello di presentare come viene effettuata la caratterizzazione elettrochimica dei vari materiali all'elettrodo a disco rotante (RDE).

La scelta di presentare questo argomento è riconducibile al lavoro di revisione bibliografica. Infatti, nello stesso si sono utilizzati una serie di descrittori di prestazione, che vengono appunto determinati con l'analisi elettrochimica. Prima di entrare nel merito del lavoro, si è ritenuto di voler introdurre la caratterizzazione elettrochimica dei materiali catalitici.

Si riporta di seguito una breve descrizione delle varie prove di caratterizzazione elettrochimica, che solitamente si effettuano sul un materiale sintetizzato.

3.1. Analisi elettrochimiche

La caratterizzazione elettrochimica dei materiali catalitici la si effettua sottoponendo il campione a prove voltammetriche, solitamente, mediante l'utilizzo di un elettrodo a disco rotante e di un potenziostato. Globalmente, il sistema in cui si effettuano le misure elettrochimiche è costituito da tre elettrodi:

- un elettrodo di riferimento (RE);
- un elettrodo di lavoro (WE);
- un controelettrodo (CE).

Lo schema di un sistema elettrochimico a tre elettrodi è visibile in *figura 19*.

Il catalizzatore viene depositato sull'elettrodo di lavoro e su di esso si verifica la reazione redox oggetto di studio. In questo caso, il working electrode è un disco rotante che viene immerso in una cella elettrochimica contenente la soluzione elettrolitica.

All'interno della stessa cella sono presenti sia l'elettrodo di riferimento che il controelettrodo. Il primo lo si utilizza per misurare il potenziale che viene applicato all'elettrodo di lavoro, mentre il secondo viene utilizzato per chiudere il circuito e per garantire un flusso continuo di corrente attraverso la cella. Utilizzando il controelettrodo, si vuole evitare che la corrente circoli attraverso l'elettrodo di riferimento, altrimenti si andrebbe inevitabilmente ad inficiare sul potenziale del reference electrode.

Nelle analisi di voltammetria si misura l'intensità di corrente che si ha all'interno di una cella elettrochimica, andando a variare la differenza di potenziale ai capi della cella.

Tra le varie analisi voltammetriche che si possono condurre e a cui si può sottoporre un catalizzatore, si possono annoverare la voltammetria a scansione lineare (LSV), la voltammetria ciclica e moltissime altre.

Da tali prove si possono ricavare una serie di informazioni che permettono di stabilire le caratteristiche generali del materiale catalitico ma anche, le reazioni elettrochimiche che si verificano ad un particolare valore di potenziale.

3.1.1. Elettrodo a disco rotante (RDE)

L'elettrodo a disco rotante (RDE) viene utilizzato per testare l'attività catalitica nei confronti della ORR, sia per i catalizzatori a base di Pt che per quelli privi di PGM. È lo strumento maggiormente utilizzato molto probabilmente perché è veloce e consente un alto livello di riproducibilità. È altresì

vero che i valori di densità di corrente, che si ottengono in seguito alle prove con RDE sono solitamente inferiori di 1-3 ordini di grandezza rispetto ai valori reali che si ottengono in PEMFC. Questa discrepanza è dovuta ad una limitazione indotta sul trasporto di massa, essendo l'elettrodo di lavoro immerso in una soluzione elettrolitica nella quale è disciolto l'ossigeno [21].

Come già detto precedentemente, l'RDE è un elettrodo di lavoro utilizzato in un sistema elettrochimico a tre elettrodi. È costituito da un disco elettrodo in carbonio vetroso, sul quale si deposita il catalizzatore da testare, che viene posto all'interno di un cilindro di materiale isolante (teflon). L'RDE ha la peculiarità di poter ruotare attorno al proprio asse e questa rotazione fa sì che il disco richiami il fluido verso la superficie. La soluzione arriva radialmente dal centro verso l'esterno e all'interfaccia elettrodo-soluzione si ha la reazione elettrochimica [8].



Figura 19: sistema elettrochimico a tre elettrodi

Nella maggior parte dei lavori, si eseguono delle prove sperimentali con l'elettrodo a disco rotante per effettuare un primo screening sui catalizzatori sintetizzati, così da avere una prima idea sulle caratteristiche complessive del materiale. Ad esempio, il catalizzatore può essere sottoposto a voltammetria ciclica, a voltammetria a scansione a gradini (SCV), a voltammetria a scansione lineare (LSV) e moltissime altre prove.

Successivamente, si spiegano nel dettaglio due prove a cui solitamente si sottopone un catalizzatore: voltammetria ciclica (CV) e voltammetria a scansione a gradini (SCV).

3.1.2. Voltammetria ciclica

Prima di poter testare il catalizzatore e sottoporlo a CV, viene eseguita la sua deposizione.

La procedura generale che si adotta per valutare l'attività di un catalizzatore mediante RDE, consiste nel depositare un film sottile di catalizzatore, di concentrazione nota, sulla superficie in carbonio vetroso dell'elettrodo [46]. Una volta che questo strato di film sottile si è asciugato, si eseguono le prove per la determinazione dell'attività catalitica in una cella elettrochimica a tre elettrodi.

Per le misure di voltammetria ciclica, la cella elettrochimica viene disareata con un flusso di azoto per un tempo necessario ad eliminare l'aria. Nel caso in cui sulla superficie dell'elettrodo siano presenti delle bolle, questa vengono eliminate ponendo il WE in rotazione.

Dopo aver atteso un tempo sufficiente a rendere la cella disareata (30 minuti), si possono iniziare le misurazioni ed eventualmente, la portata di flusso di azoto viene ridotta per evitare che le bolle vadano ad inficiare la prova [46].

All' elettrodo di lavoro, posto in una soluzione elettrolitica non agitata e disareata, viene applicato un potenziale a forma di onda triangolare. Con questa prova si vanno a studiare le reazioni redox che intercorrono sulla superficie dell'elettrodo di lavoro.

Nello specifico, si va ad applicare un potenziale e si va a misurare la corrente che passa tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo. Contemporaneamente, questi valori vengono riportati in un grafico costruendo una curva denominata voltammogramma (*figura 20*).

Ad esempio, nel caso in cui si facesse un test su un materiale catalitico come Pt/Vulcan carbon, l'elettrodo di lavoro può essere sottoposto ad un potenziale tra 0,1 e 1,20 V vs RHE per 40 cicli a 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ o per 20 cicli a 100 mV/s [46].

Andando a testare un materiale come il Pt/Vulcan carbon, si è ottenuto il seguente voltammogramma:

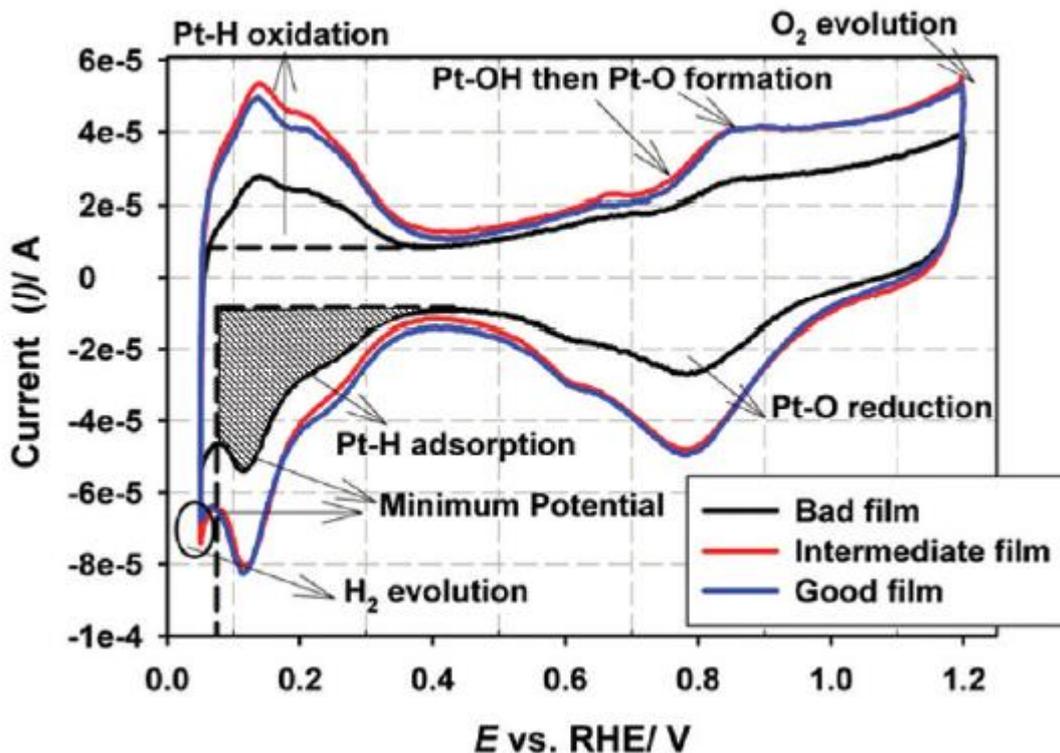


Figura 20: CVs registrato a 20 MV/s in una soluzione (satura di N_2) 0.1 M di HClO_4 a 30 °C [46]

In **figura 20** si possono osservare 3 differenti voltammogrammi ottenuti per lo stesso catalizzatore, ma depositato sull'elettrodo di lavoro in maniera differente (dalla peggiore alla migliore deposizione). Dal grafico si può dedurre che non prestando la massima attenzione durante la deposizione, si potrebbe compromettere la prova.

Inoltre, nel voltammogramma sono presenti una serie di picchi che danno informazioni sulle reazioni che intercorrono sulla superficie dell'elettrodo di lavoro.

Per i catalizzatori non nobili, la CV viene utilizzata per individuare la presenza di componenti chiave come il ferro. Per ottenere informazioni utili sull'attività del catalizzatore è necessario eseguire la voltammetria con scansione a gradini.

3.1.3. Voltammetria con scansione a gradini

Un'altra tecnica a cui si può sottoporre il catalizzatore è la voltammetria con scansione a gradini (SCV). In questa tecnica idrodinamica, l'elettrodo di lavoro viene posto in rotazione e di conseguenza la soluzione viene agitata. Prima di poter iniziare la prova idrodinamica, la soluzione elettrolitica viene saturata con ossigeno. Infatti, con questa tecnica si vuole studiare il meccanismo di reazione della ORR ed avere informazioni sulla cinetica delle semireazioni.

Nella SCV, la misurazione viene eseguita andando ad applicare un potenziale, che aumenta progressivamente nel tempo, tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro.

Il range di potenziale da applicare viene individuato in modo tale che la reazione di interesse avvenga. Contestualmente all'applicazione del potenziale, si va a misurare la corrente che passa tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo. Contemporaneamente, questi valori vengono riportati in un grafico costruendo la curva di polarizzazione dell'ORR.

Ad esempio, in **figura 21** si può osservare la curva di polarizzazione del Pt/C ottenuta tramite SCV, in cui è stata applicata una velocità di scansione di potenziale di 1 mV/s e velocità di rotazione del disco rotante pari a 1600 rpm.

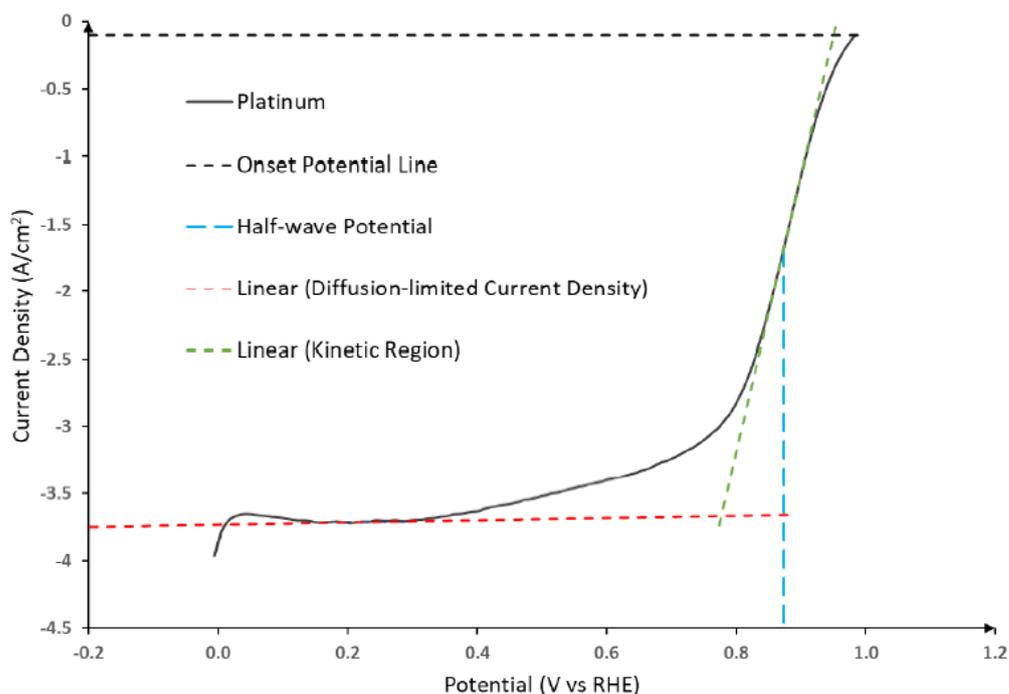


Figura 21: Curva di polarizzazione del Pt/C eseguita ad una scan rate di 1 mV/s

È possibile dividere la curva di polarizzazione, detta curva sigmoideale, in tre diverse zone caratteristiche:

- una prima zona, controllata dal trasferimento di carica, in cui la corrente è molto bassa;
- una seconda zona mista controllata sia dalla diffusione che dal trasferimento elettronico. Infatti, aumentando la densità di corrente si ottengono perdite ohmiche causate dalle resistenze intrinseche di trasporto della carica nei conduttori. Queste perdite possono essere elettriche o ioniche. Poiché il trasporto di ioni è intrinsecamente più difficile, questa è solitamente la maggiore fonte di perdite ohmiche in un sistema di celle a combustibile;
- una terza zona in cui il trasporto diffusivo dell'ossigeno verso l'elettrodo è il rate determining step. In questa specifica zona la corrente è denominata come: corrente limite di diffusione.

