

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Influenza della fabbricazione dell'inchiostro sull'attività di riduzione dell'ossigeno determinata nelle misurazioni dell'elettrodo a disco rotante a film sottile



Relatore

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde
firma del relatore (dei relatori)

Candidata

Rosalba Virgiglio
firma del candidato

Dicembre 2021

Indice

1. <u>Introduzione</u>	1
1.1 <u>La problematica ambientale</u>	1
1.2 <u>L'uso dell'idrogeno: vantaggi e svantaggi</u>	2
1.3 <u>La complessità dello stoccaggio</u>	4
1.3.1 <u>Stoccaggio di idrogeno puro</u>	5
1.3.2 <u>Stoccaggio per adsorbimento</u>	7
1.3.3 <u>Stoccaggio per assorbimento</u>	7
1.3.4 <u>Confronto e commenti sulle diverse strategie</u>	10
1.4 <u>Le fuel cell</u>	12
1.5 <u>Le PEMfc</u>	16
1.6 <u>Obiettivo del lavoro</u>	19
2. <u>La conduzione protonica nelle PEMfc</u>	21
2.1 <u>L'evoluzione delle membrane a scambio protonico</u>	21
2.2 <u>Gli ionomeri</u>	23
2.2.1 <u>Il problema dell'uniformità e dello spessore</u>	26
3. <u>I catalizzatori dell'ORR</u>	29
4. <u>Tecniche e protocolli di dispersione</u>	37
4.1 <u>Gli step di produzione degli inchiostri catalitici</u>	37
4.2 <u>La dispersione magnetica e meccanica</u>	38
4.3 <u>La dispersione per cavitazione</u>	41
5. <u>Analisi sperimentale</u>	47
5.1 <u>Strumentazione utilizzata</u>	47
5.2 <u>Formulazione degli inchiostri catalitici</u>	51
5.3 <u>Metodologia di dispersione</u>	51
5.4 <u>Protocollo di misure elettrochimiche</u>	57
6. <u>Risultati e discussione</u>	61
6.1 <u>ECSA delle prove a confronto</u>	61
6.2 <u>Parametri cinetici ORR</u>	66
6.3 <u>Catalizzatori non commerciali e ionomeri SSC</u>	75
6.4 <u>Confronto con i dati della letteratura</u>	76
7. <u>Conclusioni</u>	83
8. <u>Simboli</u>	85
9. <u>Riferimenti bibliografici</u>	87
10. <u>Ringraziamenti</u>	95

1. Introduzione

1.1 La problematica ambientale

L'inquinamento ambientale sta diventando giorno dopo giorno una problematica da non trascurare. David Attenborough, attraverso il suo discorso tenuto durante la Conferenza delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici del 2021 (COP2021) ha mostrato come negli ultimi anni, l'aumento delle emissioni di CO₂ è stato brusco e incontrollato. Trovare accordi per creare un mondo più sostenibile è diventata una necessità per il futuro del pianeta e delle prossime generazioni. Le emissioni di CO₂, provenienti da diverse attività umane devono, quindi, essere controllate per evitare che l'innalzamento della temperatura, conseguente all'effetto serra, provochi eventi naturali indesiderati e devastanti.

Per questi motivi sono stati imposti dei limiti sull'innalzamento della temperatura consentito, attualmente di 2 °C come affermato nell'accordo sul clima delle Nazioni Unite di Parigi. Da questo limite si può effettuare il noto bilancio del carbonio, che si riferisce alla quantità massima di emissione di CO₂ concessa con il fine di avere una probabilità del 50% che l'aumento della temperatura media globale non superi i 2°C. Il rilascio è considerato immaginando che tutte le riserve di combustibili fossili siano bruciate in assenza di tecnologia di cattura e stoccaggio del carbonio (CSS).

Nonostante i limiti imposti, secondo quanto riportato nella *Figura 1.1* seguente., il consumo di energia è in rapida crescita ed essendo ad oggi il combustibile fossile la fonte primaria di energia anche le emissioni di CO₂, conseguenza del suo utilizzo, sono in rapido aumento.

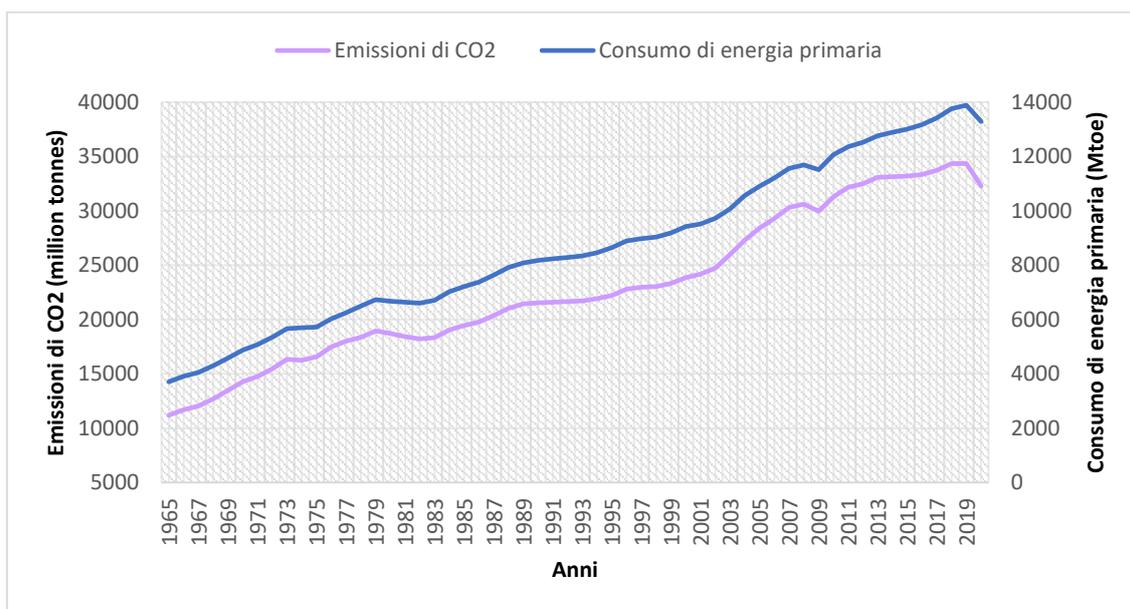


Figura 1.1: Trend del consumo di energia primaria e delle emissioni di CO₂ (Fonte: BP statistical review of energy, 2019)

K Ghosh *et al.*, che hanno condotto un'analisi dei dati ottenuti tra il 1970 e il 2019 e relativi a emissioni e utilizzo di forme diverse di energia, hanno evidenziato che a seguito dello sviluppo industriale, sono stati consumati circa 385 Gtoe di combustibile fossile dai trasporti e da molte altre attività condotte dall'uomo. Di conseguenza sono state emesse 1143 Gt di anidride carbonica nell'atmosfera terrestre aumentando in questo modo la sua concentrazione da 326 ppm a 409 ppm. Il tutto ha provocato un incremento della temperatura di circa 0.90°C nello stesso periodo di tempo.

Questi risultati non sono rassicuranti e lo è ancor di meno la previsione che è stata effettuata per gli anni a seguire. Infatti, K Ghosh *et al.* hanno affermato che, se la tendenza di consumo e di emissioni non subiscono cambiamenti, nel periodo di tempo tra il 2018 e il 2050 si avrà come risultato un aumento del 21% sull'utilizzo di combustibile fossile che corrisponderà a un suo consumo pari a 378 Gtoe e un valore di emissioni di CO₂ pari a 1122 Gt. Sebbene siano valori più piccoli rispetto a quelli citati poc'anzi vanno visti in un contesto temporale inferiore del precedente (32 anni). Questo favorirebbe il rapido avanzamento del fenomeno del riscaldamento globale con l'aumento della temperatura di 1°C in un range temporale inferiore.

Per questi motivi nasce l'esigenza nella comunità scientifica di trovare nuove forme di energia sostenibile che possano limitare l'inquinamento ambientale rispondendo allo stesso tempo alla domanda di energia in continua crescita.

In particolare, nel settore dei trasporti, responsabili anch'essi delle emissioni indesiderate, si sono trovate strategie alternative alle tecnologie ora in uso proprio per evitare l'inquinamento correlato ai gas di scarto dei mezzi ora in circolazione. L'avvento dei veicoli elettrici nasce proprio da questa esigenza.

1.2 L'uso dell'idrogeno: vantaggi e svantaggi

Per risolvere la problematica dell'inquinamento ambientale e migliorare la qualità della vita garantendo produzione, trasporto e utilizzo di energia, la tecnologia che viene studiata è quella delle fuel cell. Questa utilizza una forma di energia rinnovabile, che viene immagazzinata tramite l'idrogeno e che potrebbe sostituire il fossil fuel. Il motivo della scelta dell'idrogeno deriva dai numerosi vantaggi che possiede, tra cui la sua elevata reattività in presenza di catalizzatori adeguati e la sua elevata densità di energia massica (circa 120MJ/kg). Inoltre, nelle fuel cell l'idrogeno reagisce con l'ossigeno con liberazione di energia e l'unico prodotto di scarto che si ottiene è l'acqua e questo eviterebbe creazione ed emissione di sostanze dannose.

Nonostante i vantaggi relativi al suo utilizzo possiede ancora delle problematiche da risolvere. Infatti, la prima sfida su cui si concentrano molte delle ricerche è il trasporto: a causa del fatto che l'idrogeno è molto leggero richiede tank molto grandi e, per questo, ingombranti e pesanti. Se si pensa al trasporto aereo avere tank di dimensioni elevate potrebbe presentare delle problematiche aerodinamiche.

Un'ulteriore problematica deriva dal fatto che l'idrogeno non si trova in natura in quanto tale ma deriva da processi chimici e non che lo estraggono da numerose fonti.

Si possono sintetizzare tutti i processi attualmente disponibili per la produzione di idrogeno nella seguente *Figura 1.2*.

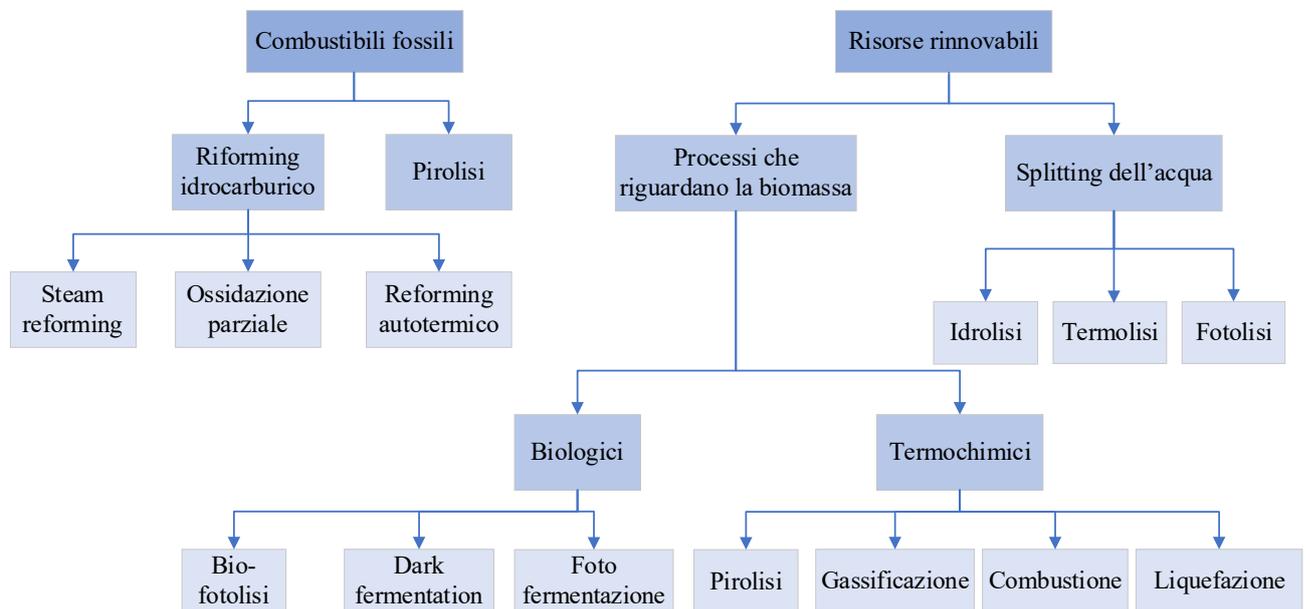


Figura 1.2: I principali processi di produzione di idrogeno. (Pavlos Nikolaidis *et al*, 2017 con modifiche).

Tuttavia, molte di queste tecniche sono ancora oggetto di studio per la loro ottimizzazione. Il processo attualmente più utilizzato è quello che utilizza il fossil fuel per ottenere idrogeno. La ragione di ciò è strettamente di tipo economico, infatti i costi processisti sono correlati con il prezzo del combustibile e quindi accettabili. Rientrano in questa categoria il reforming e la pirolisi degli idrocarburi: il primo corrisponde alla riorganizzazione degli idrocarburi per produrre idrogeno e altri prodotti secondari, che dipendono dalla tecnica adoperata; nel secondo invece si ha la degradazione degli idrocarburi fino all'ottenimento dell'idrogeno stesso.

A questi metodi, che necessitano di una fonte primaria di energia, si affiancano quelli che utilizzano fonti di energia rinnovabile, i quali si spera che diventino predominanti nella produzione di idrogeno in quanto eliminerebbero la dipendenza da combustibili fossili. Tra questi processi troviamo i metodi che coinvolgono la biomassa che possono essere di tipo termochimico e biologico. Sebbene questi ultimi richiedano meno energia e siano più sostenibili per l'ambiente, presentano rese in idrogeno inferiori. Si prediligono quindi i processi termochimici e in particolare il processo di gassificazione della biomassa, metodo che la trasforma in un combustibile gassoso, noto con il termine syngas.

Vi è poi l'idrolisi, che produce idrogeno attraverso lo splitting dell'acqua, che è il composto più abbondante in natura. Tuttavia, la tecnica risulta avere una bassa efficienza e resa rispetto alle altre e risultano essere più ingenti i costi capitali a causa della tassazione alta sul carbonio e sulla strumentazione. Dal momento che l'idrolisi presenta numerosi vantaggi si spera che studi futuri possano risolvere queste problematiche e rendere questa tecnica la predominante.

1.3 La complessità dello stoccaggio

Sebbene esistano già difficoltà nel recupero dell'idrogeno, la vera sfida è diventata il suo stoccaggio. Questo anche perché quando si parla di utilizzo di idrogeno in applicazioni automobilistiche bisogna considerare lo stoccaggio non solo nei serbatoi delle auto, ma anche nelle stazioni di rifornimento in connessione con le industrie che si occupano di distribuzione e produzione di idrogeno.

Il problema dell'immagazzinamento dell' H_2 gassoso deriva dal fatto che presenta una densità molto bassa, motivo per cui in condizioni di temperatura ambiente e pressione atmosferica è possibile contenere un kg di idrogeno in circa 11 m^3 di volume. Ne consegue che per la disponibilità richiesta da un veicolo, i volumi sarebbero troppo grandi. Da ciò nasce il desiderio di volerne aumentare la densità.

La complessità dello stoccaggio è anche connessa con la tipologia di applicazione che deve utilizzare l'idrogeno e quindi a seconda delle specifiche che esso dovrà possedere; ciò implica che verranno utilizzate tecnologie diverse e anche i costi capitali saranno variabili. Per esempio, nelle celle a combustibili è molto importante avere un idrogeno con un'elevata purezza; tuttavia, nelle tecnologie in cui l'idrogeno viene fatto bruciare con aria, questo non è richiesto. Nelle PEMfc, inoltre, è importante garantire una densità adeguata tale da assicurare una temperatura controllata durante il rilascio.

Sono state studiate diverse tecniche per lo stoccaggio dell'idrogeno su larga scala, le principali attualmente disponibili vengono introdotte nella *Figura 1.3*.

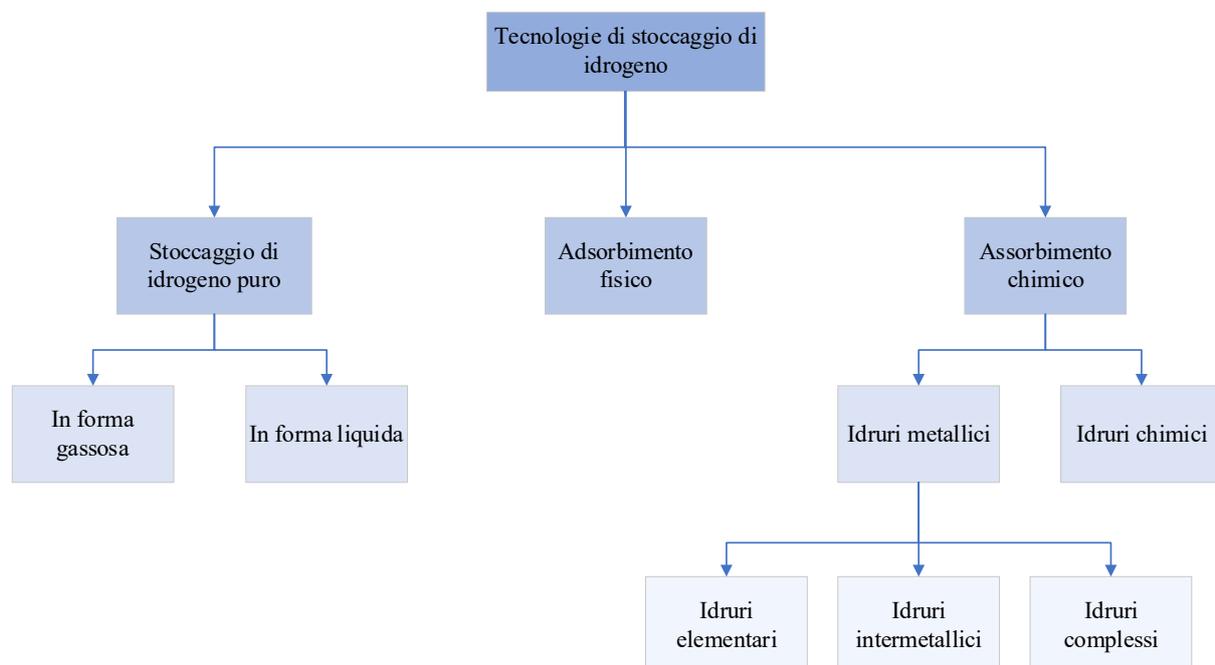


Figura 1.3: Le tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno (J. Andersson *et al*, 2019 con modifiche).