Nel momento in cui si deve valutare l'attività di un catalizzatore, a partire dalla curva di polarizzazione è possibile ricavare molteplici parametri che danno un'idea delle caratteristiche del materiale catalitico. Un parametro di performance potrebbe essere il potenziale di mezz'onda ($E_{1/2}$) universalmente definito come, il valore di potenziale a cui corrisponde una densità di corrente che è la metà di quella massima ottenuta. In **figura 21** è visibile graficamente questo parametro.

In alternativa, si potrebbe scegliere come parametro il potenziale di onset (E_{ON}) anche se la sua definizione è abbastanza arbitraria. In alcuni lavori è stato definito come il potenziale richiesto per ottenere una corrente faradica di 0.1 mA/cm^2 in esperimenti condotti in RDE in condizioni statiche (voltammetria SCV) [21]. Tuttavia, in altri lavori questo valore potrebbe essere differente poiché non esiste una definizione standardizzata.

In aggiunta a questi parametri, si potrebbe scegliere come parametro di performance l'attività del catalizzatore riferita alla sua massa. Questo parametro lo si calcola a partire dal valore di corrente cinetica a cui corrisponde un potenziale di 0.9 V .

Naturalmente, è possibile definire altri parametri di performance ma per ulteriori informazioni si rimanda alla letteratura.

In conclusione, a differenza della voltammetria a scansione lineare, dove non è presente un periodo di rilassamento, la tecnica SCV tiene conto degli effetti capacitivi e fornisce informazioni più accurate sulle sovratensioni nel sistema.

4. Analisi e confronto delle prestazioni dei catalizzatori

Dopo aver brevemente illustrato alcune delle metodologie che si usano per caratterizzare elettrochimicamente un materiale catalitico, lo scopo di questo capitolo è quello di analizzare e di riassumere i recenti progressi nello sviluppo di catalizzatori M – N – C per la reazione di riduzione dell'ossigeno, focalizzandosi su determinati e specifici descrittori di attività, stabilità e reattività.

Basandosi su questi descrittori, è stata condotta un'analisi scrupolosa e dettagliata di molti articoli di letteratura, raccogliendo dagli stessi una moltitudine di dati. Gli articoli analizzati e presi in considerazione, riconducibili a differenti gruppi di ricerca, si diversificano tra di loro per molti aspetti ed hanno poche caratteristiche in comune

Nello specifico, i materiali individuati sono stati suddivisi in tre principali “famiglie” di catalizzatori a seconda della natura dei precursori utilizzati e del tipo di sintesi.

Dopo aver opportunamente scelto i catalizzatori, sono stati individuati, come detto precedentemente, dei descrittori di performance, stabilità e composizione e sulla base di questi, sono stati realizzati dei grafici per confrontare i vari materiali. Alla luce di questo confronto, si è cercato di evidenziare e di trovare un comportamento comune tra i vari materiali catalitici, al fine di rilevare un comportamento generale

Tutte le scelte adottate, saranno descritte nel dettaglio nelle seguenti sezioni.

4.1. Confronto tra catalizzatori sulla base di specifici descrittori

Sono stati esaminati differenti catalizzatori e si è cercato di approfondire come la prestazione di questi materiali può essere influenzata da fattori secondari come, ad esempio, la quantità ed i tipi di specie, o siti attivi, presenti nella struttura catalitica.

Uno dei più evidenti fattori che influisce la prestazione dei catalizzatori M–N–C è il tipo di metallo usato nella sintesi. Tuttavia, numerose ricerche hanno dimostrato che tra tutti i metalli usati nel processo di sintesi (Co, Fe, Mn...), quello più prestante è il ferro [33].

Appurato questo aspetto, sono stati analizzati solo i PGM-free sintetizzati usando come precursore del metallo un sale a base di ferro.

I catalizzatori individuati sono stati suddivisi in tre diversi gruppi, basati sul metodo di sintesi. Per ogni gruppo sono stati analizzati una serie di catalizzatori andando ad individuare le loro prestazioni, quando disponibili, sia in una singola cella (PEMFC) che nell'elettrodo a disco rotante.

In questo studio, sono stati analizzati più di 45 elettro-catalizzatori del tipo Fe–N–C, sintetizzati a partire da tre diverse famiglie di precursori: a base di polimeri, macrocicli e piccole molecole organiche. Le metodiche e le condizioni operative con le quali sono stati sviluppati si differenziano per diversi parametri, ad esempio, per la temperatura e durata dello step di pirolisi, per il differente quantitativo e rapporto dei vari precursori e per moltissime altre variabili.

La fase di raccolta dati ha permesso l'elaborazione di una serie di tabelle che riportano vari parametri che descrivono composizione, attività, reattività e stabilità dei vari catalizzatori.

Tra i descrittori di attività, quelli individuati ed utilizzati in questo lavoro di revisione bibliografica, si possono annoverare:

- il potenziale di mezz'onda ($E_{1/2}$);
- il potenziale di onset (E_{onset});
- l'attività di massa di un catalizzatore espressa in A/g.

Per quanto riguarda i descrittori di composizione atomica e superficiale, quelli utilizzati sono:

- area specifica superficiale (S_{BET}), determinata in base all'analisi BET [m^2/g];
- quantitativo di ferro espresso in at.%;
- azoto atomico (at.%)
- differenti tipologie di azoto (pirrolico, grafítico, piridinico).

La relazione tra attività e quantità e tipi di specie (frazioni superficiali) presenti nei materiali analizzati è generalmente stabilita attraverso correlazioni spettroscopiche con metodi analitici come la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), la spettroscopia di Mössbauer, la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) ed altre tecniche [47].

La composizione e la struttura del/dei sito/siti attivi dei materiali PGM-free, inclusa la geometria (coordinazione), la chimica (composizione e stato di ossidazione) e la loro diretta correlazione con l'attività, rimangono ancora discusse anche dopo 50 anni di ricerca.

La natura precisa dei siti attivi nei materiali M-N-C e il loro ruolo nella catalisi dell'ORR è ancora oggetto di molti dibattiti tra i ricercatori.

Tuttavia, degli ultimi risultati affermano che la presenza di ferro e azoto sulla superficie, legati tra loro a formare un composto quaternario, siano i responsabili di una maggiore o minore attività.

I siti attivi presenti su questi catalizzatori sono indicati come M-N_x/C, dove la M rappresenta un metallo di transizione del quarto periodo (nel lavoro di ricerca condotto M rappresenta il Fe) mentre, la x indica il numero di atomi di azoto che sono coordinati con il metallo [24].

Numerose ricerche condotte per comprendere la funzionalità dell'atomo di azoto, hanno portato a dire che i centri di azoto quaternario siano la principale fonte di attività nel materiale catalitico [22]. Tuttavia, esistono differenti tipologie di azoto presenti sulla superficie del materiale. Le varie tipologie di azoto e ferro-azoto che possono essere presenti in questi materiali sono visualizzabili nella successiva figura:

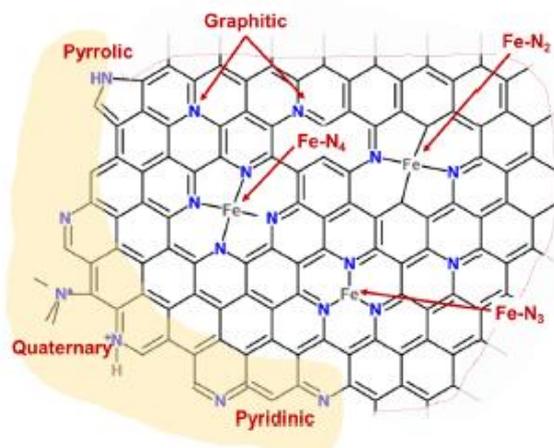


Figura 22: Tipologie di azoti e Fe-N_x esistenti nei catalizzatori Fe-N-C [70]

Nel lavoro di ricerca, si è cercato di approfondire l'aspetto delle differenti tipologie di azoto e come queste avessero una ripercussione diretta sull'attività del materiale catalitico.

Chiaramente, l'indagine non si è limitata solo a questo aspetto bensì, si è anche provato a individuare un legame tra due differenti descrittori: attività e composizione.

Lo spirito e la linea guida che hanno accompagnato lo scrivente nelle fasi di ricerca si sono sempre rifatte ad una serie di domande: Cosa o quali parametri potrebbero influire sulle caratteristiche finali di un elettro-catalizzatore? In che modo questi parametri possono incidere sulle peculiarità del materiale catalitico?

Il *modus operandi* del lavoro di ricerca è stato guidato dalla voglia e dalla curiosità di dare una risposta a queste domande, oltre che dallo spirito di voler, magari, scoprire qualcosa di innovativo.

4.2. Tipologie differenti di catalizzatori a confronto

Se si volesse fare un confronto, del tutto generale, tra tutti i lavori analizzati, quello che si noterebbe è che la metodologia usata per la sintesi dei catalizzatori è abbastanza diversa fra i vari lavori, così come i precursori di azoto utilizzati, la temperatura di pirolisi e il numero di volte che viene eseguito tale trattamento (*tabella 7*).

Nella *tabella 7*, si presentano alcune caratteristiche dei vari elettro-catalizzatori analizzati, sintetizzati a partire da tre diverse famiglie di precursori: a base di polimeri, macrocicli e piccole molecole organiche. I materiali individuati sono stati suddivisi in tre principali "famiglie" di catalizzatori a seconda della natura dei precursori utilizzati e del tipo di sintesi:

- catalizzatori derivanti da polimeri o da molecole organiche contenenti azoto;
- catalizzatori derivati da precursori organici e da SiO₂ tramite Hard Template Method;
- catalizzatori derivanti da precursori del tipo metal organic frameworks (MOFs) come ad esempio la ZIF-8.

Le tre "famiglie" individuate corrispondono ai cinque metodi di sintesi precedentemente descritti (illustrati nel paragrafo §2.3.1.). Alcuni di questi metodi sono stati tra loro accorpati, in modo tale da fare una trattazione più compatta e lineare possibile. Infatti, la prima famiglia corrisponde ai metodi uno e due, descritti rispettivamente nei paragrafi § 2.3.1.1 e § 2.3.1.2. Per tali metodi, avendo molte caratteristiche in comuni, si è preferito unirli in un'unica famiglia denominata come *Fe-BP*, dove l'acronimo BP sta per basic precursors.

Analogamente, lo stesso discorso vale anche per la terza famiglia, denominata come *Fe-CP*, che ingloba al suo interno i metodi quattro (§ 2.3.1.4) e cinque (§ 2.3.1.5) precedentemente descritti. La sigla CP sta per complex precursors.

I valori sono presi da diverse pubblicazioni e il loro confronto è abbastanza complicato, a causa della disomogeneità che riguarda sia la sintesi che le modalità di caratterizzazione elettrochimica dei materiali. Infatti, ad esempio, in una tecnica di analisi come l'XPS, differenti parametri di acquisizione e analisi dei dati sono usati.

Tabella 7: Caratteristiche generali dei catalizzatori analizzati

Sample Identifier	Classe di sintesi	Precursore Fe	Precursore N	Pirolisi		Trattamento acido	Ref.
				Numero di Pirolisi	Temperatura Pirolisi (°C)		
Fe ₃ C/FeN _x #Gr	Fe-BP	FeCl ₃	Melamine	1	900	NO	[48]
Fe ₃ C-NP/FeN _x #Gr	Fe-BP	FeCl ₃ - (ZnCl ₂)	Melamine	1	900	NO	[48]
NFC@Fe/Fe ₃ C	Fe-BP	FeCl ₃	Anilina	2	900	SI	[49]
Fe-N-C/H ₂ O ₂	Fe-BP	FeCl ₃	dopamine	1	800	SI	[50]
Fe-CNT(N)	Fe-BP	Iron (II) phthalocyanine	-	-	-	-	[51]
Fe-NHC	Fe-BP	FeCl ₂	cucurbit[6]uril	1	900	SI	[52]
Fe/N-C _{CM} -800	Fe-BP	FeCl ₃	Melamine-chitosan	1	800	SI	[53]
Fe/N-C _{CM} -700	Fe-BP	FeCl ₃	Melamine-chitosan	1	700	SI	[53]
Fe/N-C _{CM} -900	Fe-BP	FeCl ₃	Melamine-chitosan	1	900	SI	[53]
Fe/N-C _C -800	Fe-BP	FeCl ₃	chitosan	1	800	SI	[53]
Fe/N-C#CNFs-1	Fe-BP	Fe (NO ₃) ₃	PANI	1	600	NO	[54]
Fe-N-C-HSS	Fe-SSM	FeSO ₄	Cyanamide	1	950	SI	[55]
FeNC-1000	Fe-CP	FeCl ₃	ZIF-8 (2-mtethylimidazole)	2	1000-1000	NO	[56]
Fe-N/C-155	Fe-CP	Ferrocene	ZIF-8 (2-mtethylimidazole)	1	800	SI	[57]
Fe--NCNT/NC-1000	Fe-CP	FeCl ₃	ZIF-8 (Zn(NO ₃) ₂ - Fe(acac) ₃)	1	1000	NO	[58]
Fe-NCNT/NC-900	Fe-CP	FeCl ₃	ZIF-8 (Zn(NO ₃) ₂ - Fe(acac) ₃)	1	900	NO	[58]
Fe-NCNT/NC-800	Fe-CP	FeCl ₃	ZIF-8 (Zn(NO ₃) ₂ - Fe(acac) ₃)	1	800	NO	[58]
Fe,N-HPCC-900	Fe-CP	FeSO ₄	ZIF-8 (Zn(NO ₃) ₂ - BIM)	1	900	NO	[59]
Fe,N-HPCC-1000	Fe-CP	FeSO ₄	ZIF-8 (Zn(NO ₃) ₂ - BIM)	1	1000	NO	[59]
Fe,N-HPCC-1100	Fe-CP	FeSO ₄	ZIF-8 (Zn(NO ₃) ₂ - BIM)	1	1100	NO	[59]
C-FeZIF-900-0.84	Fe-CP	Iron (III) acetylacetonate	ZIF-8 (2-mtethylimidazole)	2	900	SI	[60]

4.2.1. Correlazioni struttura-prestazione

La fase di raccolta dati ha permesso l'elaborazione di una serie di tabelle (visibili in appendice) che riportano vari parametri che descrivono composizione, attività, reattività e stabilità dei vari catalizzatori.

In questa sezione, si analizzano le possibili correlazioni che si possono instaurare tra dei descrittori di struttura e di prestazione. In particolare, con i successivi grafici si vuole osservare e descrivere il comportamento che ne deriva tra il quantitativo di azoto o le varie tipologie di azoto (descrittori di struttura) con un parametro di attività come il potenziale di mezz'onda ($E_{1/2}$).

Il risultato finale di questa analisi (struttura-proprietà) è una miglior comprensione dell'effetto sulla prestazione delle varie tipologie di elettro-catalizzatori.

È importante ricordare che i materiali in esame sono di natura molto eterogenea.

4.2.1.1. Analisi e confronto tra il $E_{1/2}$ e la quantità di azoto atomico rilevato

Nel **grafico 23** si confrontano la quantità di azoto rilevato con un parametro di prestazione come il potenziale di mezz'onda ($E_{1/2}$).

Le caratteristiche generali e i valori di composizione e performance dei catalizzatori testati, sono visibili nella **tabella 11**, presente in appendice.

Quello che risalta all'occhio è l'andamento crescente che si instaura tra i due parametri; c'è un aumento generale dell'attività con la quantità di azoto atomico totale rilevato, come mostrato nella **figura 23**. Il ruolo dell'azoto, per gli elettro-catalizzatori del tipo M-N-C, è sempre stato riconosciuto [61–64] e questa osservazione, di maggiore l'attività con una maggiore quantità complessiva di azoto, è un importante conferma.

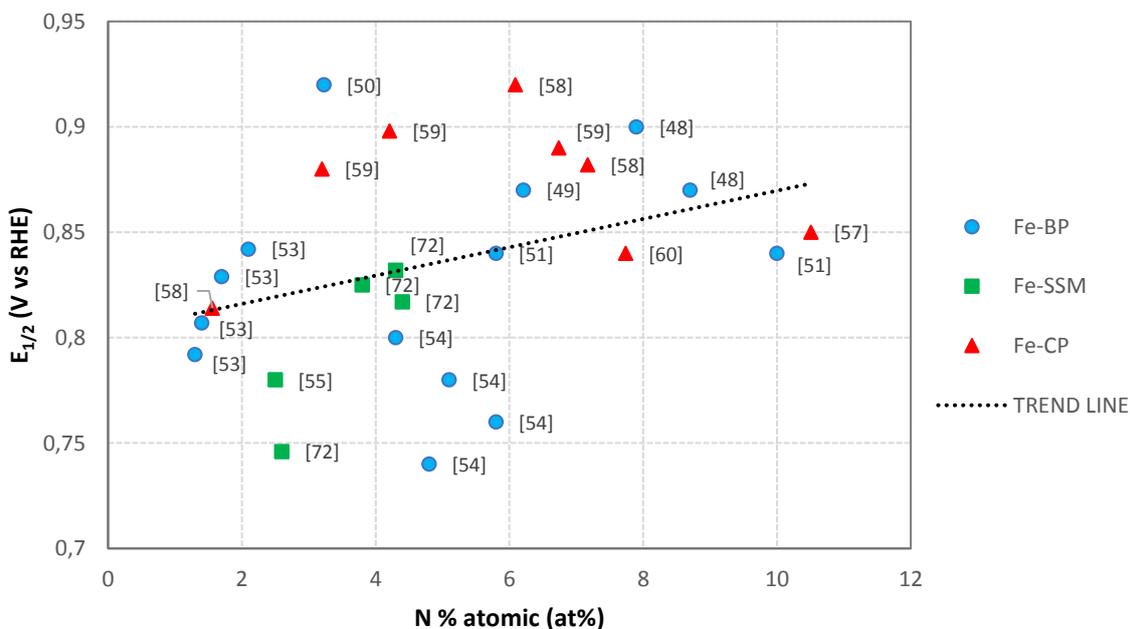


Figura 23: $E_{1/2}$ vs percentuale totale di azoto atomico

Ci sono due ipotesi secondo cui l'apporto dell'azoto e di conseguenza, delle varie strutture che si vengono a creare all'interno della matrice, hanno un effetto benefico, diretto o indiretto, sull'attività

dei catalizzatori. Una sostiene che l'azoto e le funzionalità sul / nel supporto a base di carbonio siano direttamente responsabili di una migliore attività per l'ORR [62,65], mentre una seconda ipotesi afferma che i composti azotati vadano a coordinare gli ioni metallici, che servono come centri reattivi per la ORR [66–68].

Numerosi studi hanno inoltre confermato che l'incorporazione di atomi di azoto nella matrice di carbonio migliora le sue proprietà elettroniche [69].

L'aspetto interessante che si evince, in generale, dalla **figura 23** è che indipendentemente dal metodo di sintesi, dal rapporto tra i vari precursori, dalla temperatura di pirolisi o dal numero di volte che quest'ultima viene effettuata, si osserva un generale aumento dell'attività, nei confronti della ORR, all'aumentare dell'azoto atomico totale presente.

Tuttavia, vi sono alcuni catalizzatori che sembrano, apparentemente, non seguire questo comportamento. Infatti, alcuni punti presenti nel grafico, riconducibili all'articolo di Sun et al. [54] hanno un andamento decrescente: il potenziale di mezz'onda diminuisce all'aumentare di N%.

Questi punti, visibili nella parte bassa del grafico, sono ascrivibili allo stesso catalizzatore, denominato come Fe/N–C@CNFs, ma sintetizzato con una concentrazione differente del precursore di ferro. Gli altri parametri di sintesi, come il quantitativo del precursore di azoto, la temperatura di pirolisi e così via, sono stati mantenuti costanti.

Come osservabile dalla tabella in appendice, i differenti materiali PGM-free sono stati ottenuti impregnando nella matrice carboniosa, una concentrazione crescente di Fe(NO₃)₃ che oscilla tra 0.5 wt% e 2 wt%.

Il sale di ferro è stato impregnato in una matrice carboniosa drogata con azoto, che presenta una conformazione superficiale tale da favorire l'assorbimento dei composti contenenti ferro. La superficie della matrice carboniosa in questione, può migliorare la reattività del materiale catalitico a causa del gran numero di siti reattivi, che possono essere assorbiti sulla superficie. Gli atomi di ferro potrebbero legarsi con azoto o atomi di carbonio, durante il trattamento termico ad alta temperatura, formando una moltitudine di siti attivi. Questo è quanto avviene in linea di principio.

Come osservabile dal grafico precedente, il catalizzatore Fe/N–C@CNFs-1.0 esibisce la migliore prestazione dal punto di vista elettrocatalitico, che potrebbe essere ascritta agli effetti sinergici dei siti attivi omogenei, alla non formazione di cluster contenenti nano particelle di ferro e alla maggiore concentrazione di Fe–N_x.

Tabella 8: Concentrazioni di Fe, N e varie tipologie presenti nei vari catalizzatori [54]

Sample Identifier	N (at.%)	Fe (at.%)	Pyridinic-N (at.%)	Fe-N _x (at.%)	Pyrrolic-N (at.%)	Graphitic-N (at.%)	Oxidized-N (at.%)
Fe/N–C@CNFs-0.5	4.8	1.4	2.01	0.12	1.22	0.98	0.47
Fe/N–C@CNFs-1.0	4.3	2.2	1.80	0.18	1.11	0.85	0.36
Fe/N–C@CNFs-1.5	5.1	2.8	2.32	0.17	1.35	1.05	0.21
Fe/N–C@CNFs-2.0	5.8	3.1	2.56	0.24	1.42	1.02	0.56

Per quanto riguarda gli altri catalizzatori, sintetizzati a partire da un contenuto di ferro differente, presentano una minor attività anche se hanno un maggior quantitativo di azoto. Questo comportamento è ascrivibile ad una serie di fattori che si instaurano in ognuno dei materiali PGM-free.

Ad esempio, nel Fe/N–C@CNFs-0.5 non si riescono a formare un alto numero di siti attivi in grado di migliorare l'attività catalitica a causa dello scarso quantitativo iniziale di Fe. Infatti, nel momento in cui si effettua il trattamento di pirolisi, di tutto l'azoto presente nella matrice, solo una parte reagisce con il ferro per formare i siti attivi (Fe–N_x). L'azoto in eccesso non sembra dare alcun ulteriore contributo dal punto di vista della attività a conferma che, un catalizzatore sintetizzato senza il giusto apporto del metallo non può presentare delle caratteristiche finali paragonabili a quelle del platino [70].

Per quanto riguarda le altre due tipologie di materiale catalitico (Fe/N–C@CNFs-1.5 - Fe/N–C@CNFs-2), sintetizzate a partire da un contenuto di ferro maggiore, queste presentano una più alta percentuale di siti attivi rispetto a Fe/N–C@CNFs-0.5 ma sempre inferiori al Fe/N–C@CNFs-1; ne deriva, pertanto, una migliore attività [54].

Tuttavia, l'alto contenuto iniziale del metallo crea lungo la superficie catalitica degli aggregati (cluster) contenenti nano particelle di ferro e al tempo stesso, si ha una diminuzione della superficie catalitica e dei siti attivi accessibili per i gas di processo.

In conclusione, un maggiore quantitativo di azoto all'interno dei materiali catalitici ha una positiva ripercussione sull'attività catalitica, si generano numerosi siti attivi e particolari tipologie di azoto. Tuttavia, vi sono altri parametri che possono incidere negativamente, anche in presenza di un alto contenuto di azoto. Tra questi fattori si possono annoverare la quantità di precursore a base di ferro, il rapporto iniziale Fe/N, la temperatura di pirolisi e moltissimi altri parametri.

Sebbene abbassando la concentrazione delle sorgenti metalliche durante la sintesi potrebbe, in una certa misura, limitare l'aggregazione degli atomi di metallo, di solito porta a un basso contenuto di M–N_x siti nel catalizzatore.

4.2.1.2. Analisi e confronto tra il E_{1/2} e la quantità di azoto pirrolico

In questa sezione, si vuole descrivere ed osservare l'influenza di una particolare tipologia di azoto, l'azoto pirrolico, sulle caratteristiche finali dei catalizzatori Fe–N–C.

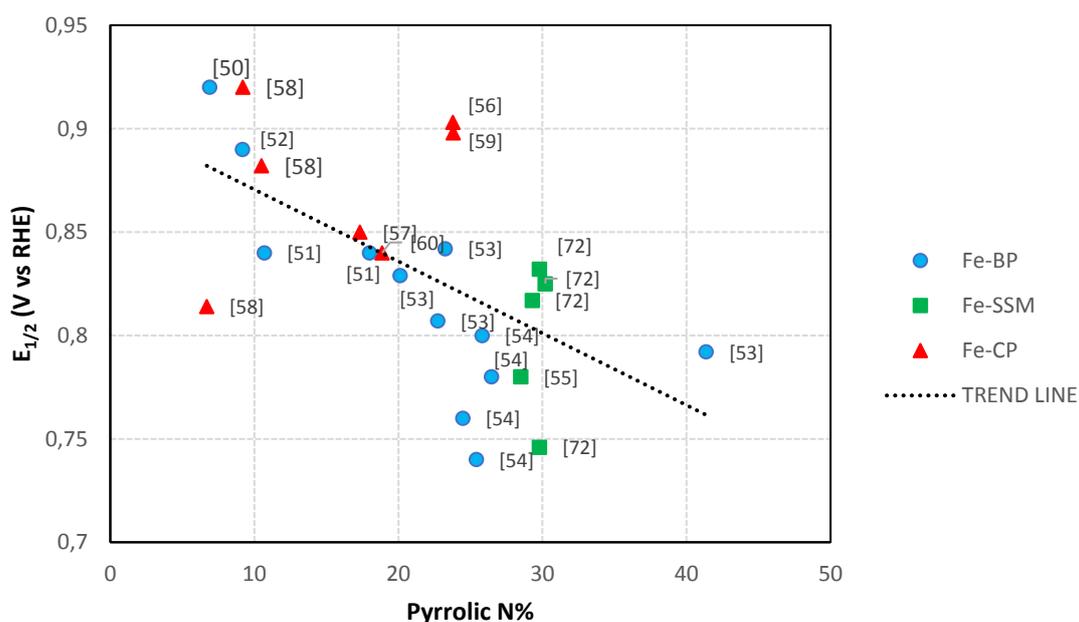


Figura 24: Andamento dell'E_{1/2} in funzione della percentuale di azoto pirrolico

Per quanto concerne l'azoto pirrolico, si osserva che non migliora l'attività dei catalizzatori PGM-free (**figura 24**); un eccessivo quantitativo all'interno della matrice sembra peggiorare le prestazioni dei materiali perché l'azoto pirrolico è un sito attivo che favorisce la riduzione parziale dell'ossigeno a perossido di idrogeno (acido) o a idroperossido (ambiente basico) [22,70].

Alcune ricerche condotte sulla disattivazione dei catalizzatori Fe–N–C [71] hanno dimostrato che la presenza di H₂O₂ lascia intatti i siti FeN_x ma favorisce l'ossidazione reversibile della superficie del carbonio. Di conseguenza, l'attività nei confronti della ORR si riduce a causa della degradazione del supporto carbonioso.

Una parziale riduzione dell'ossigeno, con produzione di perossido di idrogeno, può indurre una ulteriore serie di ripercussioni:

- riduzione della produzione di energia fino al 50 per cento;
- può danneggiare irreparabilmente le membrane e le componenti metalliche delle celle a combustibile.

Ritornando nel merito della descrizione del grafico in **figura 24**, si può notare che ci sono dei punti che non sembrano seguire l'andamento decrescente. La non linearità è insita nella differente modalità di sintesi con cui i catalizzatori sono stati ottenuti. Si ricorda che i materiali oggetto di questo lavoro di ricerca sono stati ottenuti da gruppi differenti e sviluppati con diverse modalità.

4.2.1.3. Catalizzatori Metal-free: descrittori prestazione-struttura a confronto

Per cercare di comprendere appieno il comportamento indotto dalle differenti tipologie di azoto al materiale catalitico, sono stati analizzati dei catalizzatori metal-free. Le caratteristiche generali e i valori di composizione e performance dei catalizzatori analizzati, sono visibili nella **tabella 12** presente in appendice.