Queste tecnologie sono state distinte per tipologia di legame che l'idrogeno possiede con il materiale in cui è immagazzinato. Nei prossimi paragrafi si farà un excursus di ognuna delle tecniche citate con eventuali vantaggi e svantaggi.

1.3.1 Stoccaggio di idrogeno puro

La prima tra quelle elencate è la tecnica che prevede che non ci sia alcun legame con il materiale e che consiste quindi nello stoccaggio dell'idrogeno in forma pura. Esso può avvenire in fase gassosa o liquida.

Considerando l'idrogeno in fase gassosa, lo stoccaggio richiede un aumento di pressione così che la densità possa aumentare e quindi possa richiedere dei volumi di minori dimensioni. Per questo motivo questa tecnica prevede la presenza di un vano dove è contenuto il gas compresso e dei compressori necessari per raggiungere la pressione desiderata. Tuttavia, le pressioni a cui si arriva non superano i 100 e 200 bar, rispettivamente nelle applicazioni in superficie e sottoterra, a causa degli ingenti costi connessi e delle proprietà dei materiali. Infatti, per esempio, le prime applicazioni nelle celle a combustibile utilizzavano serbatoi in cui si manteneva una pressione di circa 700 bar, ma questi risultano essere molto costosi in quanto richiedevano materiali avanzati come le fibre di carbonio e quindi non si potevano utilizzare per applicazioni in larga scala.

Tuttavia, limitando la pressione a 100 bar si frena la densità dell'idrogeno a 7.8 kg/m^3 il che richiede volumi specifici ancora elevati per il contenimento di adeguate quantità di gas. Il vantaggio di tutto ciò deriva dalla minore richiesta di lavoro di compressione che si traduce in costi operativi inferiori.

Attualmente, le cavità saline sotterranee sono state considerate le più adatte per lo stoccaggio di idrogeno poiché prevedono molti vantaggi, tra cui bassi costi di fabbricazione, basse percentuali di perdita, tassi di prelievo e iniezione rapidi e rischi ridotti di contaminazione da idrogeno. In *Figura 1.4* si osserva un possibile schema impiantistico di questa tecnologia.

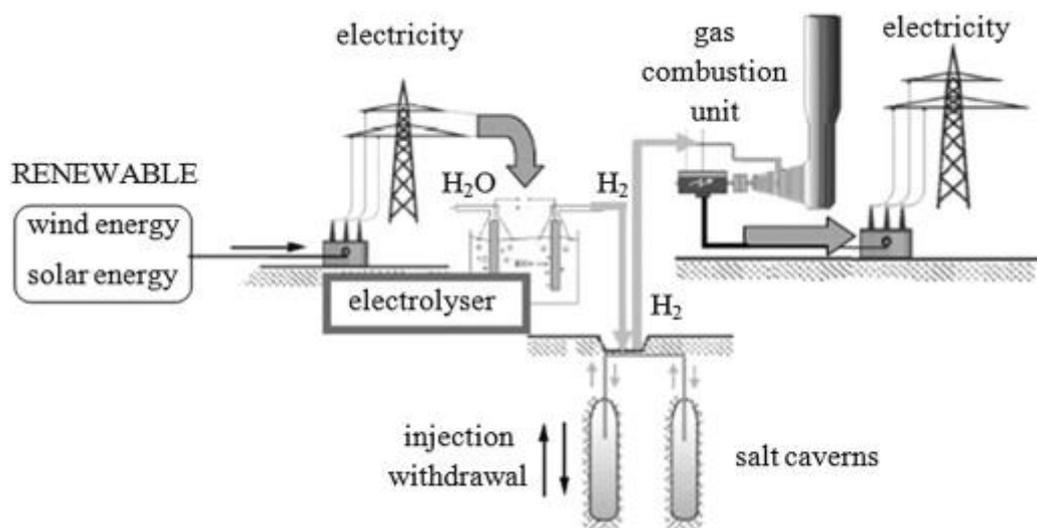


Figura 1.4: Schema impiantistico di una caverna salina per la produzione e stoccaggio di idrogeno (J. Andersson et al, 2019 con modifiche).

Molti territori non presentano caratteristiche adeguate a questa tipologia di applicazione per cui in questi luoghi è necessario trovare delle alternative; tra queste si trova l'utilizzo di serbatoi metallici che, sebbene aumenti i costi di investimento, può essere applicato ovunque assicurando un gas puro e uno stoccaggio stabile. Sebbene non sia sufficientemente studiato come tecnologia da impiegare per l'idrogeno, l'utilizzo di serbatoi metallici è ampiamente conosciuto e applicato per lo stoccaggio di gas naturale. In questo ambito si usano diverse tipologie di container, ma quella più promettente, in termini di compattezza per applicazioni ad alta pressione come nel caso dell'idrogeno, è l'utilizzo di tubi: si tratta di vere e proprie tubazioni sigillate alle estremità e poste qualche metro sotto la superficie. Immaginando di usare le stesse tubazioni ora in uso per il gas naturale, si stima uno stoccaggio di idrogeno pari a 12 tonnellate per km di gasdotto. La problematica in questo caso deriva dalla scelta di materiali consoni e che non risentano dell'infragilimento da idrogeno a cui sono soggetti, per esempio, gli acciai nel tempo.

Esiste, poi, un'ulteriore tecnica per aumentare la densità dell'idrogeno puro e consistente nella sua liquefazione. Questo consente di raggiungere densità elevate anche a pressioni atmosferiche e pari a 70 kg/m^3 a 1 bar. La complessità di questa tecnica è connessa proprio con il processo di liquefazione; infatti, l'idrogeno presenta un punto di ebollizione molto basso e pari a -253°C a 1 bar e, inoltre, richiede un preraffreddamento perché non si refrigeri per temperature superiori a -73°C . Nonostante le difficoltà, questa tecnologia è ormai molto utilizzata e si stima una capacità globale di liquefazione dell'idrogeno di 355 tonnellate per giorno. Attualmente si cerca di ridurre la domanda energetica ottimizzando il processo, per cercare di compensare gli ingenti costi capitali connessi con la procedura di liquefazione che rappresentano circa il 50% dei costi specifici di liquefazione.

Anche in questo caso non è solo importante definire il processo attraverso cui si ottiene un prodotto con una densità superiore, ma è richiesto altresì un adeguato immagazzinamento. Per questo scopo e per questo prodotto c'è bisogno di serbatoi che riducano al minimo l'evaporazione dell'idrogeno per due motivi: innanzitutto perché a questo corrisponderebbe una perdita economica, in termini di energia spesa per ottenere idrogeno liquido; in secondo luogo, se si ha evaporazione aumenta conseguentemente anche la pressione all'interno del serbatoio, il quale richiede uno sfiato del gas per ripristinare la propria stabilità; da ciò consegue una perdita dell'idrogeno stesso rilasciato nell'atmosfera.

Per limitare questa problematica le strategie impiegate consistono nel ridurre la superficie specifica destinata allo scambio di calore con l'ambiente, utilizzando per esempio dei serbatoi sferici. Un'ulteriore soluzione prevede l'utilizzo di materiali isolanti o di doppie pareti, tra cui viene applicato il vuoto, il che riduce al minimo il trasferimento di calore per conduzione e convezione. Infine, si applicano materiali aggiuntivi sulle pareti (allumina, fibra di vetro, silice) per limitare lo scambio di calore per radiazione.

Attualmente i serbatoi di idrogeno liquido più grandi sono detenuti dalla NASA a Cape Canaveral negli Stati Uniti e ne contengono tra le 230-270 tonnellate e, nonostante la difficoltà per la loro costruzione, sono meno costosi per peso di idrogeno immagazzinato rispetto ai recipienti in cui si trova in fase gassosa. In *Figura 1.5* viene rappresentato un esempio dei serbatoi di idrogeno appartenenti alla NAS.



Figura 1.5: Serbatoio di idrogeno liquido che ha supportato i lanci dello Space Shuttle per 30 anni, presso il Kennedy Space Center della NASA ([Applicazioni spaziali di idrogeno e celle a combustibile | NASA](#), Crediti: NASA/Kim Shiflett).

1.3.2 Stoccaggio per adsorbimento

A differenza delle altre tecniche finora molto studiate e già applicate, quella dell'adsorbimento di idrogeno è ancora in via di sviluppo e di ricerca; infatti, la maggior parte dei serbatoi basati su questa tecnologia sono stati realizzati solo in scala di laboratorio.

L'adsorbimento di idrogeno si basa sul legame fisico di van der Waals che si instaura tra l'idrogeno molecolare e un materiale scelto in modo da avere un'elevata area specifica. Questi ultimi, definiti adsorbenti, possono essere di diversa natura ma tra i più importanti si trovano i seguenti: materiali porosi a base di carbonio, strutture metallo-organiche (MOF), materiali polimerici porosi e zeoliti.

Questa tecnologia, a causa della debolezza delle forze di van der Waals, richiede inoltre l'applicazione di basse temperature e pressione elevate per avere densità significative. La pressione di lavoro è intorno ai 10-100 bar, ma può variare a seconda dell'adsorbente e dell'applicazione. È importante ricordare che in questo caso aumentare la pressione oltre un certo limite può inficiare sull'efficienza di adsorbimento a causa dello spazio che occuperebbe l'adsorbente. La bassa temperatura è, invece, solitamente garantita da un refrigerante che spesso è l'azoto liquido.

Ad oggi risulta complesso applicare l'adsorbimento su larga scala, principalmente a causa della bassa densità degli adsorbenti e della presenza di additivi che possano migliorare le prestazioni in termini di conduttività termica, da cui ne consegue una densità volumetrica di stoccaggio di idrogeno ridotta. Un'ulteriore sfida da superare riguarda la gestione del calore, in quanto il processo di adsorbimento è esotermico e il calore prodotto deve essere rimosso per aumentare l'efficienza di adsorbimento.

1.3.3 Stoccaggio per assorbimento

Questo metodo prevede la creazione di un legame chimico tra l'idrogeno e un'altra specie dando vita agli idruri, i quali possono essere di due tipologie: metallici e chimici.

Gli idruri metallici

Gli idruri metallici sono quelli in cui l'idrogeno si lega direttamente con un metallo (idruri metallici elementari) oppure con uno ione contenente idrogeno collegato al metallo (idruri metallici complessi). Siccome il legame che intercorre tra le specie è chimico, risulta essere molto più forte del legame che si instaura attraverso l'adsorbimento; questo implica uno stoccaggio di idrogeno ad alta densità anche in condizioni ambientali. D'altra parte, però, è richiesto un maggior quantitativo di energia qualora l'idrogeno debba essere utilizzato. L'energia si ottiene principalmente mediante due processi: la termolisi e l'idrolisi. Il primo prevede la rottura dei legami mediante riscaldamento, per cui è un processo endotermico che avviene in fase solida e risulta reversibile. L'idrolisi, invece, è un processo esotermico che avviene in soluzione ed è irreversibile.

Sebbene si possano formare molte tipologie di idruri metallici, non tutti sono adeguati allo stoccaggio di idrogeno. Tra gli idruri metallici elementari, quelli più conosciuti sono l'idruro di magnesio e di alluminio. Il primo presenta oltre che una buona capacità di stoccaggio di idrogeno dei vantaggi a livello economico grazie al basso costo del magnesio. Tuttavia, esso forma con l'idrogeno un legame molto forte (entalpia di deidrogenazione circa 75 kJ/mol) che richiede ingenti quantitativi di energia durante il processo di desorbimento e in generale possiede una cinetica della reazione di idrogenazione e deidrogenazione lenta. L'idruro di alluminio, invece, non presenta questa problematica grazie alla formazione di un legame debole (entalpia di deidrogenazione circa 7 kJ/mol) che può rompersi anche a soli 100°C. Tuttavia, la reazione tra alluminio e idrogeno è irreversibile per cui non è possibile rigenerare direttamente l'idruro; quindi, la sfida su cui si incentrano gli studi è trovare una via di rigenerazione dell'alluminio.

Esistono poi gli idruri intermetallici, che si ottengono creando una sorta di lega tra idrogeno e altri due materiali, diversi tra loro in quanto uno dei due forma legami forti e l'altro deboli con l'idrogeno stesso, così da avere come risultato un idruro con proprietà intermedie tra i componenti. Questa tipologia di materiali è innanzitutto costosa e poi è in grado di stoccare quantità limitate di idrogeno in termini gravimetrici e quindi non si può applicare per le celle a combustibile, mentre ha trovato spazio in applicazioni stazionarie.

Infine, come detto inizialmente, esistono gli idruri metallici complessi formati cioè da uno ione legato al metallo. Essi sono costituiti da elementi piuttosto leggeri, da cui deriva una capacità di stoccaggio gravimetrico dell'idrogeno elevate che rende gli idruri adatti alle fuel cell. Tuttavia, richiede temperature elevate nel processo di deidrogenazione mediante idrolisi e, inoltre, solo alcuni possono essere deidrogenati in modo reversibile, se non in presenza di catalizzatori e additivi. Fanno parte di questa famiglia: gli alanati (basati sull'anione $[AlH_4]^-$), i boroidridi (basati sullo ione $[BH_4]^-$) e le ammidi (basati sullo ione $[NH_2]^-$).

Idruri chimici

Questi composti al pari degli idruri metallici si ottengono dal legame chimico tra l'idrogeno e un'altra specie, che in questo caso non è metallica. Tuttavia, in questo caso, si utilizzano elementi più leggeri che conferiscono ai materiali proprietà differenti; infatti, risultano essere

liquidi in condizioni normali e, già questo, semplifica il trasporto e lo stoccaggio oltre al trasferimento di calore e di massa durante le reazioni di idrogenazione e di deidrogenazione.

Tra gli idruri chimici si trovano il metanolo, l'ammoniaca e l'acido formico che sono sostanze usate in altri processi e sintetizzate a partire dal gas naturale. Immagazzinare idrogeno tramite queste sostanze è vantaggioso anche perché consente di ottenerle attraverso altri percorsi reattivi che escludono la dipendenza dai combustibili fossili e che utilizzano idrogeno proveniente dall'idrolisi dell'acqua.

Il metanolo, andando più nel dettaglio, è l'alcol più semplice con capacità di stoccaggio volumetrico circa di 99 kg/m^3 . La deidrogenazione avviene attraverso essenzialmente tre processi: mediante la reazione con acqua (reforming del vapore), tramite reazione con ossigeno (ossidazione parziale) o attraverso la termolisi (decomposizione). Solitamente il primo processo è il più utilizzato in quanto è in grado di rilasciare tre moli di idrogeno per mole di metanolo, al posto delle due degli altri processi.

L'ammoniaca è un ulteriore mezzo di stoccaggio che presenta elevate densità di stoccaggio e pari a 123 kg/m^3 a 10 bar e che risulta essere abbastanza studiata e compresa. Sebbene il ciclo di produzione di ammoniaca a partire da azoto e idrogeno proveniente da idrolisi sia lo stesso dell'ammoniaca ottenuta dal reforming del gas naturale, il processo di deidrogenazione è ancora da studiare. Infatti, attualmente si utilizza la termolisi in cui si ha la decomposizione dell'ammoniaca nei suoi componenti elementari. Le maggiori difficoltà di questo processo derivano dalla necessità di temperature elevate per avere conversioni complete e dal bisogno di catalizzatori, solitamente a base di rutenio che è troppo costoso per applicazioni in larga scala. Attualmente si cercano catalizzatori che siano più economici o si cercano di ottimizzare i materiali degli apparati industriali.

Tra gli idruri chimici utilizzati, si trova anche l'acido formico. Esso presenta lo svantaggio di avere una bassa capacità di stoccaggio in termini volumetrici (circa 53 kg/m^3) tuttavia possiede il vantaggio di compiere una reazione di deidrogenazione in condizioni non estreme e in alcuni casi anche a temperatura ambiente. Sebbene, infatti, i processi di produzione di acido formico a partire da fonti come la CO_2 e l'idrogeno siano ancora oggetto di studio per la loro ottimizzazione, il processo di decomposizione del composto è il motivo principale per cui esso viene utilizzato per lo stoccaggio. L'unica sfida da superare riguarda la selettività, in quanto l'acido formico tende a decomporsi per termolisi in CO e acqua mentre quello che si vuole ottenere è CO_2 e idrogeno. questa problematica può essere risolta con l'utilizzo di catalizzatori omogenei. Un altro vantaggio deriva dalla termodinamica favorevole della reazione di idrogenazione che, a differenza degli altri idruri chimici, è in grado di produrre idrogeno a pressioni elevate (circa 1200 bar). Tuttavia, si ha anche formazione di CO_2 ad alte pressioni, che è necessario separare per avere un idrogeno ad alta purezza. Nel caso in cui si trovino metodi relativamente semplici e vantaggiosi per la separazione dei prodotti, questa tecnologia sarebbe in grado di produrre idrogeno puro e ad alta pressione, evitando in questo modo l'impiego di compressori. Per questo motivo potrebbe essere interessante per le applicazioni FCV.

Infine, di recente studio per questa classe di composti, si trovano i vettori di idrogeno liquido o comunemente chiamati LOHC. Essi possiedono una capacità volumetrica di stoccaggio di

idrogeno tra i 47 e i 64 kg/m³ e richiedono catalizzatori e alte temperature per la reazione di deidrogenazione.

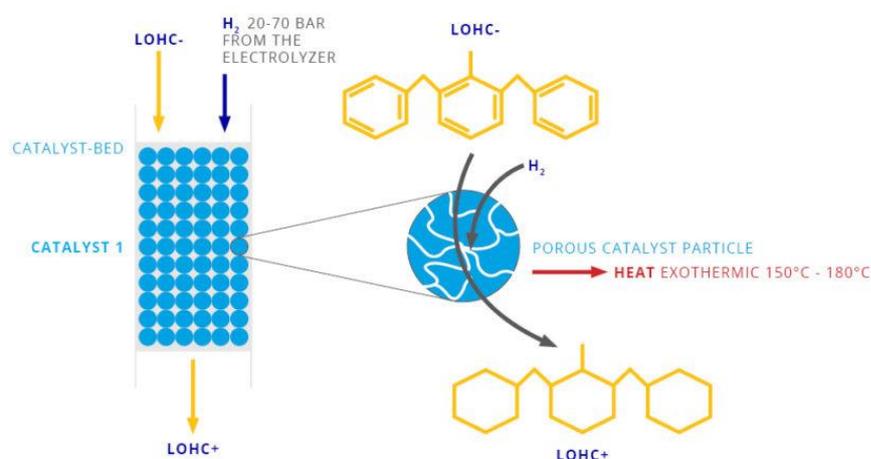


Figura 1.6: Processo di idrogenazione dei LOHC (fonte: [Tecnologia | H2 INDUSTRIES \(h2-industries.com\)](https://www.h2-industries.com)).

La differenza sostanziale dagli altri idruri chimici è che le reazioni di idrogenazione e deidrogenazione per questi composti sono reversibili e i LOHC rimangono in stato liquido sia in forma idrogenata che deidrogenata a temperatura ambiente. Infatti, nonostante in condizioni di reazione, ad alte temperature, i LOHC si trovino in forma gassosa è sufficiente una loro condensazione per ottenere un idrogeno gassoso puro. In questo modo si elimina l'esigenza di dover separare l'idrogeno da prodotti gassosi secondari (come, ad esempio, la CO₂ e l'azoto), che invece è richiesta per metanolo, ammoniaca e acido formico, i quali non fanno parte di questa classe di composti poiché producono solo prodotti gassosi. Tra i LOHC più noti si trovano i seguenti composti (elencati ponendo prima le forme idrogenate e poi le deidrogenate): metilcicloesano e toluene (MCH-TOL); dibenziltoluene e peridro-dibenziltoluene (DBT-PDBT); e N-etilcarbazolo e dodecaidro-N-etilcarbazolo (NEC-DNEC).

1.3.4 Confronto delle metodologie e applicazioni

Come si evince dalla digressione effettuata nei paragrafi precedenti, esistono diverse metodologie per lo stoccaggio dell'idrogeno. Tuttavia, non esiste una tecnica vincente rispetto alle altre, in quanto ognuna di queste presenta delle sfide ancora da superare.

Se, però, ci si concentra ad analizzare quale di queste è in grado di accumulare un maggior quantitativo di idrogeno è possibile confrontare le capacità di stoccaggio in termini volumetrici, inteso per kg di idrogeno immagazzinati per volume, e gravimetrico, che determina la quantità di materiale necessario per unità di peso dell'idrogeno stoccato. Si riportano le equazioni per la loro valutazione:

$$VD = \text{densità volumetrica} = \frac{m_{H_2}}{V_{system}}$$

$$GD = \text{densità gravimetrica} = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{tank}}$$

Questi dati sono confrontati nel seguente *Grafico 1.1*, mentre nel *Grafico 1.2* si mettono a confronto con i target imposti per il sistema di stoccaggio dal Dipartimento di Energia degli Stati Uniti.

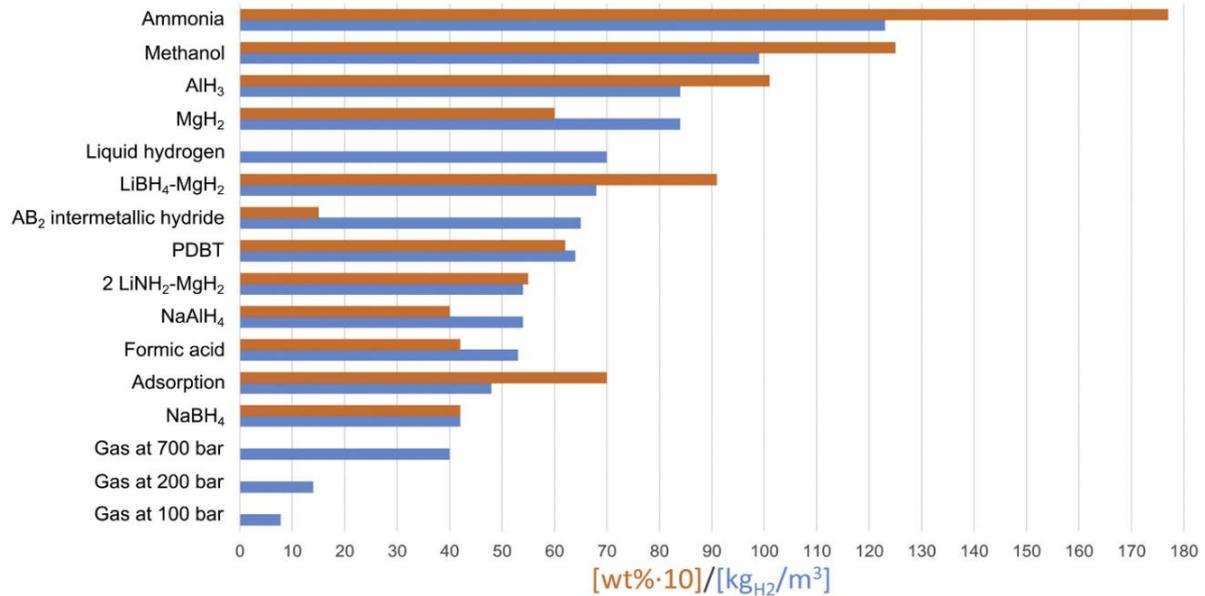


Grafico 1.1: Tecnologie di stoccaggio a confronto a seconda di: densità volumetrica in blu (kg/m³) e densità gravimetrica in arancione (% in peso moltiplicate per 10) (J. Andersson et al, 2019 con modifiche).

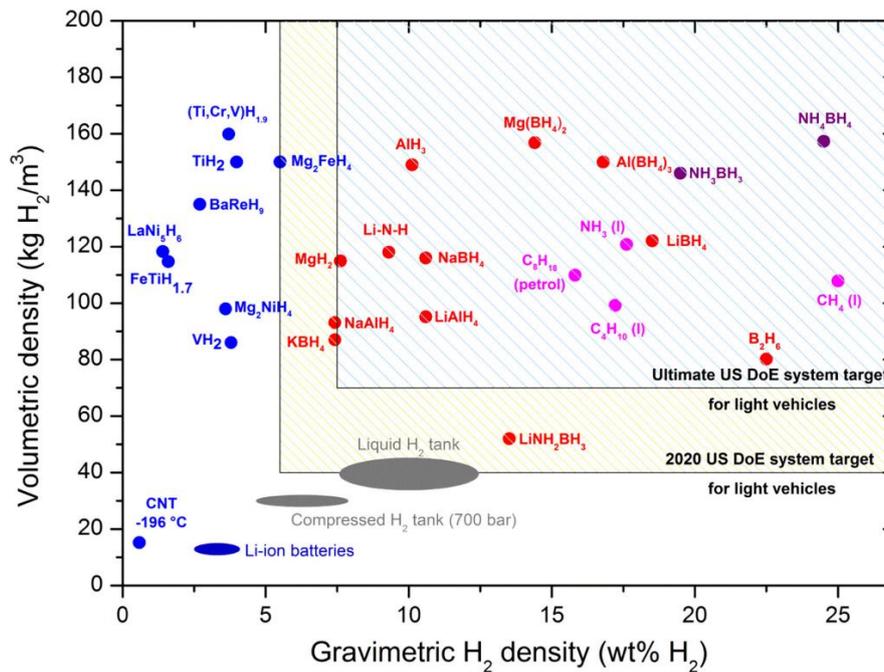


Grafico 1.2: Confronto tra le tecnologie di stoccaggio e i target imposti (Kasper T. Møller et al, 2017 con modifiche).

Da ciò si evince che le tecniche che possiedono valori di densità gravimetriche bassi non rispecchiano criteri di applicabilità nello stoccaggio di idrogeno, in quanto necessitano di più materiale per immagazzinare equivalenti densità di idrogeno rispetto alle altre tecnologie e quindi risultano svantaggiose a livello economico. Inoltre, le tecnologie che utilizzano idruri chimici e metallici sono quelli a cui corrispondono i valori superiori di densità volumetrica e gravimetrica. Tuttavia, nelle applicazioni in larga scala non si possono considerare ancora le migliori tecnologie in quanto è necessario fare prima un bilancio economico in termini di costi operativi e capitali per poter valutare quale tra le citate presenta il migliore compromesso tra densità di stoccaggio e spese energetiche necessarie per le reazioni coinvolte.

Per quanto riguarda le applicazioni nel reparto automotive, attualmente per motivi pratici si utilizzano le bombole a idrogeno compresso nonostante esse siano ingombranti e costose. Sebbene non rispettino i target imposti dal DOE degli Stati Uniti, rappresentano la tecnologia ad oggi più sviluppata. Per utilizzare le altre tecniche, tra cui l'idrogeno liquido e lo stoccaggio mediante idruri, sarà necessario risolvere le sfide citate nei paragrafi precedenti.

1.4 Le fuel cell

Finora sono state discusse solamente le limitazioni che derivano dall'ottenimento di una nuova forma di energia più sostenibile. Ma resta da definire come essa venga utilizzata nelle tecnologie più recenti e quali sono i limiti e le sfide di queste tecniche. In particolare, la tecnologia che utilizza l'idrogeno come fonte di combustibile è quella che sta alla base delle fuel cell.

Si tratta di strumenti elettrochimici in grado di convertire l'energia chimica, che deriva dalle reazioni, in energia elettrica e calore. Il principio alla base è simile a quello delle batterie, che però dopo un certo tempo di lavoro necessitano di ricarica. Le fuel cell, invece, sono in grado di operare finché il combustibile è presente e non necessitano di rifornimento energetico.

Nonostante esistano diverse tipologie, ogni fuel cell presenta una struttura comune e visibile in *Figura 1.7*: vi sono infatti due elettrodi, anodo e catodo, porosi su cui si pone lo strato catalitico per aumentare resa e selettività delle reazioni, e poi vi è tra i due una membrana elettrolitica che conduce le cariche da un elettrodo all'altro. Entrando più nel dettaglio, l'elettrolita è formato da diversi componenti: una membrana, uno strato che diffonde il gas (GDL-gas diffusion layer) e uno strato catalitico (CL-cathalytic layer); entrambi questi ultimi presenti per ogni elettrodo.

La direzione delle cariche attraverso l'elettrolita dipende dalla tipologia di combustibile e fuel cell, potrebbe essere da anodo a catodo o viceversa. Nelle classiche fuel cell a conduzione protonica il combustibile viene alimentato continuamente all'anodo (elettrodo negativo) mentre la specie ossidante si alimenta al catodo (elettrodo positivo).

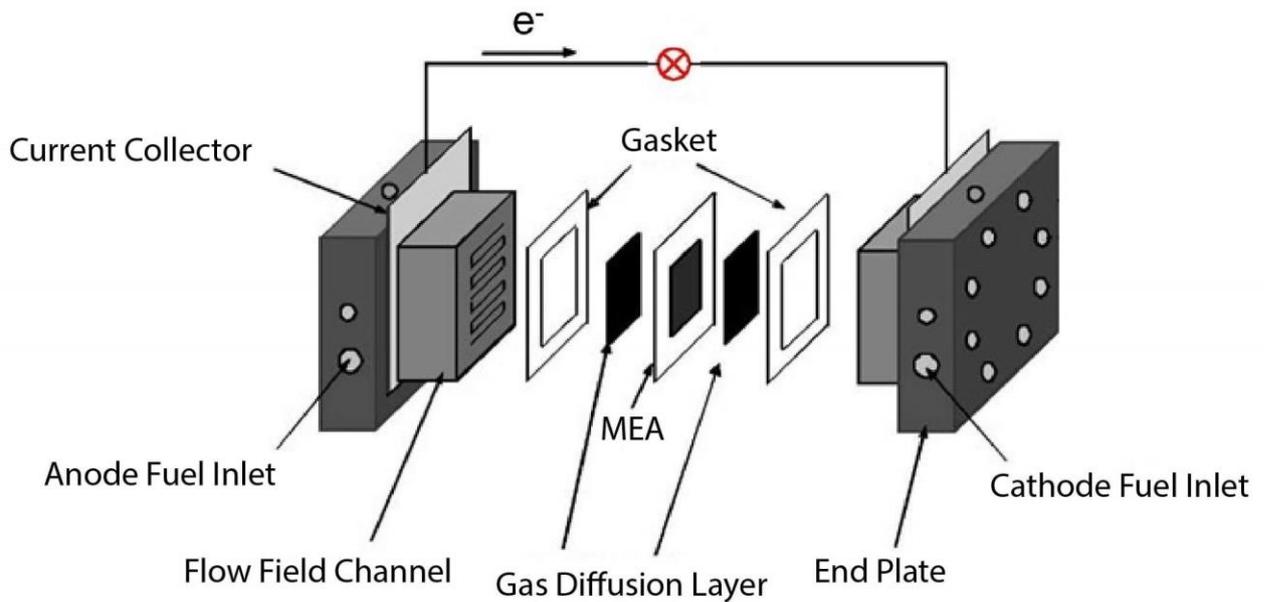


Figura 1.7: Componenti di una fuel cell (Fuel cell store website con modifiche <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/fuel-cell-characterization>)

Per facilitare il trasferimento di protoni al catodo, per le PEMfc, si aggiungono gli ionomeri, i quali si posizionano tra le molecole di platino e il supporto, solitamente carbonioso, nel modo più uniforme possibile in modo da poter garantire un'adeguata attività del catalizzatore. Gli ionomeri sono vere e proprie membrane che consentono il passaggio unicamente dei protoni; nelle sezioni successive si tratterà l'evoluzione e l'ottimizzazione che è stata compiuta fino ai giorni attuali per adempire al loro compito. Tuttavia, nella seguente *Figura 1.8* si può iniziare ad apprezzare la loro disposizione all'interno di una cella combustibile.

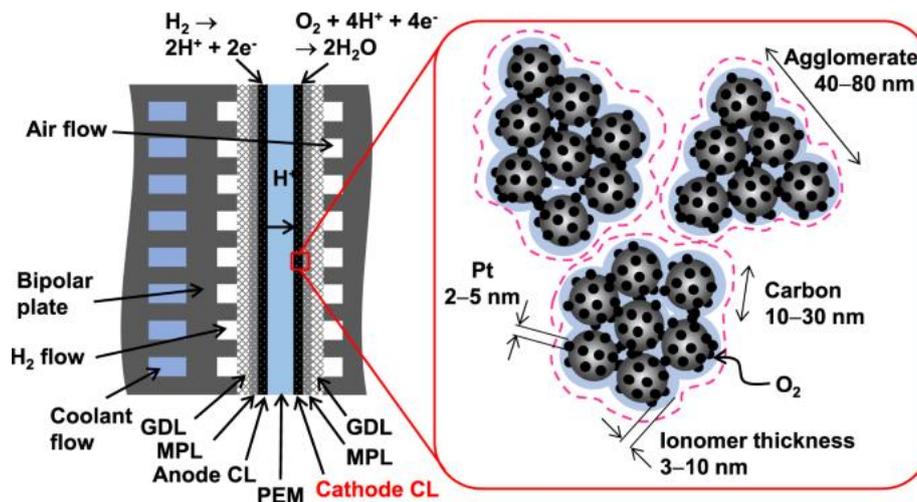


Figura 1.8: Schema dello strato catalitico nelle PEMfc (Ryosuke Jinnouch et al., 2021 con modifiche).

Molto comunemente la specie alimentata all'anodo è l'idrogeno ma, non essendo l'unico utilizzato in questa tecnologia, esistono diverse combinazioni di semi-reazioni osservabili.

Infatti, si conoscono molte tipologie di fuel cell che differiscono in diversi aspetti, tra cui non solo la tipologia di carburante, ma anche di elettrolita e di temperatura operativa. Quest'ultimo parametro è molto importante nella distinzione, perché influenza la scelta dei materiali, per esempio, degli elettrodi, dell'elettrolita e dei mezzi che tengono unite i diversi comparti. La scelta della temperatura di lavoro determina anche la necessità o no del catalizzatore; infatti, per le applicazioni che utilizzano la cella a bassa temperatura è richiesto un ingente contributo di catalizzatore che possa garantire rese adeguate di prodotto. Per le applicazioni ad alta temperatura questo elemento diventa meno rilevante.

Nella *Tabella 1.1* e nella *Figura 1.9* successiva si riassumono rispettivamente i materiali che contraddistinguono le principali tecnologie di fuel cell e le loro applicazioni: solid oxide fuel cell (SOFC); Molten carbonate fuel cell (MCFC); Phosphoric acid fuel cell (PAFC); Alkaline fuel cell (AFC); Polymer electrolyte fuel cell (PEFC).

	SOFC	MCFC	PAFC	AFC	PEFC
Elettrolita	Y_2O_3 stabilizzato ZrO_2 (YSZ)	Li_2CO_3 K_2CO_3	H_3PO_4	KOH	Acido perfluorosolfonico
Catodo	Sr-doped $LaMnO_3$	Li- doped NiO	Pt su C	Pt-Au	Pt su C
Anodo	Ni/YSZ	Ni	Pt su C	Pt-Pd	Pt su C
Temperatura	800-100°C	650°C	200°C	100°C	90°C
Combustibile	H_2, CO	H_2, CO	H_2	H_2	H_2

Tabella 1.1: I diversi materiali che costituiscono le fuel cell.