In questi materiali, sviluppati senza l'ausilio di un precursore a base di ferro, non sono presenti siti attivi del tipo M–N_x, pertanto, le sostanze azotate sono le uniche responsabili di una maggiore o minore attività.

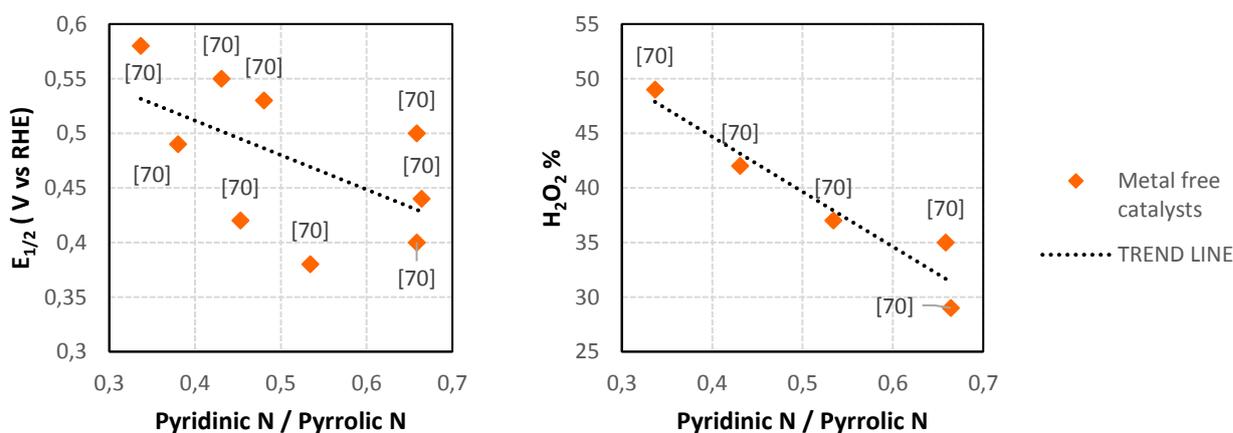


Figura 25: Andamento del $E_{1/2}$ e %H₂O₂ in funzione del rapporto N Piridinico / N Pirrolico per catalizzatori metal-free

Come si può notare dalla **figura 25** maggiore è il rapporto tra azoto piridinico e pirrolico e minore è il valore del potenziale di mezz'onda; questo risultato evidenzia che l'azoto piridinico non è un sito attivo che favorisce la riduzione parziale dell'ossigeno a H₂O₂. Allo stesso tempo, la percentuale di

perossido di idrogeno diminuisce con l'aumento del rapporto piridinico-pirrolico e questo è un aspetto interessante perché sembrerebbe confermare che l'azoto piridinico è un sito attivo che effettivamente riduce il perossido di idrogeno ad acqua.

L'andamento osservato in **figura 25** e le considerazioni finali sulle due tipologie di azoto sono in linea con quanto rilevato da differenti autori [22,69,72], quindi l'azoto pirrolico favorisce la produzione del perossido di idrogeno mentre l'azoto piridinico incentiva la riduzione del perossido ad acqua.

4.2.1.4. Correlazioni tra il $E_{1/2}$ e la quantità di azoto piridinico

Come già constatato nella precedente sezione, a causa della pluralità delle frazioni chimiche presenti nei materiali M–N–C, la reazione di riduzione dell'ossigeno può verificarsi attraverso diversi percorsi paralleli, così come illustrato nel paragrafo §1.2.4.2. Riassumendo brevemente quanto già spiegato precedentemente, l'ossigeno può ridursi direttamente (trasferimento diretto di 4 elettroni) ad acqua o può dar luogo a una parziale riduzione con formazione di un intermedio di reazione (H_2O_2 -trasferimento diretto di 2 elettroni).

La natura eterogenea della superficie catalitica può favorire un percorso piuttosto che l'altro, incidendo, pertanto, notevolmente sulle prestazioni catalitiche.

Come già visto nella sezione precedente, l'azoto pirrolico favorisce la produzione del perossido di idrogeno e un'alta concentrazione di questa tipologia, contribuisce a una minore attività catalitica verso il meccanismo diretto. Allo stesso tempo, l'azoto piridinico sembra favorire la riduzione del perossido ad acqua, contribuendo a una migliore efficienza complessiva [70,73].

Alla luce di quest'ultima considerazione, è chiaro che il rapporto tra l'azoto piridinico e quello pirrolico è un parametro indicativo dell'attività elettrocatalitica dei catalizzatori Fe–N–C.

Per tale motivo, si è cercato di osservare l'andamento che si instaura nei catalizzatori oggetto di studio e se quindi, un alto contenuto di azoto piridinico rispetto a quello pirrolico possa incidere positivamente sulle caratteristiche finali.

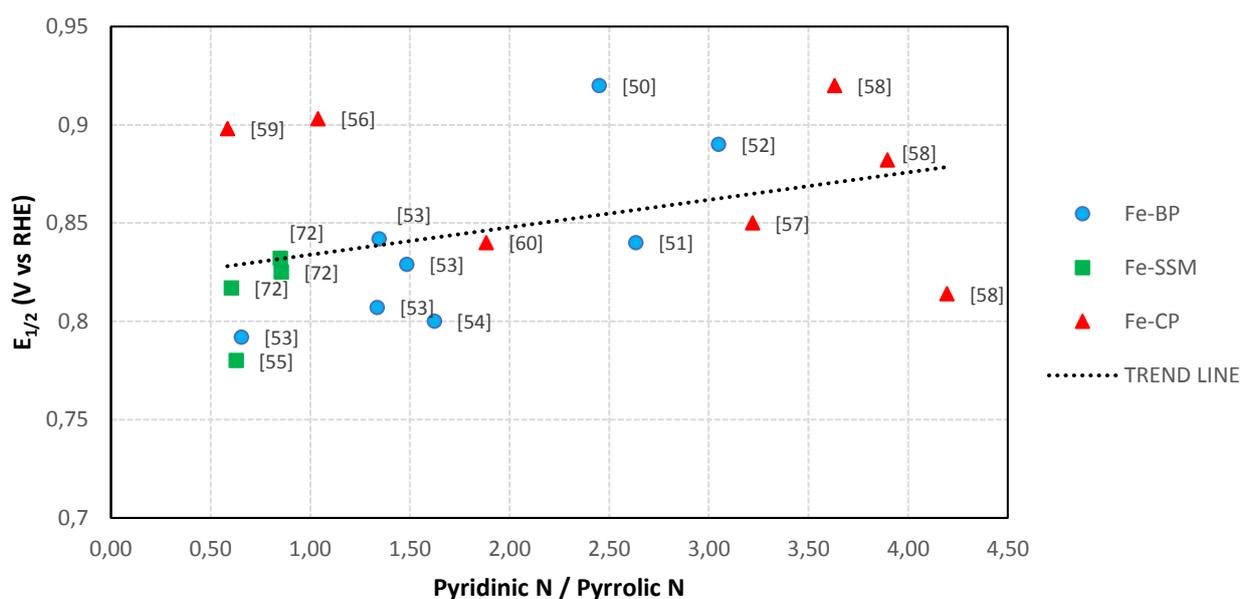


Figura 26: Andamento del $E_{1/2}$ in funzione del rapporto N Piridinico / N Pirrolico

In virtù dei risultati osservati, sia in **figura 25** che **26**, si può affermare con certezza che l'azoto piridinico favorisce la riduzione parziale del perossido di idrogeno ad acqua. Infatti, maggiore è il rapporto tra azoto piridinico e pirrolico e maggiore è il valore del potenziale di mezz'onda (nei catalizzatori sintetizzati con un precursore del ferro). L'alto contenuto di piridinico e la presenza di siti attivi ($M-N_x$) incidono positivamente sulla ORR ed è il connubio dei due parametri che apporta dei benefici al catalizzatore. La mancanza di uno dei due, come già visto in **figura 25**, rende il materiale finale non adatto per la ORR.

Ritornando sul grafico in **figura 26**, si può osservare che vi sono dei punti spaiati che presentano un alto valore di $E_{1/2}$ anche ad un valore basso del rapporto piridinico-pirrolico.

Questo risultato non deve sorprendere affatto perché, come già osservato nei catalizzatori metal-free, gli azoti pirrolico e piridinico incidono sui percorsi di reazione, favorendo un meccanismo piuttosto che un altro; il fattore che migliora notevolmente l'attività di questi materiali è il sito attivo $Fe-N_x$. Quindi, si potrebbe concludere, che in questi punti spaiati, che presentano un alto valore di $E_{1/2}$ anche ad un valore basso del rapporto piridinico-pirrolico, vi sia una concentrazione maggiore di siti attivi, che rendono i materiali altamente attivi nei confronti della ORR.

4.2.1.5. Effetto del contenuto ferro sulle prestazioni catalitiche

In linea con le precedenti campagne di indagine condotte, riguardanti la correlazione tra un descrittore di struttura e quello di prestazione, si è cercato di osservare come il contenuto di ferro, all'interno della matrice carboniosa, possa più o meno influenzare il potenziale di mezz'onda. Si è pertanto rilevato il quantitativo di ferro presente nei vari catalizzatori analizzati e lo si è correlato ad un parametro di attività come il potenziale di mezz'onda.

L'andamento generale che si osserva tra questi due parametri è decrescente, nel senso che un alto contenuto di ferro, all'interno della matrice carboniosa, non sembra apportare un contributo positivo alle caratteristiche finali del materiale sintetizzato.

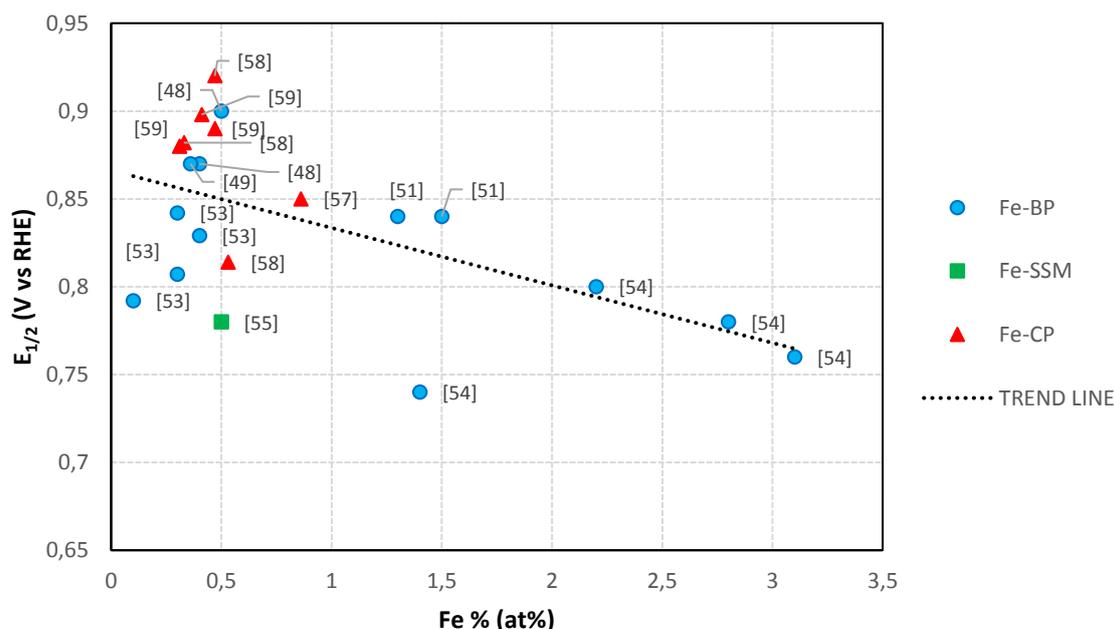


Figura 27: Potenziale di mezz'onda in funzione del contenuto di ferro

Tuttavia, soffermandosi ed analizzando meglio il grafico si può notare che fino ad un valore di ferro pari allo 0.5 at%, l'andamento è crescente.

Quindi, si ha un andamento generale detto a “vulcano”, prima crescente fino a un massimo e poi decrescente. Questo duplice comportamento lo si spiega ricordando che il ferro è il responsabile della formazione dei siti attivi, quindi quando presente in piccole quantità non è in grado di formare un numero sufficiente di siti promotori della ORR.

D'altro canto, un eccessivo contenuto del metallo crea lungo la superficie catalitica degli aggregati contenenti nano particelle di ferro e al tempo stesso, si ha una diminuzione della superficie catalitica e dei siti attivi accessibili per i gas di processo. Tutto ciò si ripercuote su una peggiore prestazione dei materiali nei confronti della ORR.

4.2.2. Influenza della superficie specifica (S_{BET}) sulla prestazione catalitica

Le proprietà del materiale catalitico, nei confronti della ORR, possono essere influenzate anche dalla superficie specifica (S_{BET}). Questo parametro è fortemente influenzato sia dalle metodiche di sintesi che dai precursori utilizzati.

Infatti, la maggior parte di questi catalizzatori sono preparati mediante miscelazione di differenti reagenti e pirolizzati in condizioni specifiche differenti di temperatura, atmosfera e tempo. La pirolisi porta a una serie di trasformazioni chimiche e morfologiche con la formazione di siti attivi, la cui natura e funzionalità è ancora in discussione. Quindi, la natura dei precursori utilizzati per la sintesi di materiali Fe-N-C e la pirolisi portano a una pluralità di siti attivi composti dal ferro: Fe-N₄, Fe-N₃, Fe-N₂, Fe-N₂₊₂, Fe-N₄₊₁, N-Fe-N₂₊₂, Fe-N_xC_{4-x}, Fe-nitruri e Fe-carburi [74]. Tutti questi siti sono disponibili per la ORR ma possono essere localizzati o disponibili in zone differenti: siti *in-plane* e *out-plane*, sui bordi dei cristalli di carbonio, incapsulati all'interno della matrice di carbonio e così via [23]. Pertanto, dal punto di vista morfologico i catalizzatori ottenuti sono differenti e presentano caratteristiche superficiali e di porosità difformi tra di loro.

Possono avere un alto valore di superficie specifica, quindi in questo specifico caso i siti attivi sono facilmente accessibili ai gas di alimentazione ma, allo stesso tempo, la matrice può non avere una struttura gerarchica porosa, arrecando quindi una serie di problemi al trasferimento di massa.

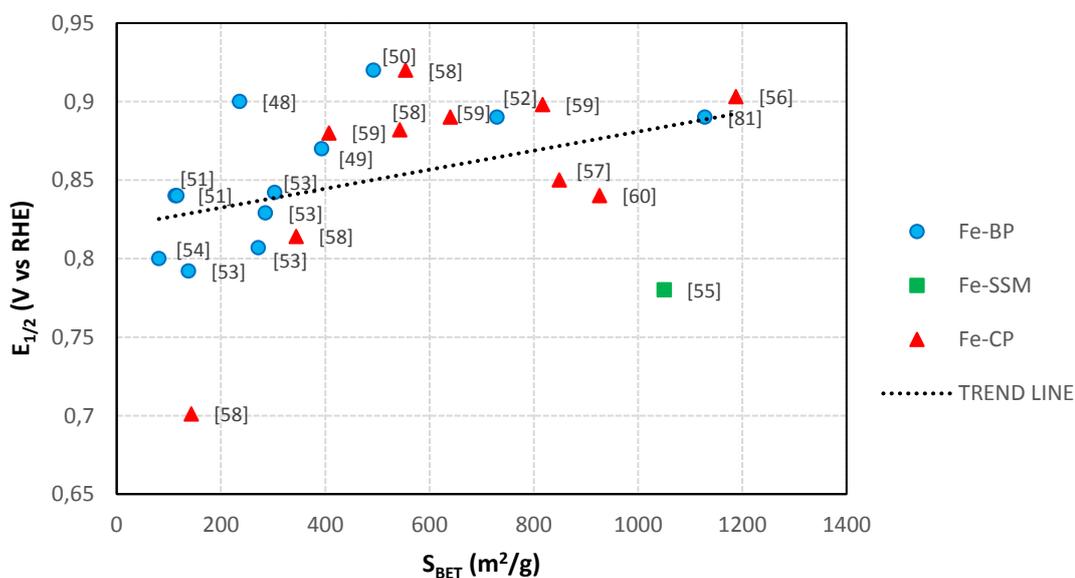


Figura 28: Andamento del $E_{1/2}$ in funzione della S_{BET}

Tralasciando quest'ultimo aspetto, in questo lavoro si è cercato di approfondire l'influenza della S_{BET} sulle caratteristiche finali del materiale, cercando di mettere in luce eventuali correlazioni tra la stessa superficie specifica e le performance dei materiali nei confronti della ORR.

Quello che si evince osservando la **figura 28** è un miglioramento delle prestazioni dei catalizzatori all'aumentare della S_{BET} .

Un alto valore di S_{BET} garantisce una maggiore disponibilità di siti attivi per i gas di alimentazione e permette la formazione di una struttura porosa che facilita il trasferimento di massa dei reagenti.

Tuttavia, è bene precisare come già evidenziato precedentemente, che un alto valore di S_{BET} non è l'unico aspetto rilevante per una migliore attività catalitica.

Inoltre, la caratterizzazione dei vari catalizzatori è stata effettuata in una cella elettrochimica, utilizzando un elettrodo a disco rotante, quindi molti aspetti osservati in questa fase non sono sempre riproducibili in cella a combustibile.

Dal punto di vista delle metodiche di sintesi, quella che prevede l'impiego dei MOFs sembra garantire una migliore superficie specifica.

Infatti, i MOFs presentano una struttura altamente porosa con un'ampia superficie specifica. Tuttavia, i materiali M-N-C preparati mediante pirolisi di precursori complessi (ZIFs), di solito soffrono di una grave agglomerazione delle nanoparticelle metalliche a causa della breve distanza M-M e di un'ovvia diminuzione della superficie specifica a causa del collasso dei pori, che limita l'esposizione dei siti attivi per ORR [59].

Tra i parametri che possono influire sul valore finale della S_{BET} si può annoverare la temperatura o il tempo a cui si sottopone il campione a pirolisi. Dodelet et al. hanno evidenziato questo aspetto in un loro lavoro [34] affermando che sottoponendo un campione per un lungo periodo a trattamento termico, l'attività diminuisce di molto.

Per quanto riguarda l'influenza della temperatura sulle caratteristiche finali, in **figura 28** si possono osservare una serie di punti che si riferiscono allo stesso catalizzatore, sviluppato a partire dagli stessi precursori ma sottoposto a differenti temperature di pirolisi. Questi materiali si riferiscono al lavoro di Jafari et al. [58] e sono visibili in **figura 29**.

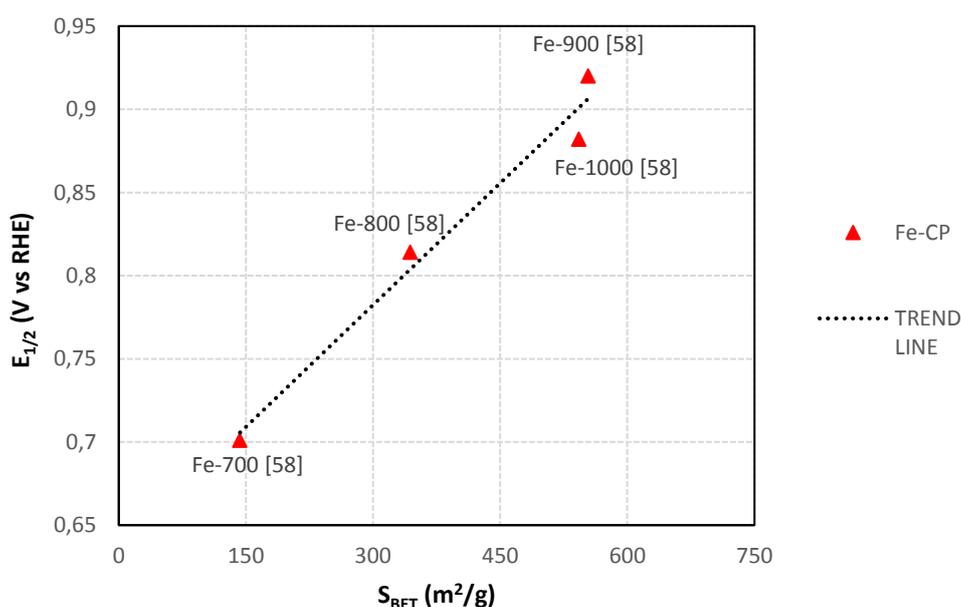


Figura 29: Influenza della temperatura sulle caratteristiche morfologiche del catalizzatore

In generale, il catalizzatore è stato ottenuto dalle combinazioni dei seguenti reagenti: FeCl₃, pirrolo e un MOF (sintetizzato a partire da Zn(NO₃)₂, 2-metilimidazolo e Fe(acac)₃).

Ciò che li rende diversi è la temperatura alla quale sono stati sottoposti durante il trattamento termico, che conferisce al materiale finale caratteristiche morfologiche e di prestazione differenti.

Infatti, a causa del basso punto di ebollizione (907 °C) degli atomi di zinco, sottoponendo il materiale ad una temperatura superiore a questo valore critico, si ha l'evaporazione di questi atomi. Dal punto di vista del meccanismo di pirolisi, all'aumentare della temperatura i legami tra gli atomi di Zn e i leganti organici sono gradualmente rotti, a causa della loro maggiore lunghezza. In seguito, lo Zn si converte in ossido di zinco, che successivamente viene ridotto a zinco metallico in presenza di carbonio proveniente dai leganti organici e infine, a causa del progressivo aumento della temperatura, la specie Zn evapora dalla struttura [75].

Attraverso il processo di pirolisi, si ha sempre più la formazione di una struttura gerarchica e grafitizzata. Questa struttura gerarchica aumenta il numero di siti attivi disponibili e li valorizza, rendendoli facilmente accessibili all'ossigeno.

Quello che si può osservare in figura è l'aumento significativo della superficie specifica e del volume dei pori all'aumentare della temperatura da 700 a 1000 °C. Tutto questo può essere ascritto alla volatilizzazione dello Zn una volta raggiunta la temperatura di 907 °C. Ciò è stato confermato dall'analisi XPS, infatti nessun picco di Zn è stato rilevato nel materiale riscaldato a 1000 °C e una bassissima quantità, quasi irrilevante, era presente nel materiale sottoposto a una temperatura di 900 °C.

L'evaporazione di quantità significative di Zn aiuta a costruire una struttura gerarchica, creando abbondanti micropori e mesopori, che valorizza la formazione di siti attivi e di conseguenza rende questi materiali sempre più attivi nei confronti della ORR.

Inoltre, più la temperatura aumenta, maggiore è il quantitativo di azoto grafítico. Infatti, l'aumento della temperatura porta ad una riduzione sia del contenuto piridinico che di quello pirrolico. Ciò indica che l'azoto pirrolico potrebbe trasformarsi in grafítico a causa della sua natura instabile alle alte temperature. La quantità totale di N piridinico e N grafítico, contenuto in Fe-900, raggiunge il valore più alto, se confrontato con gli altri catalizzatori (T = 700, 800 e 1000 °C), rivelando il suo effetto favorevole nei confronti della ORR.

Tabella 9: Concentrazioni di Fe, N e varie tipologie presenti nei vari catalizzatori [58]

Sample Identifier	N (at.%)	Fe (at.%)	Pyridinic-N (%)	Pyrrolic-N (%)	Graphitic-N (%)	Oxidized-N (%)
Fe-NCNT/NC-700	-	0.79	57.3	16.2	19.2	7.4
Fe-NCNT/NC-800	7.17	0.33	40.9	10.5	35.3	13.3
Fe-NCNT/NC-900	6.09	0.47	33.4	9.2	43.3	13.9
Fe-NCNT/NC1000	1.56	0.53	28.1	6.7	47.9	17.3

Per quanto riguarda il materiale sottoposto a pirolisi a 1000 °C, si osserva una diminuzione della S_{BET} e della microporosità e questo può essere attribuito al collasso dei pori durante l'alta temperatura di pirolisi.

4.3. Metodiche di sintesi a confronto

Alla luce di tutte le considerazioni precedenti e delle analisi puntuali dei vari grafici, si può chiaramente notare che i catalizzatori con le prestazioni migliori appartengono alle classi *Fe-BP* e *Fe-CP*. Si ricorda che a queste due famiglie appartengono rispettivamente i catalizzatori derivanti da polimeri o da molecole organiche contenenti azoto e i materiali catalitici derivanti da precursori del tipo MOFs.

Per quanto riguarda i catalizzatori appartenenti alla famiglia *Fe-SSM*, mostrano un valore di $E_{1/2}$ minore di 0.85 V vs RHE. Questo potrebbe essere spiegato dal fatto che si utilizzano come precursori di azoto delle molecole organiche a basso peso molecolare. Infatti, queste molecole sono più volatili e, di conseguenza, meno stabili termicamente durante il processo di pirolisi, se confrontate con precursori polimerici o complessi (MOFs), perciò meno efficienti nel favorire la formazione dei siti attivi [21].

Inoltre nei catalizzatori *Fe-SSM* si fa uso della silice e questa non favorisce la dispersione e formazione dei siti attivi, ma si limita a dare al catalizzatore una morfologia più regolare e controllata, un aspetto che migliora le proprietà del trasporto di massa, utili soprattutto quando si considera l'applicazione di tali catalizzatori sugli elettrodi delle celle a combustibile

4.4. Sviluppi futuri del lavoro di ricerca

Ricapitolando, i migliori catalizzatori tra tutti quelli analizzati, appartengono alle classi *Fe-BP* e *Fe-CP*. Nell'ottica futura di voler proseguire il lavoro di ricerca, andando a sviluppare un catalizzatore ex novo, alla luce di tutte le informazioni raccolte in questa fase di analisi, il materiale dovrebbe, prima di tutto, appartenere ad una delle due classi precedentemente citate.

Naturalmente, memore dell'indagine conclusa, il futuro materiale dovrebbe presentare: un alto quantitativo di azoto atomico, un alto valore di superficie specifica, un alto contenuto di azoto piridinico e un basso quantitativo di azoto pirrolico. Allo stesso tempo, si dovrebbe sintetizzare il materiale a partire da precursori di un sale di ferro e precursori di azoto con un peso molecolare medio/alto. L'intermedio risultante dovrebbe essere sottoposto sia ad un processo di pirolisi che di trattamento acido. Questi ultimi passaggi, come già spiegato precedentemente, favoriscono la formazione di siti attivi, rendendoli inoltre facilmente accessibili: il materiale finale dovrebbe risultare molto più attivo nei confronti della ORR [72].

Per poter quindi intraprendere questa nuova campagna di indagine, il nuovo materiale dovrebbe possedere tutte queste caratteristiche.

Dopo questa breve premessa, sorge spontanea la seguente domanda: a quale delle due classi il nuovo PGM-free dovrebbe appartenere?

Non esiste una risposta univoca alla precedente domanda anzi, come visto nei vari grafici, entrambe le classi permettono di ottenere dei buoni catalizzatori con buone prestazioni. Naturalmente, su piccoli aspetti una classe sembra migliore dell'altra, ma complessivamente queste sottigliezze si compensano e il materiale finale presenta delle buone prestazioni quando provato in RDE.

Pertanto, l'unica risposta plausibile alla precedente domanda, potrebbe riguardare una mera questione economica.

Secondo le più recenti stime del Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti, il costo di un catalizzatore a base di platino (inteso come materie prime e processo per produrlo) incide per circa il 50% sul costo

di uno stack di tipo PEMFC da 80 kW [76,77]. Infatti, il costo del platino ha un forte incidenza, come visibile in **figura 30**, rispetto ai precursori necessari per la realizzazione di materiali catalitici non nobili.



Figura 30: Andamento del prezzo del Platino €/g [79]

Quindi, una scelta anche economica a monte del processo di sintesi del catalizzatore è un aspetto cruciale per lo sviluppo di un materiale catalitico alternativo al platino.

In virtù di questo, è stata condotta una prima analisi economica per avere un'idea e una stima di quale tra le due classi di sintesi ($Fe-BP$ e $Fe-CP$) sia la più vantaggiosa economicamente.