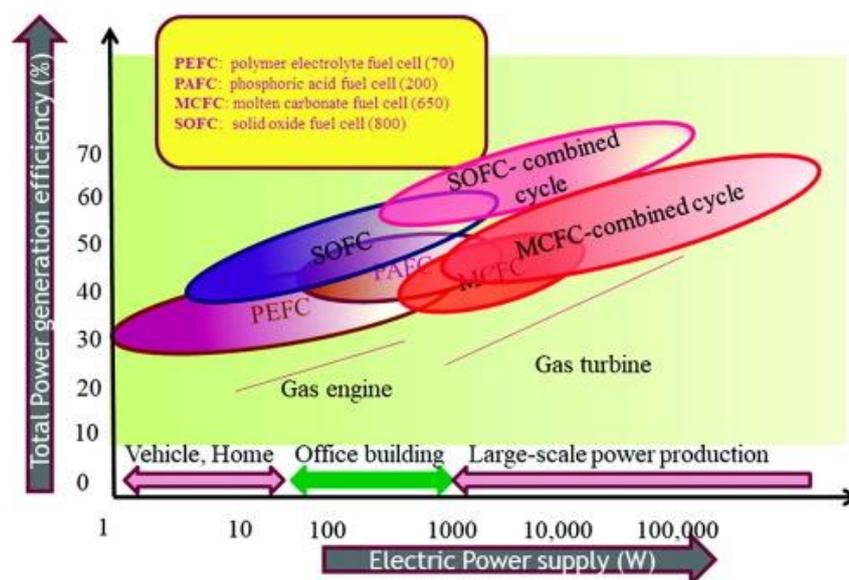
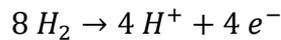


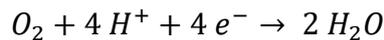
Figura 1.9: I diversi tipi di FC con efficienza e applicazioni (Maryam Kiani *et al*, 2021 con modifiche).

Se consideriamo quello che succede in presenza dell'idrogeno, esso si alimenta all'anodo dove si ossida creando elettroni, i quali passano attraverso un circuito esterno, e protoni H^+ che, invece, attraversano l'elettrolita; entrambi raggiungono il catodo dove incontrano l'ossigeno che si riduce e reagisce per formare acqua e rilasciare energia.

All'anodo, in particolare, l'idrogeno va incontro alla seguente semi-reazione:



Mentre al catodo si ha la seguente:



Il limite principale delle reazioni mostrate poc'anzi, deriva dalle loro velocità molto basse, in particolare quella di riduzione dell'ossigeno (ORR, oxygen reduction reaction) ed è il motivo per il quale si impiegano i catalizzatori; nel caso dello splitting dell'idrogeno, la problematica è meno sentita e il miglior candidato per risolvere questo inconveniente è il platino.

La scissione dell'ossigeno è, invece, più complicata ed è la causa maggiore delle perdite elettriche che si hanno in questa tecnologia. Attualmente non sono stati trovati dei catalizzatori appropriati per questa reazione per cui la scelta è nuovamente ricaduta sul platino, il quale essendo un metallo nobile raro e prezioso risulta di conseguenza molto costoso. Nonostante il suo costo è quello che presenta le migliori prestazioni nei confronti della riduzione dell'ossigeno, come si può osservare in *Figura 1.10*.

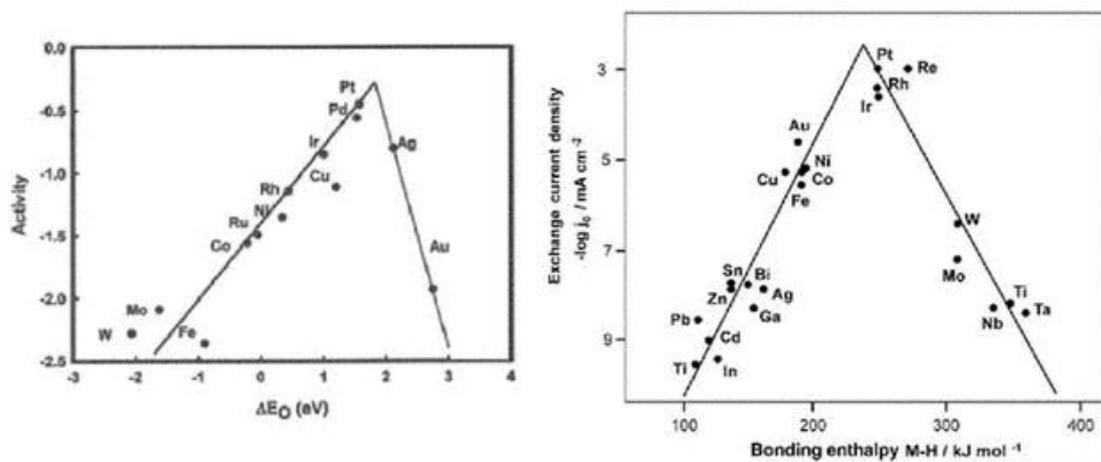


Figura 1.10: Tendenze nell'attività di riduzione dell'ossigeno plottata come funzione dell'energia di legame dell'ossigeno (a sinistra) e come diagramma vulcano dell'idrogeno (Sari *et al*, 2021 con modifiche).

Talvolta, per migliorare le prestazioni cinetiche si aumenta il contenuto di platino: questo ha dei riscontri negativi a livello economico. È quindi necessario trovare un compromesso. In questa direzione si muovono alcuni studi che cercano di limitare il contenuto di metalli nobili o di trovare altri catalizzatori non metallici ma che siano al pari delle loro potenzialità.

1.5 Le PEMfc

La volontà di rinnovarsi in questo settore ha condotto la ricerca e gli studi verso nuovi obiettivi che possano ottimizzare sia da un punto di vista operativo che economico le strategie attualmente disponibili. Tra quelle mostrate poc'anzi, per il reparto automotive e per il trasporto aereo, vi è principalmente lo studio delle polymer electrolyte membrane fuel cells o anche note con la sigla PEMfc (schematizzata in *Figura 1.11*).

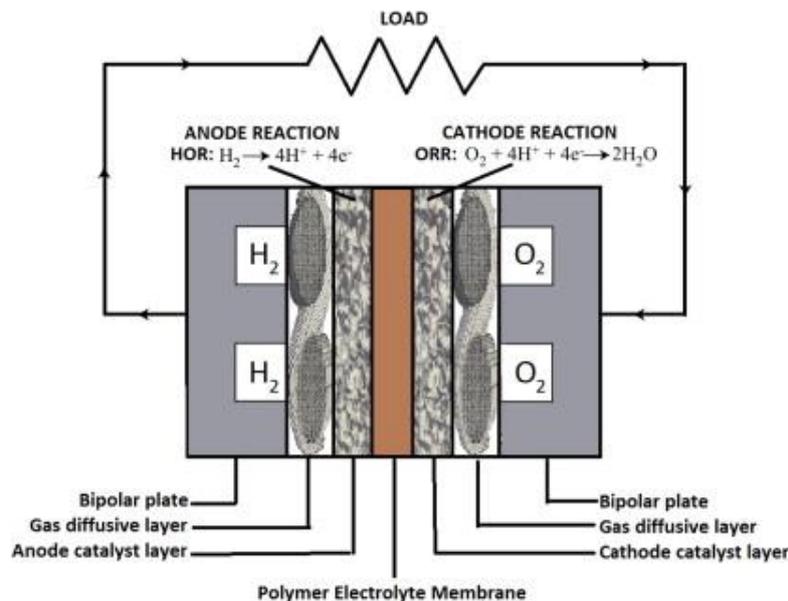


Figura 1.11: Schema di una PEMfc (Uktam R. *et al*, con modifiche).

La loro fama deriva dai numerosi vantaggi che presentano tra cui:

- I. temperature operative basse (circa 60-80°C);
- II. resistenza ad alta densità di corrente ($\sim 4 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$);
- III. risulta compatta;
- IV. avviamenti veloci (caratteristica molto importante per il reparto automotive);
- V. assenza di fluidi corrosivi;
- VI. basso peso e volume;
- VII. basso costo;
- VIII. lunga durata.

Nonostante i numerosi vantaggi che rendono le PEMFCs interessanti per studi futuri, esistono numerose problematiche ancora da superare derivanti dalla loro conformazione.

Infatti, bisogna ricordare innanzitutto che la reazione che avviene al catodo, ossia la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) è molto lenta e richiede quindi un ingente quantitativo di catalizzatore che, come è stato detto in precedenza, è il platino. A causa del suo costo è diventato molto importante ridurre il suo quantitativo, inizialmente di circa 4 mg_{Pt}/cm². Questo fu possibile quando nel 1980 Los Alamos National Laboratory introdusse nella tecnologia in esame lo ionomero consentendo un utilizzo ridotto di platino e pari a 0.4

$\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$, essendo questo composto in grado di aumentare l'interfaccia tra le tre fasi e quindi l'attività del platino.

Tuttavia, questa soluzione da sola non è sufficiente per avere adeguate prestazioni e questo a causa della grande complessità che si raggiunge nello strato catalitico, dove il catalizzatore è solitamente disperso sotto forma di particelle su una matrice carboniosa con l'aggiunta dello ionomero. Da ciò deriva che, a livello del catodo, arrivano continuamente reagenti elettrochimici di diversa natura e che l'interfaccia che divide il catalizzatore (trasportatore di elettroni), dall'elettrolita (vettore di protoni) e dai pori (da cui arrivano acqua e gas) è trifasica e si definisce TPB (corrispondente al cerchio rosso in *Figura 1.12*).

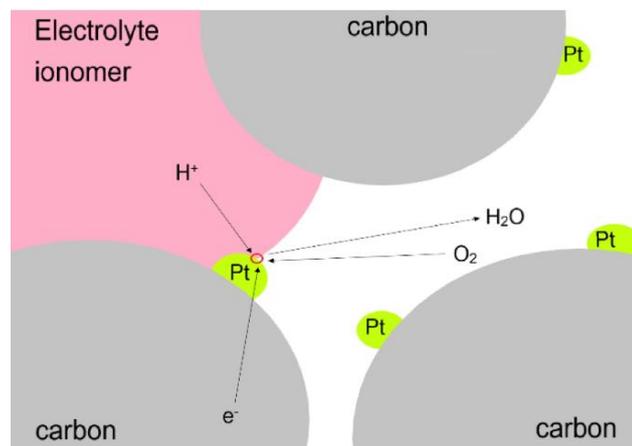


Figura 1.12: Illustrazione schematica del TPB nel catodo PEMFC II (Wang, H. *et al.*, 2021 con modifiche).

Per migliorare ancora le prestazioni catalitiche è, dunque, necessario ottimizzare la microstruttura e la composizione del catodo; tuttavia, a causa della complessità questo lavoro richiede molti sforzi. Per questo scopo sono stati compiuti molti studi con diversi obiettivi, ma i principali sono i seguenti:

1. ricercare catalizzatori attivi nei confronti della riduzione dell'ossigeno;
2. introdurre nuovi ionomeri per migliorare la conduttività;
3. ottimizzare l'interfaccia catalizzatore/ionomero.

In sintesi, non basta utilizzare uno ionomero per avere prestazioni ottimali ma è necessario scegliere quello adeguato, accoppiato al giusto catalizzatore, e disperderlo nel modo più efficiente possibile. Per quest'ultimo scopo esistono diverse tecniche di miscelazione, che si analizzeranno nelle sezioni successive, ma è necessario capire quale di queste determina la creazione di un inchiostro catalitico uniforme e con buone proprietà catalitiche senza danneggiarlo.

Secondo quanto affermano K. Jiao *et al.* esistono altre sfide che riguardano il catodo delle PEMfc. Prima di tutto, essendo il platino il miglior candidato per la catalisi dell'ORR bisogna considerare che le sue particelle sono metastabili; ciò vuol dire che con il tempo sono destinate a raggiungere la loro forma più stabile perdendo in forma e dimensioni. Quindi un

primo obiettivo che si vuole raggiungere è quello di stabilizzare la forma delle particelle al punto da mantenere attività specifiche e massiche a livelli ultraelevati nel loro utilizzo in fuel cell operative.

Inoltre, altre modifiche possono essere attuate sul supporto per avere delle prestazioni migliori. K. Jiao *et al.* hanno riportato che supporti carboniosi drogati con azoto migliorano la dispersione dello ionomero grazie alle forze attrattive che si generano tra i componenti. Sempre sui supporti, conferire un certo grado di porosità con aperture di 5-7 nm garantisce una migliore attività nei confronti dell'ORR. Queste modifiche (osservabili in *Figura 1.13*) potrebbero migliorare le prestazioni delle PEMfc in termini di potenza (come si osserva in *Figura 1.14*).

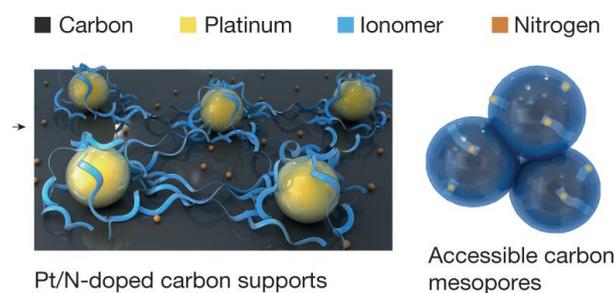


Figura 1.13. Modifiche effettuate sui supporti di carbonio (K. Jiao et al, 2021 con modifiche).

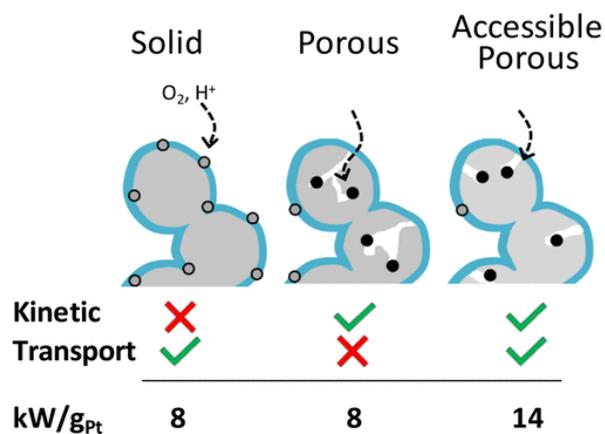


Figura 1.14: Caratteristiche cinetiche e di trasporto riferite a tre tipologie strutturali differenti di supporto carbonioso (in grigio); i cerchi grigi e neri rappresentano rispettivamente il platino con minore e maggiore attività massica, differenza causata dall'adsorbimento dello ionomero (Venkata Yarlagadda *et al.*, 2018 con modifiche).

Per quanto riguarda l'interfaccia tra ionomero e catalizzatore è importante osservare che, benché ionomeri all'avanguardia caratterizzati da catene laterali più corte (Aquivion) abbiano migliorato il trasporto protonico, tuttavia, questo ha peggiorato il trasporto locale di ossigeno. È quindi necessario valutare il corretto spessore e peso equivalente che devono possedere gli

ionomeri per avere un compromesso tra i due effetti. Nella *Figura 1.15* si osservano le interfacce con le due diverse tipologie di ionomero.

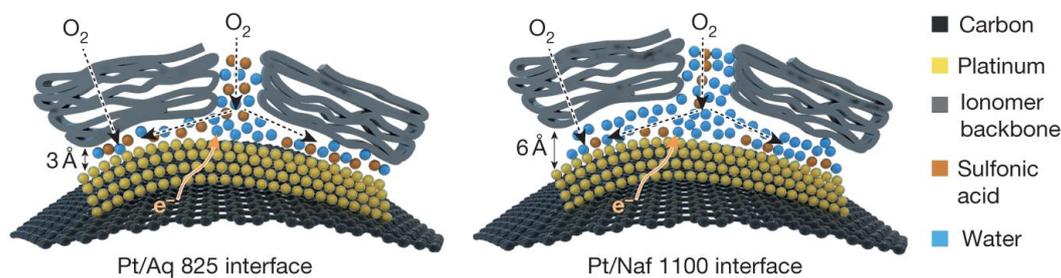


Figura 1.15: Interfacce tra catalizzatore e ionomero a confronto (K. Jiao et al, 2021 con modifiche).

1.6 Obiettivo del lavoro

L'elaborato è volto ad analizzare e cercare di ottimizzare uno degli aspetti del mondo dell'elettrico, in particolare il profilo catalitico.

Andando più nel dettaglio lo scopo che si pongono numerosi studi, come questo, è quello di ridurre il contenuto di platino, impiegato per le sue ottime prestazioni ma costoso in quanto metallo nobile, e ottimizzare la sua dispersione così da massimizzarne l'attività.

Le tecniche di dispersione oggi in uso, infatti, rischiano di danneggiare il catalizzatore, il quale, quindi, viene inserito in maggiore quantità per evitare che il mixing possa ridurre le prestazioni delle celle a combustibili impiegate, con conseguenti grosse perdite economiche.

Per valutare come cambia l'attività di un inchiostro catalitico al variare della tecnica di miscelazione, sono stati impiegati diversi strumenti con alla base differenti metodologie e caratteristiche fisiche. In particolare, sono state utilizzate due sonde a ultrasuoni che differiscono in dimensioni del tip dal quale vengono emesse le onde sonore responsabili del mixing. E queste sono state confrontate con il comportamento che si ottiene miscelando l'inchiostro tramite una vasca a ultrasuoni, solitamente impiegata per la pulizia degli strumenti di laboratorio.

Inoltre, siccome l'efficacia dell'inchiostro catalitico è influenzata dal tempo di mixing e dalla temperatura che ne consegue, sono state effettuate più prove a diversi tempi e ne sono stati confrontati i parametri che caratterizzano l'attività catalitica. Questi sono a loro volta stati ottenuti attraverso l'impiego di strumenti elettrochimici, tra cui il rotating disk electrode (RDE).

Dai confronti si è, dunque, individuata la procedura migliore che a sua volta è stata applicata ad altri catalizzatori anche sintetizzati in laboratorio da precedenti studi.

Infine, per avere un confronto tra ionomeri ora in uso, si è applicata la medesima tecnica a inchiostri che contengono ionomeri a catena corta.

Il tutto è volto, dunque, al confronto e all'ottimizzazione dei diversi aspetti che influenzano la produzione dell'inchiostro: la miscelazione, l'utilizzo di nuovi ionomeri che massimizzino

l'area attiva del catalizzatore e, di conseguenza, consentono di utilizzare un contenuto ridotto di catalizzatore ad alte prestazioni.

2. La conduzione protonica nelle PEMfc

2.1 L'evoluzione delle membrane a scambio protonico

Tra i componenti che caratterizzano le celle a combustibile vi è anche la membrana a scambio protonico, il cui obiettivo è quello di consentire il passaggio ai soli protoni all'interno della cella. Nel tempo le membrane si sono evolute andando a risolvere di volta in volta le problematiche che incombevano. Di seguito nella *Figura 2.1* si rappresenta schematicamente quali sono stati gli step di questa evoluzione.

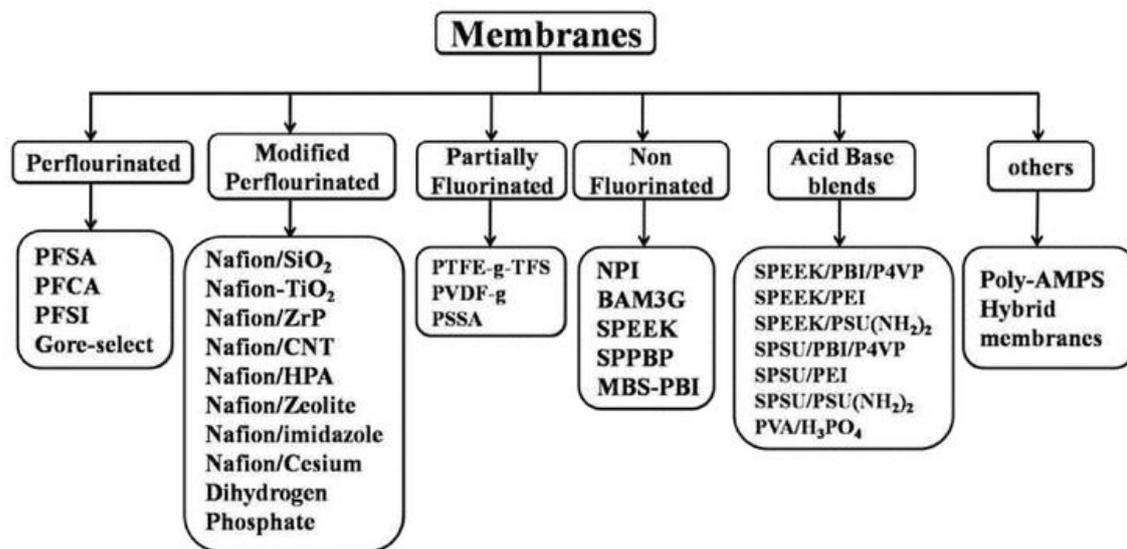


Figura 2.1: Classificazioni delle proton conducting membranes (Al-Ahmed Amir, 2010 con modifiche)

Inizialmente, veniva utilizzato come materiale il PFSA (polystyrene sulfonic acid) che fu sostituito nel 1970 dal perfluorosulfonic acid, scoperto dalla Dupont e denominato con il termine Nafion. Quest'ultimo presentava una migliore conduttività protonica e stabilità in ambiente acido rispetto alle tecnologie precedenti. La forma chimica prevede tre gruppi:

1. Una catena principale di politetrafluoroetilene, noto con il termine di Teflon sempre per opera della Dupont;
2. Catene laterali di carbonio fluorurato che fanno da intermediarie;
3. Infine, ioni di acido solfonico.

I primi due formano una sorta di spina dorsale di acido solfonico perfluorurato che ha la caratteristica di essere fortemente idrofobico, mentre le catene terminali di acido solfonico sono idrofile. In *Figura 2.2* è possibile apprezzare la struttura chimica del Nafion.

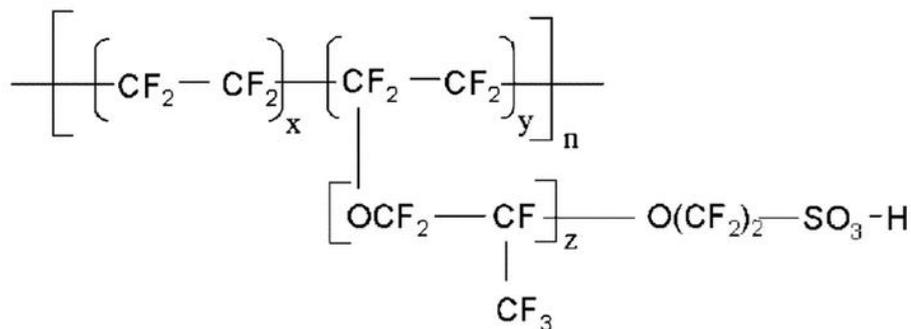


Figura 2.2: Struttura chimica del Nafion.

Il meccanismo prevede che quando la membrana viene idratata gli ioni idrogeno sono in grado di muoversi tra i siti acidi. Questo migliora la conduttività protonica anche a temperature più basse e tipicamente operative delle PEMfcs. Altro vantaggio deriva dall'uso del Teflon che rende la membrana molto più resistente anche in ambienti aggressivi. Dopo la scoperta di questo materiale ne sono state testate diverse tipologie a peso molecolare variabile (Nafion 117,115,112,105) e tra queste il Nafion 112 è quello che ha avuto migliori risultati.

Successivamente, si sono conseguiti degli studi per migliorare il materiale in questione. In particolare, per ottenere un risultato con catene laterali più piccole e quindi aumentare il rapporto tra i gruppi SO_3H e CF . Intorno al 2010, tra i composti che risultavano essere più utilizzati si trovava il Nafion (Dupont, USA), il Flemion (Ashai Glass, Giappone) e alcuni prodotti che derivavano da questi ultimi come, per esempio, Gore-select membrane (W.L. Gore, USA). I materiali citati presentavano dunque un minore peso specifico che sfociava in una maggiore conduttività specifica se confrontati con il punto di partenza. Studi hanno rivelato che a parità di spessore, approssimativamente intorno a $100 \mu\text{m}$, i prodotti innovativi erano in grado di migliorare le capacità del potenziale di cella di 50-100 mV (a densità di corrente di $1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ e umidità al 100%) rispetto al Nafion 115.

Nonostante gli innumerevoli vantaggi questa tecnologia presenta, però, anche svantaggi, tra i quali la gestione dell'acqua e i costi. Per quanto riguarda la gestione dell'acqua, che rende la conduttività variabile a seconda del grado di umidità del sistema, si è cercato di sostituire l'acqua stessa con altre sostanze a bassa volatilità che, nelle applicazioni ad alta temperatura, possano condurre i protoni allo stesso modo. Tra i materiali candidati per la sostituzione si trovava l'acido fosforico; tuttavia, l'applicazione di questo metodo presentava ancora delle limitazioni. Allora si è pensato a una seconda soluzione che risolveva il problema di disidratazione della membrana attraverso l'alimentazione dell'acqua tramite i reagenti gassosi, il che rendeva molto più complessa la cella nella sua interezza.

Essendo queste alternative valide ma con alcune limitazioni, si sono cercate ulteriori strade. Tra queste, si è cercato di ottenere membrane che potessero lavorare a bassi livelli di umidificazione sia per applicazioni a basse che ad alte temperature. Si è optato per modificare la membrana riducendone lo spessore introducendo nanoparticelle di ossido igroscopico e conduttori di protoni solidi inorganici. Sono state studiate moltissime combinazioni ma la più comune corrispondeva all'aggiunta di particelle di silice al Nafion. Considerando le particelle

aggiunte ben progettate, il composto ad alte temperature presentava conduttività di gran lunga migliori nonostante a basse temperature presentasse prestazioni inferiori rispetto al Nafion.

Per quanto riguarda il problema relativo ai costi dell'uso del Nafion, connessi con il processo di fluorurazione e la sua durata, si è cercato di risolverlo utilizzando nuovi materiali che avessero gruppi funzionali tali da rendere il costo di produzione meno elevato. Quindi si è optato per membrane che fossero parzialmente fluorurate o non fluorurate. In questo modo si riduceva ulteriormente una problematica di sicurezza, connessa con i gas tossici e corrosivi rilasciata dalle membrane fluorurate a temperature superiori a 423K.

Esempi di membrane parzialmente fluorurate sono quelle che si ottengono attraverso l'innesto mediante radiazioni di quantità variabili di fluoruro a uno scheletro polimerico di partenza. Alcuni studi hanno evidenziato che si ottengono prestazioni, in termini di permeabilità dei gas e conduttività protonica, paragonabili a quelle delle membrane commerciali in Nafion, ma esistono perplessità sulla durata della cella.

Accanto ai tentativi di ridurre il contenuto dei gruppi fluorurati e migliorare le prestazioni in termini di temperatura e umidità, si sono aggiunti metodi per migliorare la morfologia delle membrane. Questo perché le prestazioni della membrana sono correlate con la morfologia, che a sua volta è correlata alla tipologia di ionomero e di processo di produzione della membrana. Inoltre, la morfologia dipende molto dal quantitativo di acqua presente e dalla distribuzione dei gruppi acidi. Questo ha condotto allo studio di membrane non fluorurate e in particolare alla sintesi di vari polimeri aromatici solfonati che presentano buone proprietà in termini di stabilità chimica, termica e ossidativa e, in aggiunta, buone proprietà meccaniche il tutto a basso costo.

Infine, un'altra buona soluzione è stata trovata nell'utilizzo di miscele polimeriche come membrana. Questo metodo presenta numerosi vantaggi, primo tra tutti la possibilità di poter scegliere materiali polimerici particolari a seconda delle proprietà che si vogliono avere nel prodotto finale, che saranno un compromesso tra quelle dei suoi componenti. Rientrano in questa categoria quelle a base di SPEEK (Polietereterchetone solfonato) come acido e PBI (polibenzimidazolo) come base, che presentano eccellenti stabilità termiche (a temperature tra 270°C e 350°C) e buone conduttività protoniche.

2.2 Gli ionomeri

Nelle sezioni precedenti è stato introdotto il motivo dell'uso degli ionomeri nelle fuel cell; si ricorda che essi sono componenti presenti negli inchiostri catalitici e responsabili del trasporto dei soli protoni. Le funzioni che svolgono gli ionomeri, in generale, nelle PEMfc sono numerosi. Il loro compito primario è quello di condurre i protoni incrementando l'area elettrochimica attiva dei catalizzatori, come è stato detto nella sezione precedente. In secondo piano gli ionomeri si comportano da materiali leganti conferendo al sistema una superiore stabilità meccanica. Infine, aiutano nella problematica che riguarda la gestione dell'acqua, in quanto sono materiali idrofili e quindi trattengono l'umidità e prevengono la disidratazione della membrana.

Attualmente nelle PEMfc si utilizza il Nafion che fa parte degli ionomeri di acido solfonico perfluorurato o anche noti con la sigla PFSA. Ne esistono di diverse tipologie che differiscono

in composizione chimica e quindi anche in proprietà. Solitamente si classificano in base alla lunghezza della catena laterale o del peso equivalente. Da ciò deriva che esistono ionomeri a catena corta (SSC- short side chain), tra i quali troviamo l'Aquivion, e quelli a catena lunga (LSC-long side chain), il cui esempio è proprio il Nafion. Si è osservato che gli ionomeri con un basso peso equivalente presentano maggiore conduttività nei film sottili rispetto agli altri. In *Figura 2.3* si possono apprezzare le diverse tipologie degli ionomeri PFSA.

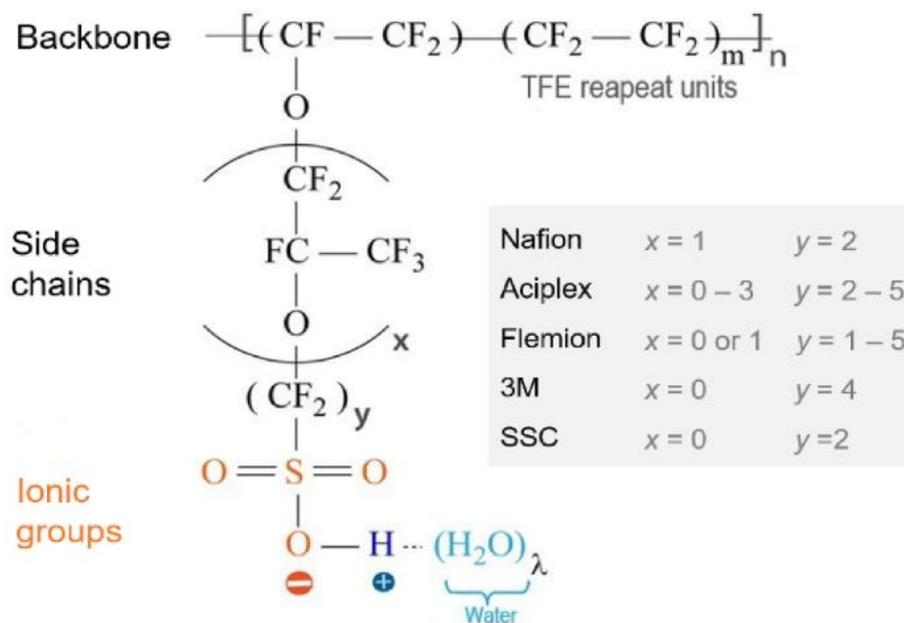


Figura 2.3: Formula chimica generale per ionomeri PFSA commerciali, mostrata con i principali parametri chimici strutturali (Wang, H. *et al.*, 2021 con modifiche).

La loro importanza ha destato molto interesse nel mondo della scienza che ha subito posto l'attenzione verso diversi studi per la loro ottimizzazione, i quali hanno condotto all'introduzione nell'ultimo decennio degli ionomeri Aquivion da parte della Solvay.

Essi vengono studiati per le loro caratteristiche vantaggiose. Infatti, hanno presentato la massima cristallinità tra gli ionomeri PFSA, inerzia chimica e integrità meccanica fino a 140-160°C. Mostrano, inoltre, un alto grado di acidità, comparabile con l'acido puro, a causa della presenza degli atomi di fluoro.

Tra gli ulteriori vantaggi si può osservare:

- I. una temperatura di transizione vetrosa superiore al Nafion;
- II. una stabilità termica fino a 230°C;
- III. un superiore assorbimento di acqua, che implica una migliore conduttività protonica, in particolare a basse condizioni di umidità e temperature elevate;
- IV. migliori proprietà meccaniche dovute alla ridotta dimensione della catena laterale a parità di capacità di scambio ionico.

Di seguito, nella *Tabella 2.1*, vengono riportate le principali caratteristiche di alcune tipologie di ionomeri a confronto.

Azienda	Tipologia	Nome	Modello specifico	Peso equivalente EW [g/eq] eq=mol SO ₃ H	Capacità di scambio ionico: IEC [meq/g]	Conduttività [S/cm]	Water uptake [%]
Solvay-Solexis	Short side chain (SSC)	Aquivion	D98-20BS	980±20	1,02±0,02	0,19	19
Solvay-Solexis	Short side chain (SSC)	Aquivion	D70-20BS	700±20	1,43±0,04	0,43	32
Ashai Kasei-Materials Co.		XSS500/100		557	1,8	0,48	35
Du Pont	Long side chain (LSC)	Nafion	DES21	1100	0,99±0,04	0,17	18
	Long side chain (LSC)		D-520	1000			
	Long side chain (LSC)		D-521	1100			

Tabella 2.1 Confronto tra le proprietà dei diversi ionomeri (misure effettuate a 80°C e a 95% di umidità) (Young-Chul Park *et al.*, 2015 con modifiche).

Viene anche definito il valore del water uptake, che risulta avere un grande valore per il confronto delle prove in cella. Qui, infatti, è di fondamentale importanza il controllo e la gestione dell'acqua: gli strati sottili di ionomero se correttamente idratati, infatti, migliorano la loro conduttività protonica. Tuttavia, l'acqua che si crea dalla reazione di riduzione dell'ossigeno se non adeguatamente gestita potrebbe bloccare i pori e ostacolare la diffusione dei gas andando a danneggiare, se non arrestare del tutto, la cella. Risulta, quindi, molto importante controllare questo parametro.

Tuttavia, sebbene la conduttività protonica e l'assorbimento dell'acqua, da parte degli ionomeri, aumentino al diminuire del loro peso equivalente, si raggiunge un certo livello limite a cui la membrana si deteriora, diventa più morbida e perde la stabilità meccanica che la contraddistingue, influenzando sulla sua stabilità a lungo termine. È necessario, quindi, trovare il giusto compromesso in termini di peso equivalente.

Gli studi di K. Talukdar *et al.* hanno mostrato, infatti, che nei test in cella a breve termine gli ionomeri SSC presentano maggiore conduttività protonica e migliore gestione dell'acqua; tuttavia, nelle applicazioni a lunga durata si raggiunge una degradazione della membrana, in questo caso molto più sottile che nel caso dei LSC, e si traduce in perdita in prestazioni. Per

risolvere la problematica che riguarda la degradazione della membrana è possibile, per esempio, inserire più membrane in serie.

2.2.1 Il problema dell'uniformità e dello spessore

Nonostante i passi avanti che si stanno compiendo nello studio di questi materiali, il Nafion rimane quello attualmente più utilizzato. Tuttavia, studi recenti hanno evidenziato ulteriori problemi nel suo utilizzo. Questi riguardano la resistenza al trasporto di ossigeno, che causerebbe cadute di tensione anomale con conseguenti perdite considerevoli in prestazioni.