Naturalmente, è abbastanza complicato fare una stima rigorosa e dettagliata tra le due classi di sintesi, in quanto è difficile stimare alcune voci di costo che, necessariamente, incidono sul processo di sintesi. Tra queste voci un aspetto rilevante è legato all'energia elettrica e termica necessaria per la produzione vera e propria del catalizzatore PGM-free. Tuttavia, è praticamente impossibile fare una stima (sia a livello di laboratorio che su scala industriale) di queste due variabili.

Complessivamente, i passaggi necessari per la realizzazione del nuovo materiale sono gli stessi per entrambe le classi, quindi da questo punto di vista non vi è un passaggio che potrebbe incidere sul costo finale.

Tuttavia, ciò che incide su un alto o basso costo del nuovo materiale è il tipo di precursore di azoto usato. Infatti, i catalizzatori appartenenti alla classe $Fe-BP$ e sviluppati con questa metodologia impiegano, come fonte di C e N, un composto polimerico.

In alcune sintesi, l'apporto di carbonio e di azoto può provenire solo dal polimero citato precedentemente, ma in altri casi, viene utilizzato anche un materiale di supporto in carbonio

Mentre, per quanto riguarda i catalizzatori appartenenti alla classe $Fe-CP$ si ricorre all'uso dei MOFs come precursori di azoto per la sintesi dei catalizzatori PGM-free. Nelle varie pubblicazioni analizzate, un particolare tipo di MOF, denominato Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF), è tra i più utilizzati per la sintesi dei catalizzatori $Fe-N-C$

L'analisi economica è stata effettuata andando a individuare il costo dei differenti precursori di azoto necessari per la sintesi dei materiali catalitici, da un sito di rifornimento di prodotti chimici, quale *Sigma-Aldrich* [78].

In **tabella 10** sono riportati alcuni dati che si riferiscono ai precursori maggiormente utilizzati per la sintesi dei PGM-free dei vari lavori analizzati e per confronto, si riporta anche il costo del platino[79]:

Tabella 10: Costi dei differenti precursori

Precursore N	Classe di sintesi	Confezionamento	Prezzo €	Prezzo €/L o €/kg
Platino	PGM	1 g	32,57	-
Anilina (99%)	Fe-BP	1 L	34,40	34,40
Melamina	Fe-BP	1 kg	48,00	48,00
p-fenilendiammina	Fe-BP	1 kg	75,10	75,10
Pirrolo	Fe-BP	100 ml	36,90	369,00
1-cianoguanidina	Fe-BP	1 kg	55,00	55,00
2-metilimidazolo	Fe-CP	500 g	56,30	112,6
Nitrato di zinco esaidrato	Fe-CP	500 g	49,90	99,80
Benzimidazolo	Fe-CP	500 g	113,00	226,00
ferro (III) acetilacetato	Fe-CP	250 g	64,60	258,40

Solitamente, il quantitativo utilizzato per la realizzazione di un catalizzatore in cui si fa uso di precursori di base, oscilla tra i 200 mg e 1 g o in alternativa, se il precursore è in fase liquida, il contributo non è quasi mai superiore al millilitro. Questi valori sono dettati dai vari articoli analizzati e riportati in **tabella 7**.

Mentre, per quanto riguarda la realizzazione del MOF, che si ricorda essere un precursore complesso, si utilizzano pochi grammi (circa 2) di 2-metilimidazolo, tra 250 mg e 1,5 g di nitrato di zinco esaidrato ed infine circa 300 mg di ferro (III) acetilacetato.

Quindi, basandosi su questa prima analisi economica si può concludere che, se si dovesse immaginare di realizzare uno scale up industriale per la realizzazione in massa di catalizzatori PGM-free, la scelta ricadrebbe sulla produzione di materiali appartenenti alla classe *Fe-BP*, poiché il costo di produzione è di gran lunga inferiore se paragonato al costo necessario per la produzione dei MOF.

Naturalmente, è bene precisare che questa analisi si rifà agli articoli analizzati e di conseguenza, al quantitativo di precursori utilizzati per la realizzazione dei materiali analizzati. Non esiste attualmente in letteratura una linea guida che indichi il quantitativo dei vari precursori da utilizzare, quindi se si dovessero analizzare altri articoli è molto probabile che i valori indicati precedentemente siano diversi.

4.4.1. Confronto tra un catalizzatore PGM-free ed uno a base di platino

La precedente analisi economica ha evidenziato quali delle precedenti classi analizzate sia la più economica. Tuttavia, vi sono una serie di aspetti che non sono stati menzionati precedentemente, che inevitabilmente incidono sul costo finale di tali materiali.

Nel momento in cui si realizza uno stack del tipo PEMFC, il quantitativo di materiale catalitico da introdurre varia, a seconda che si faccia uso di un catalizzatore PGM-free o a base di platino.

Infatti, utilizzando un materiale non nobile, il contenuto di catalizzatore da introdurre sugli elettrodi oscilla tra 2 e 4 mg/cm² [76], un valore di gran lunga superiore se paragonato a quello del platino. In quest'ultimo caso, secondo il DOE [77], il carico di PGM è inferiore allo 0,1 mg/cm².

Inevitabilmente questo comporta un aumento del costo totale dell'elettrodo: il PGM-free costa meno come precursori, ma ne serve molto di più.

Inoltre, tenuto conto che gli elettrodi normalmente hanno una dimensione geometrica "standard", usare più catalizzatore implica un aumento dello spessore dello strato catalitico, con conseguenti problemi di diffusione dell'ossigeno.

Tutte queste considerazioni sono inevitabili nel momento in cui si deve fare un'analisi economica completa.

4.5. Applicazione industriale: Pajarito Powder

Un'ultima indagine effettuata, sempre in merito ai possibili sviluppi futuri ed applicativi dei materiali catalitici, riguarda le problematiche inerenti lo scale up e la sicurezza industriale per la sintesi e commercializzazione dei PGM-free. Vi sono una serie di aspetti che rendono, tutt'oggi, lo sviluppo industriale di questi materiali abbastanza difficoltoso e che incidono fortemente sulla loro commercializzazione.

Per cercare di analizzare dettagliatamente questi aspetti, è stato studiato il brevetto depositato dall'azienda Pajarito Powder, unica a livello mondiale a produrre industrialmente dei catalizzatori alternativi al platino.

Dal punto di vista processuale, Pajarito Powder (PP) ha sviluppato un impianto, registrato come metodo VariPore™, in cui si sviluppano PGM-free sfruttando il metodo di sintesi denominato hard-templating, i cui principi sono stati precedentemente descritti nel paragrafo § 2.3.1.3.

Nel processo di sintesi si fa uso di particelle di silice aventi differente struttura al fine di controllare la morfologia (distribuzione delle dimensioni dei pori, distribuzione delle dimensioni delle particelle, area superficiale), composizione chimica (chimica di superficie e massa) e proprietà fisiche (elettriche e conducibilità termica, densità e altro). Nello specifico, si cerca di sfruttare la forma geometrica molto porosa della silice, grazie alla quale si riesce facilmente ad incorporare i precursori del catalizzatore, ottenendo così un catalizzatore molto poroso e con una buona attività catalitica

L'approccio generale del metodo VariPore™, visibile in *figura 31*, si basa sull'infusione delle particelle (silice, magnesia e altri materiali) con i vari precursori (sali di metalli di base, composti organici e altri) seguita dalla trasformazione chimica di questi precursori in supporti o catalizzatori.

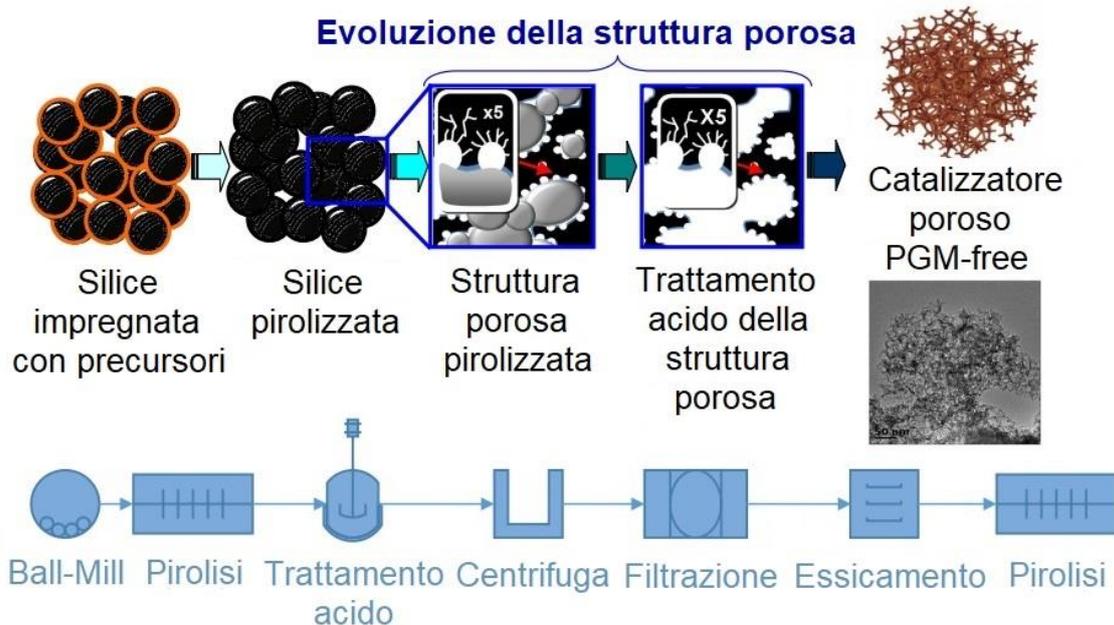


Figura 31: Metodo di produzione industriale VariPore™ [80]

Dal punto di vista generale, i passaggi che si realizzano per lo sviluppo di questi materiali, sono pressoché gli stessi effettuati in laboratorio. Tuttavia, vi è una notevole differenza nei due approcci di sintesi, in quanto per la realizzazione industriale di tali materiali si deve far uso di ingenti quantitativi di acido (HF o H_2SO_4), pertanto, i costi di produzione non sono paragonabili a quelli previsti in laboratorio.

Infatti, la realizzazione di un impianto industriale che produca significative quantità di catalizzatore, deve necessariamente prevedere delle sezioni specifiche per il trattamento e recupero dell'acido utilizzato oltre che, garantire la sicurezza durante l'impiego di tale sostanza.

Tutti questi aspetti possono incidere notevolmente sulla commercializzazione dei PGM-free poiché si ripercuotono necessariamente sul costo finale del prodotto.

Quindi, prendendo come spunto l'impianto della PP si è voluto mettere in luce che tra una produzione in laboratorio e una su scala industriale, vi sono una serie di aspetti che necessariamente si ripercuotono sul costo finale di produzione.

Tra questi aspetti si possono annoverare:

- differenza di costo delle materie prime (precursori) tra una produzione di laboratorio e una su scala industriale. In quest'ultimo caso, l'economia di scala fa sì che il costo necessario per l'approvvigionamento delle materie prime sia fortemente inferiore a quanto indicato in **tabella 10**;
- enormi quantitativi di sostanze per il trattamento acido e di conseguenza, uso di sistemi adeguati e resistenti al loro impiego;
- sistemi di gestione e di sicurezza per l'impiego di sostanze tossiche (ammoniaca) e pericolose (acidi);
- sistemi di recupero e di trattamento delle sostanze impiegate, a valle del processo di sintesi.

Come si può notare, vi sono una serie di fattori che, inevitabilmente, rendono il prezzo stimabile in laboratorio totalmente non veritiero.

Conclusioni

Alla luce del lavoro di revisione bibliografica sul tema “Catalizzatori non nobili del tipo Fe–N–C per celle a combustibile a bassa temperatura” si possono trarre delle importanti conclusioni che, ritorneranno sicuramente utili per un’ipotetica prosecuzione sperimentale del lavoro.

Nello specifico, l’indagine condotta ha permesso di concludere che vi sono una serie di parametri che possono incidere positivamente o negativamente sulle prestazioni finali dei materiali catalitici.

In particolar modo, si è osservato un aumento generale dell’attività catalitica con la quantità di azoto atomico rilevato, come mostrato nella *figura 23*, e con il contenuto di azoto piridinico (*figura 26*). Inoltre, anche la superficie specifica catalitica (S_{BET}) incide positivamente sulle prestazioni finali del materiale. Quello che si evince osservando la *figura 28* è un miglioramento delle prestazioni dei catalizzatori all’aumentare della S_{BET} . Un alto valore di S_{BET} garantisce una maggiore disponibilità di siti attivi per i gas di alimentazione e permette la formazione di una struttura porosa che facilita il trasferimento di massa dei reagenti.

D’altro canto, vi sono alcuni parametri che possono incidere negativamente sulle prestazioni finali. Tra questi, si possono annoverare: il contenuto di ferro e il quantitativo di azoto pirrolico all’interno della matrice carboniosa. Nello specifico, quest’ultimo fattore sembra peggiorare le prestazioni dei materiali perché l’azoto pirrolico è un sito attivo che favorisce la riduzione parziale dell’ossigeno a perossido di idrogeno (ambiente acido) o a idroperossido (ambiente basico).

La stessa indagine ha permesso di affermare, alla luce di tutte le considerazioni precedenti e delle analisi puntuali dei vari grafici che si sono effettuate nelle precedenti sezioni, che i catalizzatori con le prestazioni migliori appartengono alle classi Fe–BP e Fe–CP.

Un’altra importante conclusione, dedotta dall’indagine di revisione bibliografica, è che l’industrializzazione del processo di produzione di PGM-free è ancora lontana, tranne per una piccola realtà rappresentata dalla Pajarito Powder.

A partire da questa realtà sono stati analizzati gli aspetti che rendono la commercializzazione di questi materiali ancora difficoltosa. Tra questi aspetti si possono annoverare:

- enormi quantitativi di sostanze per il trattamento acido e di conseguenza, uso di sistemi adeguati e resistenti al loro impiego;
- sistemi di gestione e di sicurezza per l’impiego di sostanze tossiche (ammoniaca) e pericolose (acidi);
- sistemi di recupero e di trattamento delle sostanze impiegate, a valle del processo di sintesi.