Infatti, come dimostrano i risultati riportati da A. Kongkanand *et al.*, si hanno delle cadute di tensione elevate quando l'analisi si concentra sulle regioni ad alta intensità di corrente. Quello che si è osservato è che le perdite sono correlate a una resistenza al trasporto di ossigeno che sembra verificarsi in corrispondenza dell'interfaccia tra ionomero e catalizzatore. Infatti, quello che si è notato è che questa resistenza è a sua volta inversamente proporzionale al fattore di rugosità, risultante dal prodotto tra il carico di catalizzatore (inteso come mg di platino per cm^2 di elettrodo) e l'ECSA (inteso come area di platino attiva rispetto a quella caricata, solitamente in m^2/g). In *Figura 2.4*, si può osservare la rappresentazione schematica della resistenza al trasporto di ossigeno che si verifica su una particella di platino mentre, a fianco, si riportano i contributi di tutte le resistenze che riguardano il trasporto delle specie, ricavati da una prova in cella da A. Kongkanand *et al.*

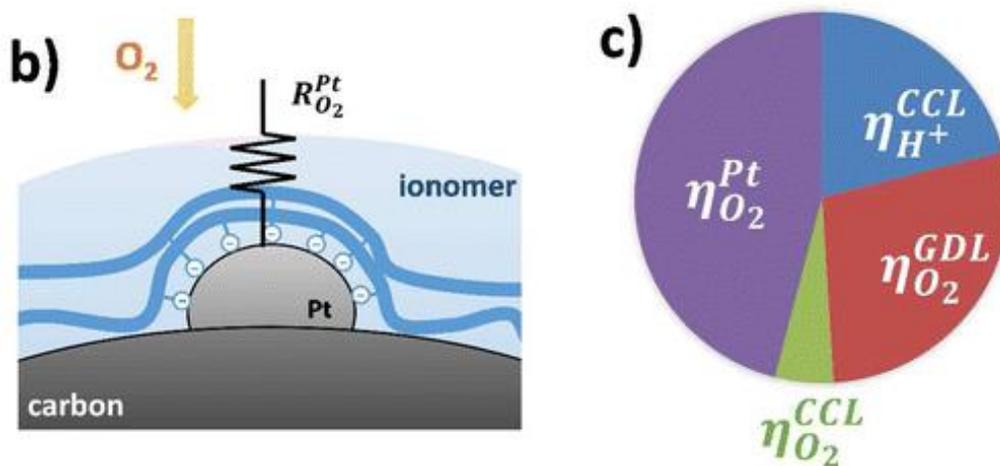


Figura 2.4: A sinistra, si osserva la resistenza al trasporto di ossigeno sull'interfaccia platino/ionomero; a destra, si riportano i diversi contributi relativi alle resistenze (A. Kongkanand *et al.*, 2016 con modifiche).

Come si può osservare, esistono diversi contributi che possono causare una resistenza al trasporto di ossigeno relativi sia allo strato catalitico in prossimità dell'elettrodo (CCL) e sia allo strato di diffusione del gas (GDL); tuttavia, il contributo relativo alla resistenza che si verifica in prossimità delle particelle di platino risulta predominante rispetto agli altri due. È necessario, dunque, ottimizzare l'interfaccia. Per questo risulta molto importante la valutazione dell'ECSA e la sua ottimizzazione: infatti dalle prove riportate da A. Kongkanand *et al.*, si può concludere che a parità di attività massica, i catalizzatori con ECSA elevati

presenteranno prestazioni migliori ad alta intensità di corrente, a causa della minore resistenza al trasporto di ossigeno a cui le interfacce dei catalizzatori sono soggette.

Le soluzioni più semplici che sono state inizialmente trovate e applicate per risolvere il problema consistevano nell'aumentare l'area specifica del catalizzatore o ridurre il contatto tra ionomero e platino. Entrambe le modalità hanno presentato negli studi problematiche: aumentare l'area specifica del platino voleva dire diminuire le dimensioni delle particelle, con conseguente degradazione precoce e, dunque, breve durata dell'apparato; diminuire il contatto tra ionomero e catalizzatore, invece, comportava riduzione in conduzione protonica e dunque anche in prestazioni. Divenne, perciò, necessario studiare e ottimizzare l'interfaccia mantenendo pressoché invariate queste proprietà.

Studiando più nel dettaglio l'interfaccia tra i componenti, si è osservato che i gruppi solfonati dello ionomero vengono adsorbiti dal platino, il che immobilizza lo ionomero riducendone i gradi di libertà. Inoltre, esclude la possibilità di formare domini polimerici e acquosi liberi di orientarsi in modo casuale, situazione che determina nelle membrane PFSA le elevate conduttività dei protoni così come dell'ossigeno e dell'acqua.

Si è anche osservato che questo effetto è più marcato per ionomeri con concentrazioni elevata di gruppi solfonati, caratteristica osservabile negli ionomeri a catena corta (SSC). Infatti, in questi casi, come riportano simulazioni dinamiche effettuate da Jinnouchi *et al.*, i gruppi solfonati in gran numero tendono a far ripiegare lo ionomero per incrementare l'interazione con il metallo; la conseguenza di ciò è che si riduce l'area attiva di catalizzatore disponibile per la reazione ORR e, in aggiunta, diminuisce la concentrazione di ossigeno in prossimità della superficie di platino; ciò implica una riduzione dell'attività e delle prestazioni.

Da queste scoperte è nata l'esigenza di trovare delle soluzioni per risolvere la problematica del trasporto di ossigeno. Sebbene siano state compiute molte innovazioni per quanto riguarda gli ionomeri delle membrane, lo stesso non è stato compiuto per gli ionomeri applicati agli elettrodi, probabilmente a causa del loro basso volume rispetto all'interfaccia di una cella a combustibile e, invece, gli alti investimenti necessari per la loro ottimizzazione. Tuttavia, si sono modificati quelli esistenti introducendo modifiche nelle catene con il fine di superare le limitazioni relative al trasporto dell'ossigeno. Infatti, si è osservato che possono essere applicate diverse soluzioni per questo scopo:

1. ridurre la concentrazione dei gruppi solfonati;
2. diminuire le dimensioni delle catene laterali, limitando in questo modo la mobilità;
3. limitare l'adsorbimento sostituendo i gruppi dell'acido solfonico con altre sostanze;
4. infine, modificare la catena principale per evitare l'aggregazione degli strati ionomerici.

In *Figura 2.5*, sono messe a confronto le interfacce tra due tipologie di ionomeri: il primo è uno ionomero convenzionale con le problematiche relative alla resistenza al trasporto dell'ossigeno; il secondo è uno ionomero che presenta delle modifiche nella catena principale per limitare la problematica.

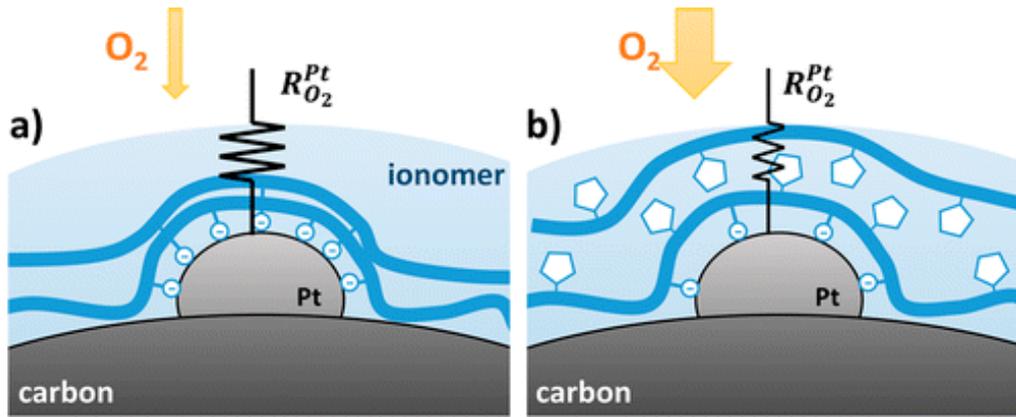


Figura 2.5: a) Resistenza dell'ossigeno in uno ionomero convenzionale. b) Ionomero modificato per diminuire la resistenza al trasporto di ossigeno (A. Kongkanand et al, 2016 con modifiche).

Come rappresentato in *Figura 2.5-b*, la modifica che può essere effettuata per migliorare la permeabilità dell'ossigeno consiste nell'introduzione all'interno della catena principale di un anello ciclico. Questi materiali alternativi fanno parte della classe degli ionomeri ad alta permeazione di ossigeno (HOPI); viene mostrata la struttura chimica di un esempio di questi materiali in *Figura 2.6-b*.

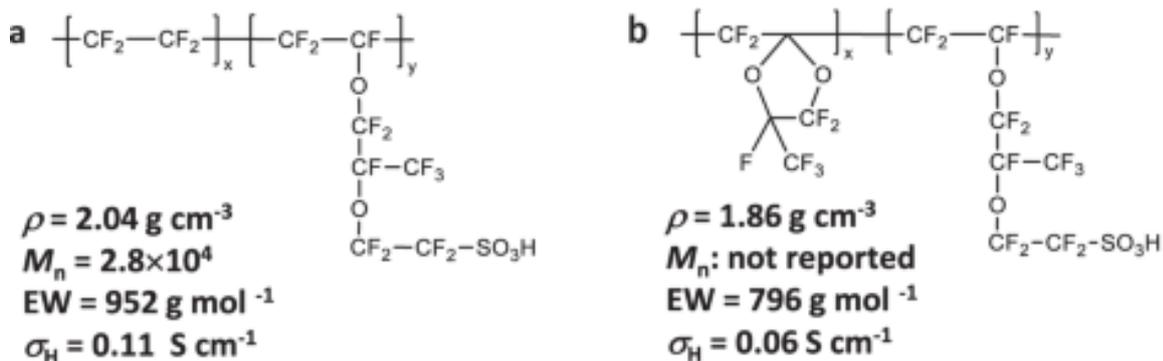


Figura 2.6: a. Struttura del Nafion. b. Struttura dell'HOPI nello studio di Ryosuke Jinnouchi *et al.* Sono mostrati anche densità in condizioni asciutte (ρ), peso molecolare medio numerico (M_n), EW (massa ionomerica per gruppo solfonato) e conduttività protonica al 97% di umidità relativa e temperatura ambiente (σ_H) (Ryosuke Jinnouch *et al.*, 2021 con modifiche).

Il lavoro di Ryosuke Jinnouchi *et al.* ha evidenziato le prestazioni ottimali degli ionomeri HOPI che incorporano un monomero strutturato ad anello (perfluoro-(2,2-dimetil-1,3-diossolo) noto come PDD), il quale è responsabile dei miglioramenti sia in termini di permeazione interfacciale di ossigeno che in termini di attività verso l'ORR.

3. I catalizzatori dell'ORR

Negli ultimi decenni si è posta l'attenzione sullo studio dei catalizzatori per le applicazioni nelle fuel cell e in particolare nel catodo, dove è richiesto un ingente contributo catalitico per la reazione ORR.

Attualmente esistono diverse tipologie di materiali studiati per adempire a questo compito e sono elencati in *Figura 3.1*, in cui si osservano le loro prospettive di sviluppo. La linea temporale dà un'idea di quali tecnologie sono già disponibili attualmente e quali richiedono ancora ottimizzazione. Nella *Figura 3.2* gli stessi catalizzatori vengono classificati a seconda del loro turnover frequency (TOF), che risulta un parametro molto importante dal punto di vista della catalisi perché definisce il numero di moli del substrato convertite nel prodotto per unità di mole di catalizzatore nel tempo.

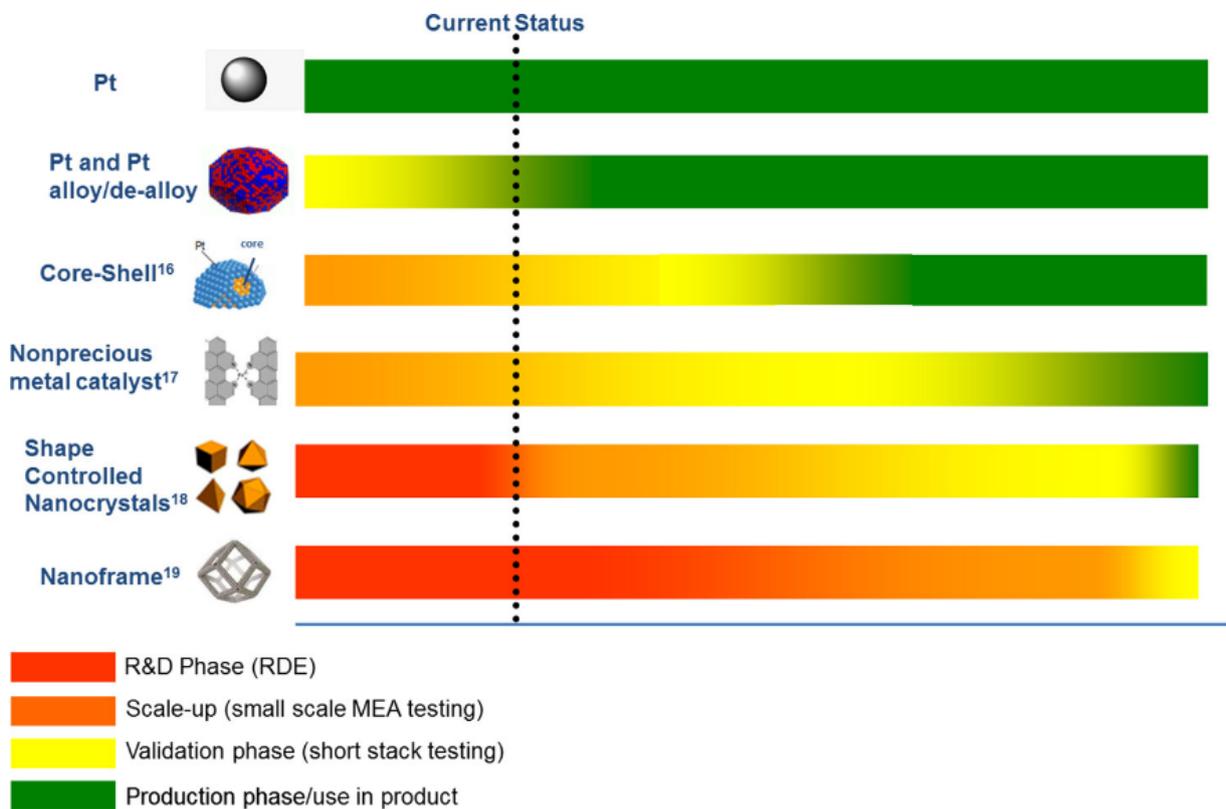


Figura 3.1: Storia dell'arte dei catalizzatori al 2017 (Dustin Banham et al, 2017).

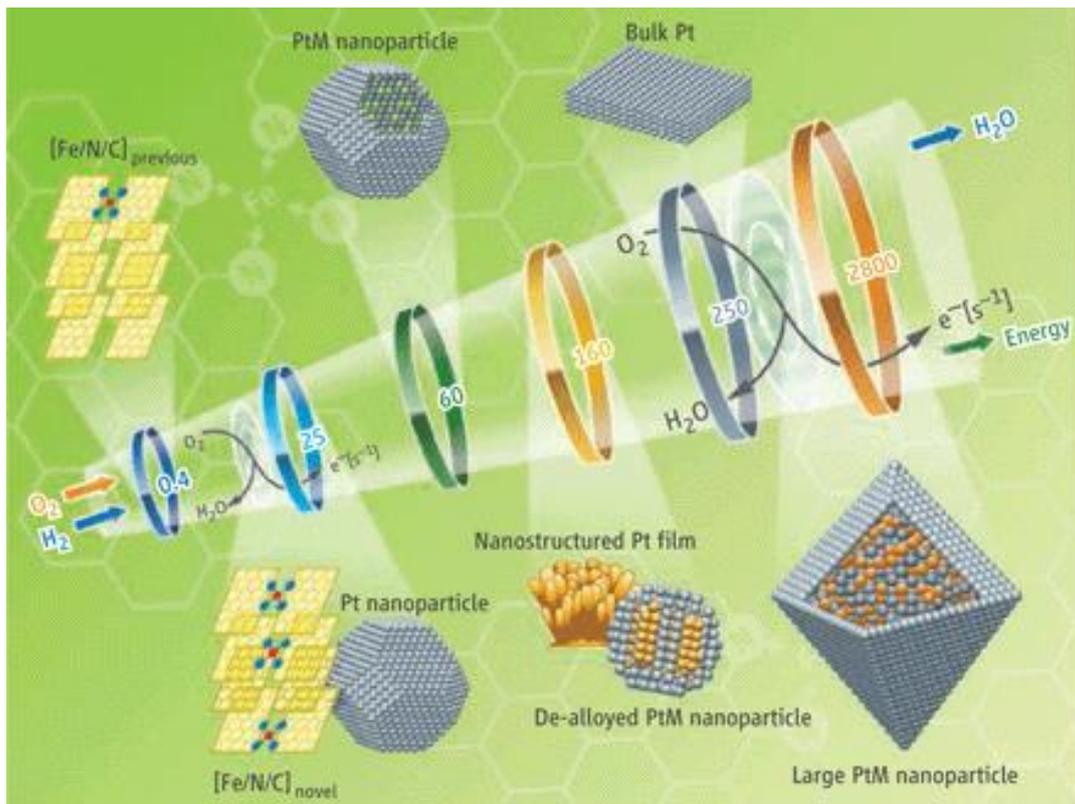


Figura 3.2: Classificazione dei catalizzatori per l'ORR a seconda del turnover frequency (Hubert A. Gasteiger *et al*, 2009 con modifiche)

Come si osserva nelle figure riportate il platino è un metallo ricorrente per i catodi delle fuel cell in quanto risulta il miglior candidato per la reazione ORR. Tuttavia, la sua ottimizzazione deriva dalla necessità di ridurne il suo utilizzo a causa del suo alto costo (la cui variazione e valore medio è definito nella *Figura 3.3*) e della sua scarsità.

Per quanto riguarda la scarsità, secondo quanto riportato da M. Garside, la variazione del numero di riserve di platino dal 2010 al 2020 non ha presentato una variazione consistente, passando rispettivamente da 66000 tonnellate a 69000 tonnellate.



Figura 3.3: Variazione del prezzo del platino dal 1992 al 2021; sulle ordinate è espresso il prezzo in \$ mentre sulle ascisse il tempo in mesi (Fonte: *Price charts - PMM (matthey.com)*)

Tuttavia, sebbene la ricerca si stia muovendo verso un utilizzo inferiore e ottimizzato del metallo, il platino su supporto carbonioso è attualmente il catalizzatore maggiormente in uso, come si osserva in *Figura 3.1*. Questa struttura, rispetto al platino senza supporto, ha già migliorato di gran lunga le prestazioni del catalizzatore grazie alla riduzione delle dimensioni delle particelle con conseguente aumento di attività superficiale. Tuttavia, sebbene sia semplice la sua produzione e quindi siano ridotti anche i costi di sintesi, diventa complessa la sua ottimizzazione in quanto si limita il design per migliorare l'attività a un singolo componente. Per potenziare le prestazioni di questi catalizzatori gli studi si sono concentrati principalmente sull'interazione tra catalizzatore e supporto.

Le difficoltà relative all'utilizzo di un solo componente ha condotto la ricerca verso lo studio di leghe di platino. Esistono diverse tipologie di leghe e, tra queste, quelle di Pt-Co sono già utilizzate nella Toyota Mirai. Il vantaggio dell'utilizzo di questi materiali deriva dal fatto che si impiega un minor quantitativo di platino, grazie alla presenza di altri materiali, mantenendo però l'attività catalitica prossima alle prestazioni del Pt/C. La migliore attività elettrocatalitica delle leghe di Pt (come PtCo, PtNi, PtFe, PtCr, PtV, PtTi, PtW, PtAl e PtAg) è stata attribuita alle distanze di legame Pt-Pt più piccole con conseguenti siti più favorevoli all'adsorbimento dissociativo dell'ossigeno. Sono stati compiuti molti studi che hanno dimostrato un'attività di questi catalizzatori in lega pari a 2-3 volte rispetto al Pt/C; è stato, inoltre, scoperto che per migliorare ancora la loro durata esistono pre e post trattamenti, i quali hanno reso i catalizzatori in lega veri e propri materiali migliori del platino che agisce singolarmente. Tra questi processi si trovano la pre e post lisciviazione, per rimuovere componenti di metallo presenti sulla superficie, e i trattamenti termici, i quali hanno conferito migliore stabilità e attività.

Sono stati recentemente compiuti molti passi avanti nello studio dei catalizzatori core-shell. Questi si differenziano dalle altre tecnologie perché sono costituiti da nanoparticelle in cui il platino si trova solo sulla superficie, mentre il cuore è costituito da un altro materiale metallico, solitamente il palladio. In *Figura 3.4* è possibile apprezzare la loro struttura.

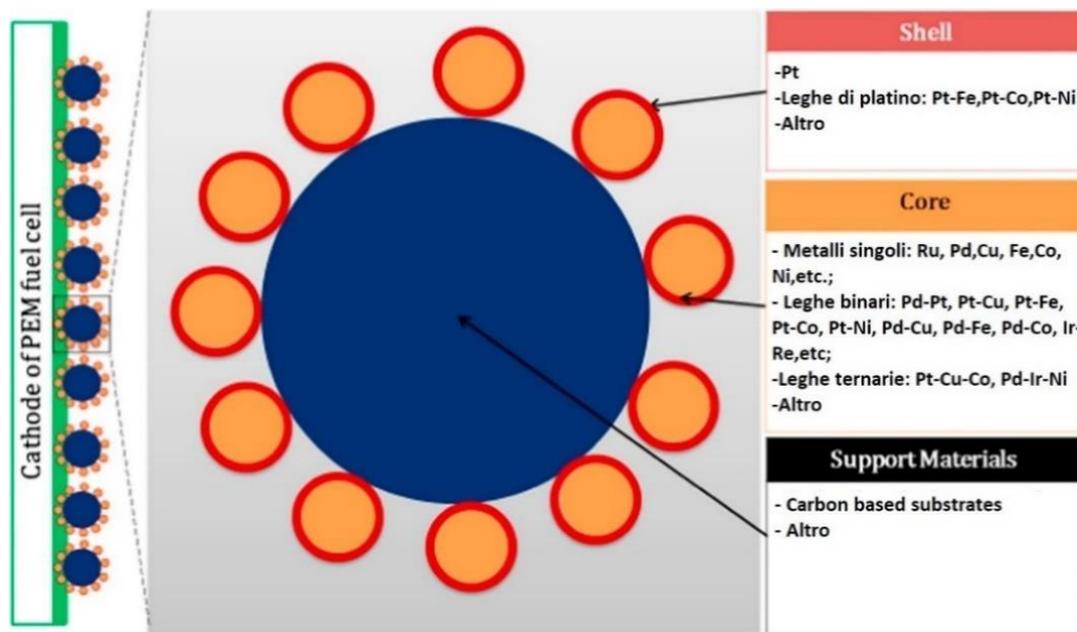


Figura 3.4: Struttura dei catalizzatori core-shell (Ruiyu Jiang et al., 2018 con modifiche).

I catalizzatori core shell consentono un utilizzo ottimale di platino in termini di attività massica e il vantaggio maggiore deriva dall'ottenimento di valori di ECSA molto elevati grazie all'ottima dispersione del platino. È, inoltre, possibile agire sulla velocità di riduzione dell'ossigeno cambiando la tipologia di metallo del bulk e questa possibilità di poter cambiare i materiali per ottenere un design più funzionale rende i core-shell delle sfide in continuo sviluppo.

Un vantaggio ulteriore che possiedono questi catalizzatori deriva dalla loro capacità di ripararsi in modo autonomo che consente loro di raggiungere elevata durabilità nei cicli di tensione. Il Dr. Adzic al BNL ha osservato che a causa della presenza di imperfezioni nel guscio, il metallo meno nobile che si trova nel nucleo tende a dissolversi durante i cicli di potenziale a cui è soggetto. Tuttavia, quando questo capita il platino tende a contrarre il reticolo non solo provocando un aumento nella sua attività catalitica ma aumentando anche il suo potenziale di dissoluzione e questo previene la dissoluzione del platino stesso durante il ciclo.

Altri catalizzatori in via di sviluppo sono i nano cristalli in cui è controllata la forma superficiale. Mentre nei core-shell l'obiettivo è quello di massimizzare la dispersione per aumentare l'attività massica, in questo caso si ottiene lo stesso risultato massimizzando l'attività superficiale. La tecnologia in questione vuole riprodurre la forma cristallina ideale ma a livello di nanoscala. Nonostante sia una buona proposta è ancora in via di sviluppo ed è necessario valutare compromessi per la sua applicabilità nelle celle a combustibile. Le due

problematiche da superare riguardano in prima analisi l'ECSA che deve raggiungere valori adeguati (circa $50 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) e mantenuti nel tempo; ma ciò mostra difficoltà a causa delle dimensioni molto piccole dei cristalli ($<10\text{nm}$) e della problematica di mantenere immutata la loro superficie. In secondo luogo, questa tipologia di catalizzatore presenta una stabilità inferiore rispetto al Pt/C commerciale in quanto si trova solo in una forma metastabile destinata a raggiungere quella stabile e sferica una volta sottoposta ai cicli di tensione. Per ora gli studi connessi a questi materiali sono al livello dell'RDE e richiedono test in cella per poterne osservare limiti e sfide da superare.

Tra i catalizzatori con il platino troviamo infine materiali che hanno presentato degli ottimi risultati nelle analisi RDE, questi sono noti come "nanoframe". Il design di questi materiali consente loro di mantenere valori di attività e stabilità al pari di superfici molto estese di platino e allo stesso tempo di possedere valori di ECSA elevati, in virtù del loro telaio molto sottile dell'ordine dei 2-3nm. La stabilità, invece, è connessa prima di tutto alla struttura cristallina uniforme che in quanto tale presenta meno difetti superficiali che, com'è stato detto poc'anzi, sono i siti di dissoluzione dei metalli. Inoltre, l'uniformità ritarda il processo connesso con la maturazione di Ostwald a cui sono soggette le nanoparticelle e secondo il quale le particelle grandi diventano via via di maggiori dimensioni mentre quelle più piccole sempre di dimensioni minori. Questo implica che i catalizzatori rimangono stabili e immutati e dunque anche attivi.

In *Figura 3.5* è possibile osservare un esempio di questa tecnologia sintetizzata da un team di ricercatori dell'Argonne National Laboratory, del Lawrence Berkeley National Laboratory e dell'università del Wisconsin. Esso è stato ottenuto dall'evoluzione strutturale dei nano cristalli bimetallici solidi di Pt-Ni che hanno sviluppato strutture porose simili a gabbie. Tutte le superfici sia interne che esterne sono composte da uno strato superficiale di platino che agisce da catalizzatore per l'ORR.

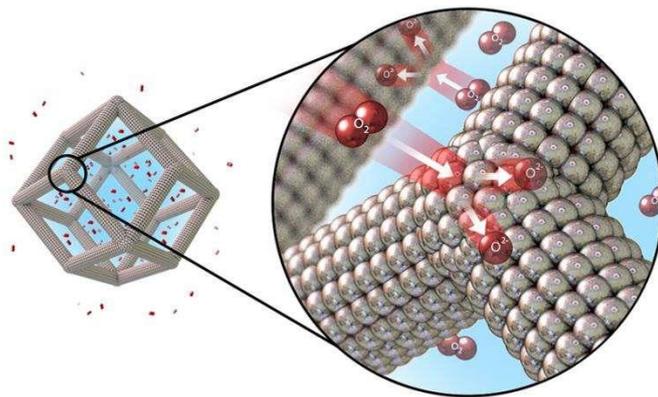


Figura 3.5: Struttura dei nanoframe catalitici di Pt-Ni per l'ORR (<https://phys.org/news/2015-04-multimetal-nanoframes-catalyst.html>, con modifiche).

I discorsi relativi ai nanoframe si limitano alle analisi RDE; per quanto riguarda, invece, le analisi in cella ci sono pochi riscontri. Tuttavia, alcuni studi hanno dimostrato la difficoltà dei catalizzatori e, in particolare, degli ionomeri di penetrare in aperture più piccole di 20 nm,

dimensione tipiche della struttura della MEA per le prove in cella. Quindi, da ciò deriva la difficoltà degli ionomeri di raggiungere grosse profondità e la conseguente problematica di diffusione dei protoni; questi impedimenti sfociano in prestazioni sfavorevoli in condizioni di alta e moderata densità di corrente. È necessario, quindi, che per le applicazioni che richiedono un'alta densità di corrente si attuino delle modifiche che consentano di superare l'ostacolo della diffusione dei protoni.

Tutti i catalizzatori analizzati finora devono essere usati in bassa quantità a causa dei loro ingenti costi; inoltre, secondo gli obiettivi posti dal Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) entro il 2020 il quantitativo che devono rispettare le celle a combustibili è al massimo di 0.125 mg/cm², di cui 0.025 mg/cm² da riservare all'anodo. Tuttavia, per competere con gli attuali motori a combustione interna sarà necessario ridurre ulteriormente questo valore. Per questo motivo è diventato importante studiare catalizzatori che siano privi di metalli preziosi, più economici ma anche molto lontani dalle prestazioni per le applicazioni nel reparto automotive. Infatti, in *Figura 3.2*, si possono osservare per questi catalizzatori, per esempio a base di ferro, valori di TOF bassi a cui corrispondono ridotte attività.

Nella *Tabella 3.1* si elencano i principali catalizzatori con metalli non preziosi con parametri cinetici a confronto anche con quelli del platino su carbonio. L'half wave potential, parametro cinetico, che verrà spiegato nei prossimi paragrafi, risulta essere di molto inferiore rispetto ai valori ottenibili con il Pt/C; discorso analogo può essere fatto sull'attività specifica misurata a 0.8 V.

	<i>Half wave potential</i>	<i>Activity @ 0.8 V</i>
	V	mA/cm ²
<i>NNM catalysts</i>		
<i>Fe-N_x/MPC</i>	0.64	-0.128
<i>Fe-N_x/rGO</i>	0.58	-0.032
<i>N_x/rGO</i>	0.27	-0.004
<i>Fe-N_x/CNN</i>	0.57	-0.053
<i>Fe-N_x/MPC_PPY</i>	0.60	-0.198
<i>Fe-N_x-C_SBA</i>	0.63	-0.240
<i>Fe-N_x-C_meso</i>	0.64	-0.303
<i>Pt/C</i>	0.85	-3.450

Tabella 3.1: Confronto dei parametri cinetici di catalizzatori non contenenti PGM.

Sebbene si sia riscontrato una maggiore reattività di questi catalizzatori in ambiente alcalino, la durata e la stabilità dei catalizzatori tende a essere ridotta. Per queste motivazioni, non si prevede attualmente un loro utilizzo in larga scala. Tuttavia, ultimamente alcuni sono stati presi in considerazione per altre applicazioni che richiedono stabilità e attività inferiori rispetto a un'auto, come ad esempio le alimentazioni portatili.

Il vantaggio principale connesso all'uso dei metalli non preziosi deriva dal fatto che risentono meno dei contaminanti e ciò consentirebbe di risparmiare sui materiali della cella e di utilizzare anche ambienti più aggressivi, non accettabili per i metalli nobili. Tuttavia, questa tecnologia richiede ancora numerosi studi e ricerche per poter passare a una fase di scale-up.

4. Tecniche e protocolli di dispersione

4.1 Gli step di produzione degli inchiostri catalitici

Gli inchiostri catalitici che vengono utilizzati per gli elettrodi delle comuni fuel cell possono essere preparati in modalità differenti che dipendono dalla scelta del rapporto tra i componenti. Generalmente essi contengono un catalizzatore, che può essere uno di quelli elencati nel paragrafo precedente, un solvente, comunemente isopropanolo, acqua e lo ionomero. Dopo aver selezionato e introdotto in una provetta i componenti, naturalmente essi non si trovano dispersi in modo omogeneo, per cui la densità non risulta la stessa in ogni punto e solitamente i solidi (ossia i catalizzatori) tendono a depositarsi sul fondo.

È necessario, dunque, miscelare i componenti così da creare un inchiostro catalitico omogeneo che si possa depositare e che possa avere uguali proprietà in ogni punto. In *Figura 4.1*, si schematizzano i passaggi che si eseguono in un processo di preparazione di inchiostri catalitici.

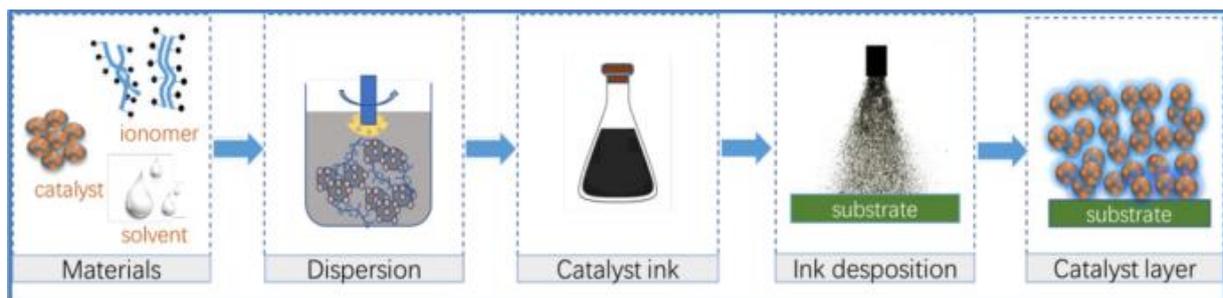


Figura 4.1. Gli step del processo di preparazione di un inchiostro catalitico (Bing Li *et al*, 2021 con modifiche).

Per la dispersione esistono diverse tecniche e tra queste si trovano:

1. L'agitazione magnetica;
2. La miscelazione con rotore-statore ad alta velocità di rotazione;
3. L'omogeneizzazione;
4. La macinazione a sfere, solitamente di zirconia che vengono aggiunte e poi rimosse in un processo discontinuo;
5. La cavitazione idrodinamica;
6. La cavitazione acustica (mediante ultrasuoni).

A seguito della dispersione, come si osserva nella *Figura 4.1*, gli inchiostri che si ottengono vengono prima depositati sulle membrane o sul GDL attraverso numerose tecniche (tra cui la spruzzatura ad ultrasuoni o elettrostatica, la stampa a getto o il rivestimento a fessura) e in seguito essiccati per produrre il CL.

Tra tutti i processi quello che maggiormente influenza le proprietà dell'inchiostro (tra cui la viscosità, le dimensioni delle particelle di catalizzatore e l'interazione ionomero/catalizzatore)

vi è proprio la dispersione. Risulta quindi molto importante stabilire gli effetti di ogni processo. Nei prossimi paragrafi si riassumono le diverse tipologie di miscelazione ad oggi disponibili e se ne mostrano vantaggi e svantaggi.

4.2 La dispersione magnetica e meccanica

La tecnica, alla base delle prime due tecnologie di dispersione citate, utilizza rispettivamente la forza magnetica e meccanica per diminuire le dimensioni delle particelle e disperderle in modo uniforme. L'efficienza alla base di questo processo è inferiore rispetto agli altri metodi, motivo per cui solitamente si accoppia alla dispersione mediante ultrasuoni, tecnica invece molto utilizzata e a cui si dedicherà uno dei paragrafi successivi.