In conclusione, il catalizzatore affinché sia riproducibile anche a livello industriale deve, prima di tutto, essere attivo nei confronti della ORR e allo stesso tempo, deve garantire stabilità e durabilità nel tempo. Deve anche presentare dei bassi costi di produzione, quindi a monte del processo di sintesi bisognerebbe impiegare dei precursori non molto costosi e cercare di utilizzare delle sostanze chimiche, negli step di pirolisi e di trattamento acido, facilmente gestibili a livello industriale. Inoltre, il futuro materiale dovrebbe presentare: un alto quantitativo di azoto atomico, un alto valore di superficie specifica, un alto contenuto di azoto piridinico e un basso quantitativo di azoto pirrolico. Allo stesso tempo, si dovrebbe sintetizzare il materiale a partire da precursori di un sale di ferro e precursori di azoto con un peso molecolare medio/alto. L’intermedio risultante dovrebbe essere sottoposto sia ad un processo di pirolisi che di trattamento acido.

APPENDICE

Tabella 11: Principali dati chimico-fisici dei catalizzatori Fe-N-C analizzati

Sample Identifier	Classe di sintesi	E _{ONSET} (V vs RHE)	E _{1/2} (V vs RHE)	S _{BET} (m ² /g)	Fe (at. %)	N (at. %)	Pyridinic-N (%)	FeN _x (%)	Pyrrolic-N (%)	Oxidized-N (%)	Graphitic-N (%)	Ref.
Fe ₃ C/FeN _x #Gr	Fe-BP	0.92	0.87	-	0.4	8.7	-	-	-	-	-	[48]
Fe ₃ C-NP/FeN _x #Gr	Fe-BP	0.95	0.9	235.3	0.5	7.9	-	-	-	-	-	[48]
NFC@Fe/Fe ₃ C	Fe-BP	0.991	0.87	392.6	0.36	6.21	-	-	-	-	-	[49]
Fe-N-C/H ₂ O ₂	Fe-BP	0.99	0.92	492	-	3.23	16.9	6.2	6.9	8.3	62	[50]
Fe-NHC	Fe-BP	0.94	0.89	729	-	-	27.95	-	9.17	19.21	43.67	[52]
Fe-CNT(N)	Fe-BP	0.95	0.84	112	1.5	5.8	47.4	28.3	18	6.2	-	[51]
Fe-BP(N)	Fe-BP	0.95	0.84	115	1.3	10	62.2	26.7	10.7	0.4	-	[51]
Fe/N-C _{CM} -700	Fe-BP	0.976	0.829	285.1	0.4	1.7	29.84	-	20.12	12.45	37.59	[53]
Fe/N-C _{CM} -800	Fe-BP	1	0.842	302.5	0.3	2.1	31.28	-	23.25	7.4	38.07	[53]
Fe/N-C _{CM} -900	Fe-BP	0.97	0.807	271.6	0.3	1.4	30.36	-	22.74	20.7	26.2	[53]
Fe/N-C _C -800	Fe-BP	0.985	0.792	137.4	0.1	1.3	27.08	-	41.38	13.51	18.03	[53]
Fe/N-C#CNFs-0.5	Fe-BP	0.91	0.74	-	1.4	4.8	41.88	2.5	25.42	9.79	20.41	[54]
Fe/N-C#CNFs-1	Fe-BP	0.99	0.8	80.9	2.2	4.3	41.86	4.19	25.81	8.37	19.77	[54]
Fe/N-C#CNFs-1.5	Fe-BP	0.96	0.78	-	2.8	5.1	45.49	3.33	26.47	4.12	20.59	[54]
Fe/N-C#CNFs-2	Fe-BP	0.93	0.76	-	3.1	5.8	44.14	4.14	24.48	9.65	17.59	[54]
TimB-Fe ₅ -C	Fe-BP	0.97	0.89	1128	-	-	-	-	-	-	-	[81]
Fe-N-C-HSS	Fe-SSM	0.85	0.78	1050	0.5	2.5	17.9	14.3	28.5	18.8	9.5	[55]
Fe-PBE	Fe-SSM	-	0.817	-	-	4.4	17.7	-	29.3	-	-	[72]
Fe-PBE2P	Fe-SSM	-	0.832	-	-	4.3	25.3	-	29.8	-	-	[72]
Fe-PBE2PB	Fe-SSM	-	0.825	-	-	3.8	25.8	-	30.2	-	-	[72]
Fe-N/C-155	Fe-CP	1.09	0.85	849	0.86	10.51	55.7	-	17.33	2.14	22.76	[57]
FeNC-1000	Fe-CP	0.987	0.903	1188	-	-	24.7	33.7	23.78	1.12	11.39	[56]

Fe-NCNT/NC-800	Fe-CP	0.961	0.882	543	0.33	7.17	40.9	-	10.5	13.3	35.3	[58]
Fe-NCNT/NC-900	Fe-CP	1.02	0.92	554	0.47	6.09	33.4	-	9.2	13.9	43.3	[58]
Fe-NCNT/NC-1000	Fe-CP	0.923	0.814	344	0.53	1.56	28.1	-	6.7	17.3	47.9	[58]
Fe,N-HPCC-900	Fe-CP	0.965	0.89	640	0.47	6.74	-	-	-	-	-	[59]
Fe,N-HPCC-1000	Fe-CP	0.972	0.898	817	0.41	4.21	13.9	-	23.8	19.5	42.8	[59]
Fe,N-HPCC-1100	Fe-CP	0.955	0.88	407	0.31	3.2	-	-	-	-	-	[59]
C-FeZIF-900-0.84	Fe-CP	0.95	0.84	923	-	7.74	35.53	-	18.88	7.16	38.44	[60]

Tabella 12: Principali dati chimico-fisici dei catalizzatori METAL-FREE analizzati

Sample Identifier	E_{1/2} (V vs RHE)	H₂O₂ (%)	N (at. %)	C≡N (%)	Pyridinic-N (%)	N amine (%)	Pyrrolic-N (%)	Oxidized-N (%)	Graphitic-N (%)	Ref.
AAPvr 800 °C	0.53	-	4	12.2	17.1	14	35.6	16.6	4.4	[70]
ATM 800 °C	0.42	-	5	17.5	18.2	9.8	40.2	9.5	4.8	[70]
PANI 800 °C	0.44	29	2.5	11.1	18	29.1	27.1	8.5	6.2	[70]
Carbendazim 800 °C	0.4	35	11.9	20.7	18.5	21.1	28.1	7.4	4.2	[70]
H2TPP 700 °C	0.55	42	3.5	19.0	17.7	13.9	41.1	8.1	0.1	[70]
H2TPP 800 °C	0.58	49	3.8	21.9	13.6	12.2	40.4	9.3	2.6	[70]
Imidazolidinyl urea 800 °C	0.38	37	5.9	16.8	18	19.7	33.7	7.8	4	[70]
PEI 800 °C	0.49	-	6.9	0.0	14.1	16.9	37.1	8.2	2.9	[70]
Piperazine 800 °C	0.5	-	11.9	20.7	18.5	21.1	28.1	7.4	4.2	[70]

Bibliografia

- [1] Global Temperature Report for 2020, (n.d.). <http://berkeleyearth.org/global-temperature-report-for-2020/> (accessed December 18, 2020).
- [2] D. Banham, S. Ye, Current status and future development of catalyst materials and catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells: An industrial perspective, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 629–638. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.6b00644>.
- [3] H. Chung, G. Wu, D. Higgins, P. Zamani, Z. Chen, P. Zelenay, Heat-treated non-precious metal catalysts for oxygen reduction, in: *Electrochem. N4 Macrocycl. Met. Complexes Vol. 1 Energy*, Second Ed., 2016: pp. 41–68. https://doi.org/10.1007/978-3-319-31172-2_2.
- [4] Supramaniam Srinivasan, *Fuel cells*, 2004.
- [5] K. Muñoz-Becerra, R. Venegas, L. Duque, J.H. Zagal, F.J. Recio, Recent advances of Fe–N–C pyrolyzed catalysts for the oxygen reduction reaction, *Curr. Opin. Electrochem.* 23 (2020) 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.08.006>.
- [6] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells - Fundamentals and Applications*, *Fuel Cells*. 1 (2001) 5–39. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1<5::aid-duce5>3.0.co;2-g](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::aid-duce5>3.0.co;2-g).
- [7] M. Ronchetti, A. Iacobazzi, *Celle a combustibile: stato di sviluppo e prospettive della tecnologia*, (n.d.). https://www.enea.it/it/seguici/pubblicazioni/pdf-volumi/2002/v2002_celle-combustibile.pdf (accessed November 14, 2020).
- [8] S. Specchia, *Slides corso Reattori chimici ed elettrochimici*, Politecnico di Torino, (2019).
- [9] M. Andersson, H. Paradis, J. Yuan, B. Sundén, Review of catalyst materials and catalytic steam reforming reactions in SOFC anodes, *Int. J. Energy Res.* 35 (2011) 1340–1350. <https://doi.org/10.1002/er.1875>.
- [10] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: Acid versus alkaline media, *Adv. Phys. Chem.* 2012 (2012). <https://doi.org/10.1155/2012/491604>.
- [11] S.T. Thompson, A.R. Wilson, P. Zelenay, D.J. Myers, K.L. More, K.C. Neyerlin, D. Papageorgopoulos, *ElectroCat: DOE's approach to PGM-free catalyst and electrode R&D*, *Solid State Ionics*. 319 (2018) 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.01.030>.
- [12] Y. He, S. Liu, C. Priest, Q. Shi, G. Wu, Atomically dispersed metal-nitrogen-carbon catalysts for fuel cells: Advances in catalyst design, electrode performance, and durability improvement, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 3484–3524. <https://doi.org/10.1039/c9cs00903e>.
- [13] U. Martinez, S. Komini Babu, E.F. Holby, H.T. Chung, X. Yin, P. Zelenay, Progress in the Development of Fe-Based PGM-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Adv. Mater.* 31 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201806545>.
- [14] S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction, *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 19–27. <https://doi.org/10.1007/BF01039385>.
- [15] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J.-P. Dodelet, Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Nat. Commun.* 2 (2011). <https://doi.org/10.1038/ncomms1427>.
- [16] J. Shui, C. Chen, L. Grabstanowicz, D. Zhao, D.-J. Liu, Highly efficient nonprecious metal catalyst prepared with metal-organic framework in a continuous carbon nanofibrous network, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 112 (2015) 10629–10634. <https://doi.org/10.1073/pnas.1507159112>.
- [17] A. Serov, M.H. Robson, M. Smolnik, P. Atanassov, Templated bi-metallic non-PGM catalysts for oxygen reduction, *Electrochim. Acta.* 80 (2012) 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.008>.
- [18] A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, Fe-N-C oxygen reduction fuel cell catalyst derived

- from carbendazim: Synthesis, structure, and reactivity, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014). <https://doi.org/10.1002/aenm.201301735>.
- [19] H.T. Chung, D.A. Cullen, D. Higgins, B.T. Sneed, E.F. Holby, K.L. More, P. Zelenay, Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst, *Science* (80-.). 357 (2017) 479–484. <https://doi.org/10.1126/science.aan2255>.
- [20] X. Fu, P. Zamani, J.-Y. Choi, F.M. Hassan, G. Jiang, D.C. Higgins, Y. Zhang, M.A. Hoque, Z. Chen, In Situ Polymer Graphenization Ingrained with Nanoporosity in a Nitrogenous Electrocatalyst Boosting the Performance of Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cells, *Adv. Mater.* 29 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201604456>.
- [21] L. Osmieri, Transition metal–nitrogen–carbon (M–N–C) catalysts for oxygen reduction reaction. Insights on synthesis and performance in polymer electrolyte fuel cells, *ChemEngineering*. 3 (2019) 1–32. <https://doi.org/10.3390/chemengineering3010016>.
- [22] S. Kabir, K. Artyushkova, A. Serov, P. Atanassov, Role of Nitrogen Moieties in N-Doped 3D-Graphene Nanosheets for Oxygen Electroreduction in Acidic and Alkaline Media, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 11623–11632. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18651>.
- [23] T. Asset, P. Atanassov, Iron-Nitrogen-Carbon Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Joule*. 4 (2020) 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.12.002>.
- [24] J. Li, F. Jaouen, Structure and activity of metal-centered coordination sites in pyrolyzed metal–nitrogen–carbon catalysts for the electrochemical reduction of O₂, *Curr. Opin. Electrochem.* 9 (2018) 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.03.039>.
- [25] J. Qiao, L. Xu, L. Ding, L. Zhang, R. Baker, X. Dai, J. Zhang, Using pyridine as nitrogen-rich precursor to synthesize Co-N-S/C non-noble metal electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.050>.
- [26] T. Schilling, M. Bron, Oxygen reduction at Fe-N-modified multi-walled carbon nanotubes in acidic electrolyte, *Electrochim. Acta*. 53 (2008) 5379–5385. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.062>.
- [27] E. Negro, A.H.A.M. Videla, V. Baglio, A.S. Aricò, S. Specchia, G.J.M. Koper, Fe-N supported on graphitic carbon nano-networks grown from cobalt as oxygen reduction catalysts for low-temperature fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.074>.
- [28] H.R. Byon, J. Suntivich, Y. Shao-Horn, Graphene-based non-noble-metal catalysts for oxygen reduction reaction in acid, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3421–3428. <https://doi.org/10.1021/cm2000649>.
- [29] A.H.A. Monteverde Videla, L. Zhang, J. Kim, J. Zeng, C. Francia, J. Zhang, S. Specchia, Mesoporous carbons supported non-noble metal Fe-N_x electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction, *J. Appl. Electrochem.* 43 (2013) 159–169. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0497-y>.
- [30] L. Zhang, J. Kim, E. Dy, S. Ban, K.-C. Tsay, H. Kawai, Z. Shi, J. Zhang, Synthesis of novel mesoporous carbon spheres and their supported Fe-based electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta*. 108 (2013) 480–485. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.126>.
- [31] L. Osmieri, R. Escudero-Cid, M. Armandi, A.H.A. Monteverde Videla, J.L. García Fierro, P. Ocón, S. Specchia, 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.* 205 (2017) 637–653. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.003>.
- [32] C. Shu, Y. Chen, X.-D. Yang, Y. Liu, S. Chong, Y. Fang, Y. Liu, W.-H. Yang, Enhanced Fe dispersion via “pinning” effect of thiocyanate ion on ferric ion in Fe-N-S-doped catalyst as an excellent oxygen reduction reaction electrode, *J. Power Sources*. 376 (2018) 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.093>.
- [33] C. Domínguez, F.J. Pérez-Alonso, M. Abdel Salam, J.L. Gómez De La Fuente, S.A. Al-

- Thabaiti, S.N. Basahel, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Effect of transition metal (M: Fe, Co or Mn) for the oxygen reduction reaction with non-precious metal catalysts in acid medium, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 5309–5318. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.078>.
- [34] F. Jaouen, A.M. Serventi, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, P. Bertrand, Non-noble electrocatalysts for O₂ reduction: How does heat treatment affect their activity and structure? Part II. Structural changes observed by electron microscopy, Raman, and mass spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 5971–5976. <https://doi.org/10.1021/jp068274h>.
- [35] L. Osmieri, A.H.A. Monteverde Videla, S. Specchia, Activity of Co-N multi walled carbon nanotubes electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid conditions, *J. Power Sources*. 278 (2015) 296–307. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.080>.
- [36] H.-D. Sha, X. Yuan, X.-X. Hu, H. Lin, W. Wen, Z.-F. Ma, Effects of pyrrole polymerizing oxidant on the properties of pyrolysed carbon-supported cobalt-polypyrrole as electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013). <https://doi.org/10.1149/2.045306jes>.
- [37] H.-S. Oh, H. Kim, The role of transition metals in non-precious nitrogen-modified carbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*. 212 (2012) 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.098>.
- [38] Y. Mun, M.J. Kim, S.-A. Park, E. Lee, Y. Ye, S. Lee, Y.-T. Kim, S. Kim, O.-H. Kim, Y.-H. Cho, Y.-E. Sung, J. Lee, Soft-template synthesis of mesoporous non-precious metal catalyst with Fe-N_x/C active sites for oxygen reduction reaction in fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 222 (2018) 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.015>.
- [39] S. Zhao, H. Yin, L. Du, L. He, K. Zhao, L. Chang, G. Yin, H. Zhao, S. Liu, Z. Tang, Carbonized nanoscale metal-organic frameworks as high performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *ACS Nano*. 8 (2014) 12660–12668. <https://doi.org/10.1021/nn505582e>.
- [40] F. Afsahi, S. Kaliaguine, Non-precious electrocatalysts synthesized from metal-organic frameworks, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 12270–12279. <https://doi.org/10.1039/c4ta02010c>.
- [41] X. Wang, H. Zhang, H. Lin, S. Gupta, C. Wang, Z. Tao, H. Fu, T. Wang, J. Zheng, G. Wu, G. Wu, X. Li, Directly converting Fe-doped metal-organic frameworks into highly active and stable Fe-N-C catalysts for oxygen reduction in acid, *Nano Energy*. 25 (2016) 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.042>.
- [42] H. Zhang, S. Hwang, M. Wang, Z. Feng, S. Karakalos, L. Luo, Z. Qiao, X. Xie, C. Wang, D. Su, Y. Shao, G. Wu, Single Atomic Iron Catalysts for Oxygen Reduction in Acidic Media: Particle Size Control and Thermal Activation, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 14143–14149. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06514>.
- [43] Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H.-Y. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim, W.-S. Ahn, ZIF-8: A comparison of synthesis methods, *Chem. Eng. J.* 271 (2015) 276–280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.094>.
- [44] H.M. Barkholtz, L. Chong, Z.B. Kaiser, T. Xu, D.-J. Liu, Highly active non-PGM catalysts prepared from metal organic frameworks, *Catalysts*. 5 (2015) 955–965. <https://doi.org/10.3390/catal5020955>.
- [45] D. Zhao, J.-L. Shui, L.R. Grabstanowicz, C. Chen, S.M. Commet, T. Xu, J. Lu, D.-J. Liu, Highly efficient non-precious metal electrocatalysts prepared from one-pot synthesized zeolitic imidazolate frameworks, *Adv. Mater.* 26 (2014) 1093–1097. <https://doi.org/10.1002/adma.201304238>.
- [46] Y. Garsany, O.A. Baturina, K.E. Swider-Lyons, S.S. Kocha, Experimental methods for quantifying the activity of platinum electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Anal. Chem.* 82 (2010) 6321–6328. <https://doi.org/10.1021/ac100306c>.
- [47] M. Ferrandon, A.J. Kropf, D.J. Myers, K. Artyushkova, U. Kramm, P. Bogdanoff, G. Wu, C.M. Johnston, P. Zelenay, Multitechnique characterization of a polyaniline-iron-carbon oxygen reduction catalyst, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 16001–16013.

<https://doi.org/10.1021/jp302396g>.

- [48] G.-S. Kang, J.-H. Jang, S.-Y. Son, C.-H. Lee, Y.-K. Lee, D.C. Lee, S.J. Yoo, S. Lee, H.-I. Joh, Fe-based non-noble metal catalysts with dual active sites of nanosized metal carbide and single-atomic species for oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 22379–22388. <https://doi.org/10.1039/d0ta07748h>.
- [49] M. Karuppannan, J.E. Park, H.E. Bae, Y.-H. Cho, O.J. Kwon, A nitrogen and fluorine enriched Fe/Fe₃C@C oxygen reduction reaction electrocatalyst for anion/proton exchange membrane fuel cells, *Nanoscale*. 12 (2020) 2542–2554. <https://doi.org/10.1039/c9nr08631e>.
- [50] X. Wei, X. Luo, H. Wang, W. Gu, W. Cai, Y. Lin, C. Zhu, Highly-defective Fe-N-C catalysts towards pH-Universal oxygen reduction reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 263 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118347>.
- [51] M.A.C. de Oliveira, V.C.A. Ficca, R. Gokhale, C. Santoro, B. Mecheri, A. D'Epifanio, S. Licoccia, P. Atanassov, Iron(II) phthalocyanine (FePc) over carbon support for oxygen reduction reaction electrocatalysts operating in alkaline electrolyte, *J. Solid State Electrochem.* 25 (2021) 93–104. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04537-x>.
- [52] S. Zhang, W. Yang, Y. Liang, X. Yang, M. Cao, R. Cao, Template-free synthesis of non-noble metal single-atom electrocatalyst with N-doped holey carbon matrix for highly efficient oxygen reduction reaction in zinc-air batteries, *Appl. Catal. B Environ.* 285 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119780>.
- [53] X. Mi, B. Gao, X. Tan, M. Xie, C. Gao, Y. Liu, J. Gao, Preparation of iron and nitrogen co-doped carbon material Fe/N-CCM-T for oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 5332–5344. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.057>.
- [54] M. Sun, Z. Li, Y. Liu, D. Guo, Z. Xie, Q. Huang, The synthesis of Fe/N–C@CNFs and its electrochemical performance toward oxygen reaction reduction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 31892–31901. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.213>.
- [55] K. Artyushkova, C. Walker, W. Patterson, P. Atanassov, Hierarchically Structured Non-PGM Oxygen Reduction Electrocatalyst Based on Microemulsion-Templated Silica and Pyrolyzed Iron and Cyanamide Precursors, *Electrocatalysis*. 5 (2014) 241–247. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0185-2>.
- [56] Y. Li, X. Liu, L. Zheng, J. Shang, X. Wan, R. Hu, X. Guo, S. Hong, J. Shui, Preparation of Fe-N-C catalysts with FeN_x (x = 1, 3, 4) active sites and comparison of their activities for the oxygen reduction reaction and performances in proton exchange membrane fuel cells, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 26147–26153. <https://doi.org/10.1039/c9ta08532g>.
- [57] G. Ye, Q. He, S. Liu, K. Zhao, Y. Su, W. Zhu, R. Huang, Z. He, Cage-confinement of gas-phase ferrocene in zeolitic imidazolate frameworks to synthesize high-loading and atomically dispersed Fe-N codoped carbon for efficient oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 16508–16515. <https://doi.org/10.1039/c9ta04954a>.
- [58] M. Jafari, H. Gharibi, M.J. Parnian, M. Nasrollahpour, M. Vafaei, Iron-Nanoparticle-Loaded Nitrogen-Doped Carbon Nanotube/Carbon Sheet Composites Derived from MOF as Electrocatalysts for an Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 459–477. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02774>.
- [59] Z. Guo, Z. Zhang, Z. Li, M. Dou, F. Wang, Well-defined gradient Fe/Zn bimetal organic framework cylinders derived highly efficient iron- and nitrogen- codoped hierarchically porous carbon electrocatalysts towards oxygen reduction, *Nano Energy*. 57 (2019) 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.009>.
- [60] Y. Deng, Y. Dong, G. Wang, K. Sun, X. Shi, L. Zheng, X. Li, S. Liao, Well-Defined ZIF-Derived Fe-N Codoped Carbon Nanoframes as Efficient Oxygen Reduction Catalysts, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 9699–9709. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16851>.
- [61] M. Zhong, E.K. Kim, J.P. McGann, S.-E. Chun, J.F. Whitacre, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, Electrochemically active nitrogen-enriched nanocarbons with well-defined morphology synthesized by pyrolysis of self-assembled block copolymer, *J. Am. Chem. Soc.*

- 134 (2012) 14846–14857. <https://doi.org/10.1021/ja304352n>.
- [62] L. Lai, J.R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C.K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R.S. Ruoff, Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7936–7942. <https://doi.org/10.1039/c2ee21802j>.
- [63] J.D. Wiggins-Camacho, K.J. Stevenson, Mechanistic discussion of the oxygen reduction reaction at nitrogen-doped carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 20002–20010. <https://doi.org/10.1021/jp205336w>.
- [64] U.I. Kramm, I. Abs-Wurmbach, I. Herrmann-Geppert, J. Radnik, S. Fiechter, P. Bogdanoff, Influence of the electron-density of Fe-N₄ -centers towards the catalytic activity of pyrolyzed FeTMPPCl-based ORR-electrocatalysts, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011). <https://doi.org/10.1149/1.3499621>.
- [65] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.-J. Choi, J.-B. Baek, Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4823–4892. <https://doi.org/10.1021/cr5003563>.
- [66] J. Zhang, X. Song, P. Li, S. Wang, Z. Wu, X. Liu, An iron-based catalyst with multiple active components synergetically improved electrochemical performance for oxygen reduction reaction, *Catalysts*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/catal8060243>.
- [67] W. Li, J. Wu, D.C. Higgins, J.-Y. Choi, Z. Chen, Determination of iron active sites in pyrolyzed iron-based catalysts for the oxygen reduction reaction, *ACS Catal.* 2 (2012) 2761–2768. <https://doi.org/10.1021/cs300579b>.
- [68] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, Iron-Based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells, *Science* (80-.). 324 (2009) 71–74. <https://doi.org/10.1126/science.1170051>.
- [69] V.V. Strelko, V.S. Kuts, P.A. Thrower, On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions, *Carbon N. Y.* 38 (2000) 1499–1503. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00121-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00121-4).
- [70] K. Artyushkova, A. Serov, S. Rojas-Carbonell, P. Atanassov, Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal-Nitrogen-Carbon Electrocatalysts, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 25917–25928. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07653>.
- [71] C.H. Choi, H.-K. Lim, M.W. Chung, G. Chon, N. Ranjbar Sahraie, A. Altin, M.-T. Sougrati, L. Stievano, H.S. Oh, E.S. Park, H. Kim, F. Jaouen, The Achilles' heel of iron-based catalysts during oxygen reduction in an acidic medium, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 3176–3182. <https://doi.org/10.1039/c8ee01855c>.
- [72] K. Artyushkova, S. Rojas-Carbonell, C. Santoro, E. Weiler, A. Serov, R. Awais, R.R. Gokhale, P. Atanassov, Correlations between Synthesis and Performance of Fe-Based PGM-Free Catalysts in Acidic and Alkaline Media: Evolution of Surface Chemistry and Morphology, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 5406–5418. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00331>.
- [73] S. Rojas-Carbonell, K. Artyushkova, A. Serov, C. Santoro, I. Matanovic, P. Atanassov, Effect of pH on the Activity of Platinum Group Metal-Free Catalysts in Oxygen Reduction Reaction, *ACS Catal.* 8 (2018) 3041–3053. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03991>.
- [74] S. Specchia, P. Atanassov, J.H. Zagal, Mapping transition metal–nitrogen–carbon catalyst performance on the critical descriptor diagram, *Curr. Opin. Electrochem.* 27 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100687>.
- [75] W. Zhang, Z.-Y. Wu, H.-L. Jiang, S.-H. Yu, Nanowire-directed templating synthesis of metal-organic framework nanofibers and their derived porous doped carbon nanofibers for enhanced electrocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 14385–14388. <https://doi.org/10.1021/ja5084128>.
- [76] F. Jaouen, D. Jones, N. Coutard, V. Artero, P. Strasser, A. Kucernak, Toward platinum group metal-free catalysts for hydrogen/air proton-exchange membrane fuel cells, *Johnson Matthey*

Technol. Rev. 62 (2018) 231–255. <https://doi.org/10.1595/205651318X696828>.

- [77] D. Papageorgopoulos, G. Kleen, A. Wilson, DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record, (n.d.). https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/17007_fuel_cell_system_cost_2017.pdf (accessed March 1, 2021).
- [78] Sigma-Aldrich, (n.d.). <https://www.sigmaaldrich.com/italy.html> (accessed March 7, 2021).
- [79] Grafico del prezzo del platino al grammo, (n.d.). <https://www.coininvest.com/it/grafici/prezzo-platino/grammo/#chart> (accessed March 13, 2021).
- [80] A. Serov, T. Reshetenko, M. Odgaard, Active and Durable PGM-Free Cathodic Electrocatalysts for Fuel Cell Application, (2020). https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review20/fc305_serov_2020_o.pdf (accessed March 8, 2021).
- [81] X. Lin, P. Peng, J. Guo, L. Xie, Y. Liu, Z. Xiang, A new steric tetra-imidazole for facile synthesis of high loading atomically dispersed FeN₄ electrocatalysts, Nano Energy. 80 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105533>.