Un'ulteriore metodologia corrisponde nell'utilizzo di omogeneizzatori, che utilizzano sollecitazioni differenti, in particolare l'applicazione di elevate pressioni localizzate, con lo stesso fine della tecnologia precedente, ossia di diminuire la dimensione degli aggregati.

In *Figura 4.2* vengono rappresentate schematicamente la tecnica di miscelazione meccanica mediante statore e rotore e la tecnica mediante omogeneizzatore.

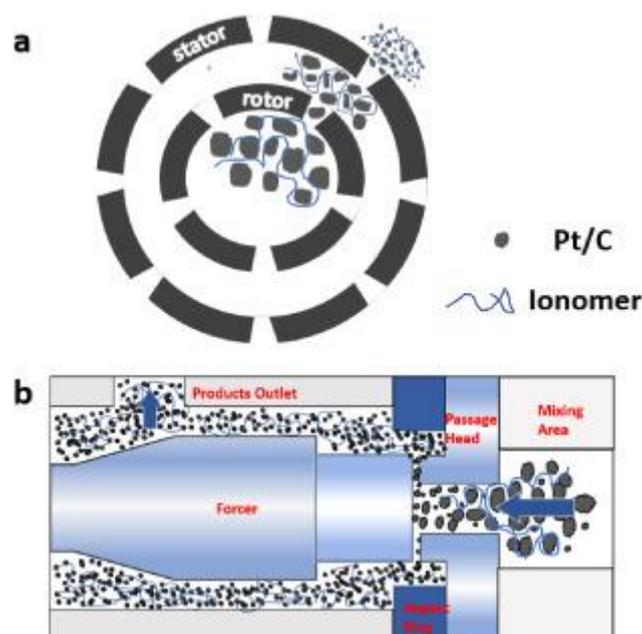


Figura 4.2 a. Un esempio di agitazione meccanica mediante rotore; b. Omogeneizzatore ad alta pressione (Bing Li *et al.*, 2021 con modifiche).

Gli studi riportati da Bing Li *et al.*, mettono a confronto proprio queste due tecniche. Essi hanno compiuto delle prove variando i loro parametri caratteristici, quindi la velocità di rotazione e la pressione rispettivamente per l'agitazione meccanica e per l'omogeneizzazione. È emerso che entrambe le tecniche sono in grado di ridurre le dimensioni degli agglomerati, incrementando così la superficie specifica dei catalizzatori.

L'evidenza di questi risultati è stata riportata dagli stessi autori in *Figura 4.3*, dove mediante un'analisi TEM è stato possibile osservare le dimensioni degli agglomerati per gli inchiostri preparati mediante le due metodologie.

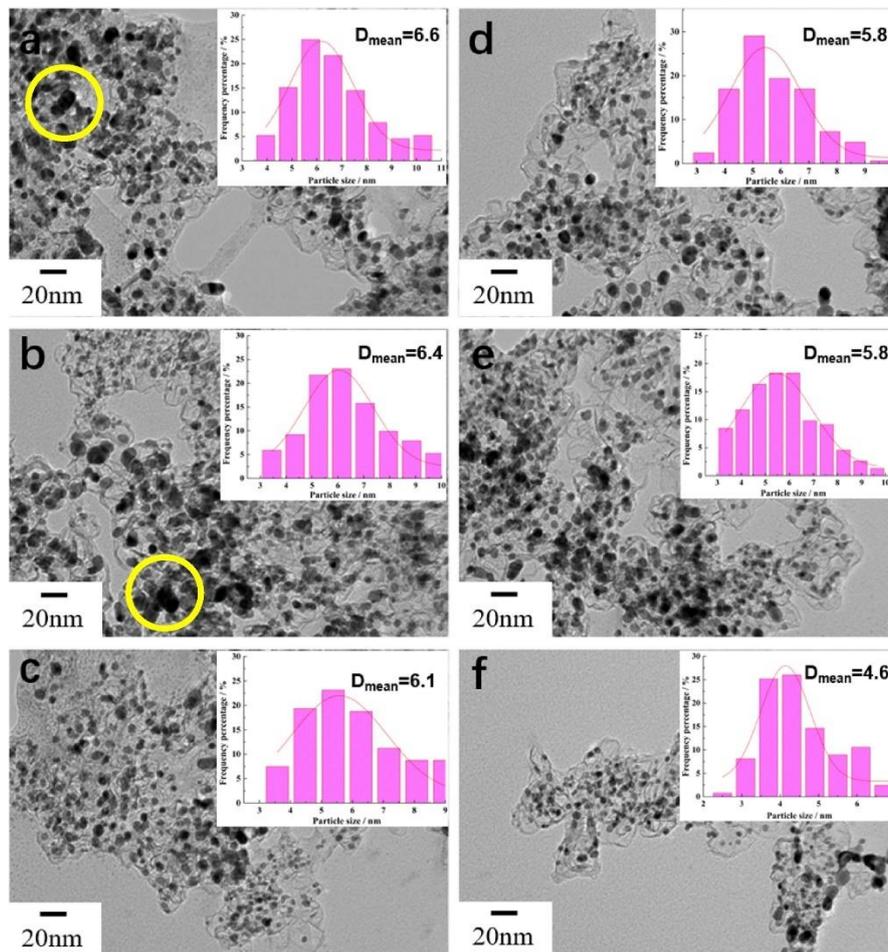


Figura 4.3. Immagini TEM che mettono a confronto (a–c) agitazione meccanica: 10,000 RPM, 13,000 RPM, 16,000 RPM (d–f) omogeneizzazione ad alta pressione: 10 MPa, 30 MPa, 50 Mpa (Bing Li *et al*, 2021 con modifiche).

Come si osserva dalla *Figura 4.3*, entrambe le tecniche consentono la riduzione delle dimensioni delle particelle laddove vi è un aumento di intensità dei parametri caratteristici. Tuttavia, il metodo che utilizza gli omogeneizzatori consente di ottenere degli agglomerati che possiedono dimensioni ancora più piccole e maggiormente disperse. Questo può essere dovuto al fatto che nell'agitazione meccanica mediante rotore si possono creare delle zone morte che non vengono interessate dallo sforzo di taglio e quindi presentano dimensioni superiori rispetto alle altre particelle.

Per quanto riguarda l'altro metodo, invece, si ha la combinazione di più effetti: infatti, il fluido passa all'interno di piccole aperture, da cui deriva un aumento della pressione a cui è soggetto; inoltre, si instaura un gradiente di velocità significativo che genera ingenti sforzi di taglio; infine, all'uscita della fessura si trova in un ambiente a bassa pressione, motivo per cui

viene rilasciato a velocità molto elevate contro l'impact ring osservabile nella *Figura 4.2*. Questi tre effetti, in contemporanea, potrebbero essere il motivo per cui mediante questa tecnica si ottengono dimensioni degli aggregati più piccole.

Sebbene la dispersione mediante omogeneizzazione sia la tecnica migliore, è necessario scegliere la giusta pressione da applicare. Perché per pressioni troppo elevate si osserva un aumento nelle dimensioni delle particelle, probabilmente dovuto a una polimerizzazione che viene favorita dalla presenza di nuovi vettori che possono legarsi e dall'aumento della temperatura conseguente all'aumento di pressione. Inoltre, un utilizzo di pressioni troppo elevate potrebbe diminuire la presenza di pori e aumentare la resistenza al trasporto di massa, in particolare di acqua. Per questi motivi, queste tecniche sono ancora oggetto di studio, ma in minor misura rispetto ad altre tecniche a causa della minor efficienza del processo.

Un'altra tecnica che utilizza l'interazione meccanica tra i componenti con il fine di uniformare e di diminuire la dimensione degli agglomerati è la macinazione a sfere. Essa prevede la dispersione dell'inchiostro per mezzo della collisione, dell'attrito e della spremitura che si verifica tra lo strumento e l'inchiostro stesso.

Questo metodo è comunemente molto usato in laboratorio per la miscelazione e la macinazione delle materie prime. Tuttavia, è un processo molto complicato perché è influenzato da diversi parametri, tra i quali la dimensione sfera, il suo riempimento in termini di dimensioni e carico, la quantità di polveri da caricare e la velocità di rotazione. In *Figura 4.4* viene rappresentato schematicamente un processo di macinazione a sfere e, in particolare, applicato a polveri di allumina mediante sfere di zirconia, processo studiato da Hyunho Shin *et al.*

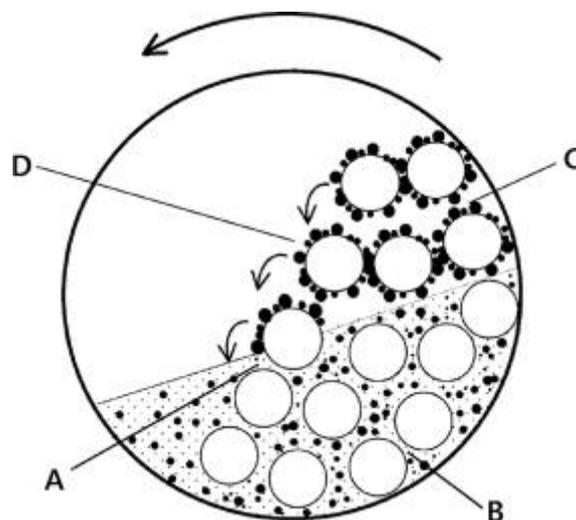


Figura.4.4: Schema della macinazione a sfere (Hyunho Shin,2013 con modifiche)

Sebbene esista poco materiale riguardante le ottimizzazioni dei parametri sopra citati, nello studio di Hyunho Shin *et al* si è osservato che per ogni valore di rotazione esiste un

particolare valore di dimensione della sfera necessario per ottenere un determinato risultato di distribuzione delle dimensioni delle particelle.

Tuttavia, nonostante sia una tecnica economica ed efficiente, lo sfregamento genera un'usura del materiale delle sfere, il quale viene dissipato contaminando il campione. Motivazione che rende questa tecnica meno utilizzata per applicazioni che richiedono un'elevata purezza del prodotto finale.

4.3 La dispersione mediante cavitazione

Cavitazione idrodinamica

La cavitazione idrodinamica è un fenomeno causato dal fatto che quando il fluido passa attraverso delle geometrie ristrette (per esempio: una valvola di strozzatura), la portata aumenta con conseguente riduzione della pressione statica. Quando quest'ultima si trova al di sotto della tensione di vapore saturo locale, si iniziano a formare le bolle causate dalla cavitazione che lentamente crescono quando la pressione interna risulta maggiore della tensione superficiale. Non appena si raggiunge una condizione di stabilità in termini di pressione, le bolle implodono rilasciando getti di liquido responsabili della dispersione.

In *Figura 4.5* si riportano i passaggi schematici che si verificano durante il processo.

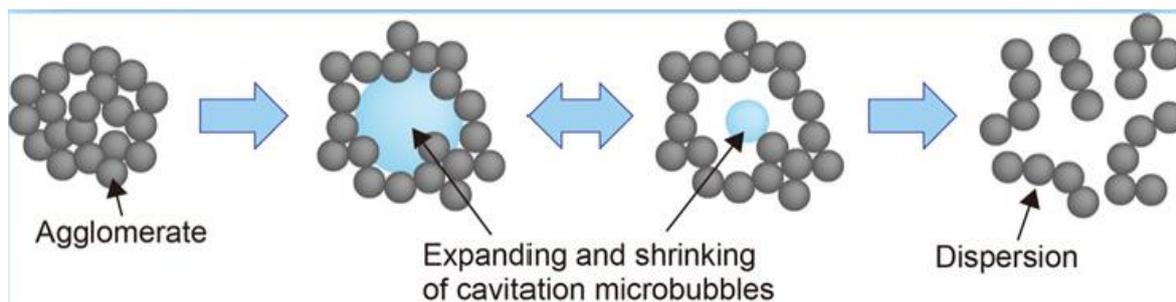


Figura 4.5: Step della cavitazione idrodinamica (Hidenori Kuroki et al,2019 con modifiche).

Sebbene nella cavitazione idrodinamica, l'intensità del getto che si origina sia inferiore rispetto alla cavitazione ultrasonica, tuttavia, l'ottimizzazione di questo parametro è relativamente semplice e richiede per esempio l'introduzione di pompe e valvole di controllo che monitorino il flusso.

I primi ad applicare questo metodo nella dispersione degli inchiostri catalitici sono stati Hidenori Kuroki *et al.* Essi hanno scoperto che questa tecnologia si comporta in modo molto simile alla dispersione mediante l'utilizzo di sfere di zirconia, risolvendo la problematica della contaminazione da cui quel metodo era affetto. Nelle analisi compiute sui campioni si sono ottenute dimensioni degli agglomerati e distribuzione delle dimensioni delle particelle molto simili al metodo delle sfere, con la creazione di strati di catalizzatori più lisci e uniformi se messi a confronto con i film ottenuti mediante ultrasonificazione che, invece, presentavano crepe e zone disuniformi.

Questo implica che il metodo è efficace per la dispersione ed è in grado di produrre inchiostri in modo continuo, ulteriore vantaggio rispetto al metodo con le sfere che invece è un processo discontinuo.

Secondo quanto dicono Pollet *et al.* nei loro studi, per raggiungere effetti fisici adeguati (tra i quali la miscelazione, la dispersione e l'omogeneizzazione), la cavitazione idrodinamica risulta il processo di distribuzione migliore.

Nonostante ciò, anche attraverso la cavitazione acustica si è in grado di ottenere risultati fisici adeguati e, inoltre, tramite questa tecnica si ottengono risultati migliori anche in termini di effetti chimici.

Cavitazione ultrasonica

Nei comuni laboratori il metodo più usato è la cavitazione acustica, grazie all'uso delle sonde e delle vasche a ultrasuoni (osservabili in *Figura 4.6*), queste ultime solitamente presenti perché impiegate anche per la pulizia dei comuni strumenti di laboratorio.

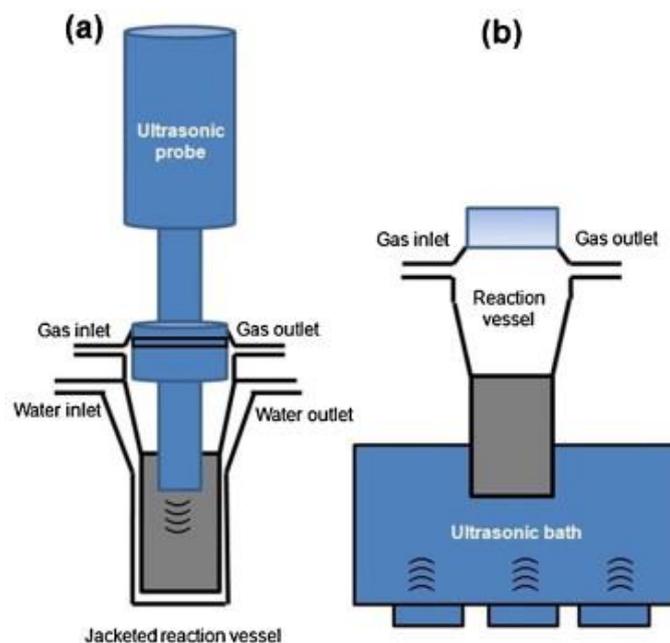


Figura 4.6: a) Sonda a ultrasuoni; b) Vasca a ultrasuoni. (Pollet et al,2014 con modifiche).

La cavitazione ultrasonica si basa sul principio secondo cui l'inchiostro viene miscelato grazie alla vibrazione generata dalle onde ultrasoniche; queste ultime sono anche la causa della formazione di un gran numero di bolle, le quali crescono fino a che non risultano in condizioni di instabilità ed implodono generando un flusso di liquido ad alta velocità e intensità responsabile del mixing e della riduzione delle dimensioni degli agglomerati. Si può schematizzare il processo come in *Figura 4.7*.

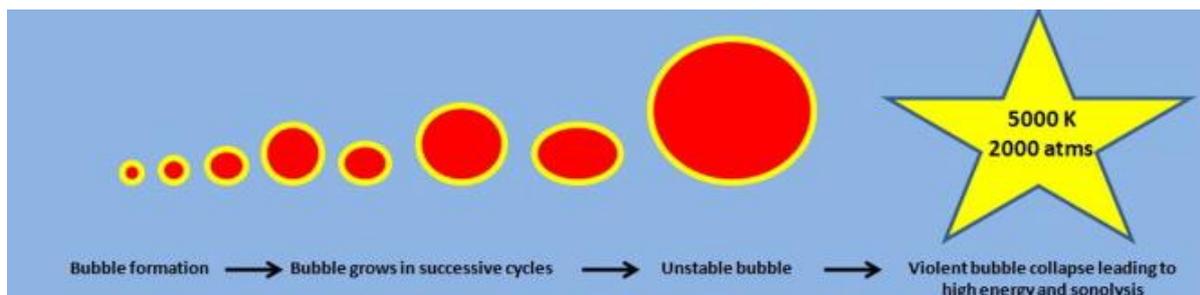
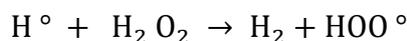
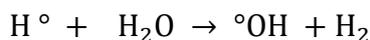


Figura 4.7: Processo alla base del mixing mediante onde ultrasuonche (Pollet e Goh, 2014 con modifiche).

Durante l'implosione vengono rilasciati ingenti quantità di energia che provocano un innalzamento di pressione e temperatura; queste creano le condizioni ottimali per la sonolisi dell'acqua. Secondo questo fenomeno si ha la pirolisi del vapore acqueo con formazione di radicali idrogeno (H^\bullet) e idrossilici (OH^\bullet), idroperossilici ($\bullet OOH$) e perossido di idrogeno (H_2O_2), ozono (O_3) e atomi di O attraverso reazioni chimiche endotermiche.

Le reazioni che avvengono sono le seguenti:



A causa degli effetti conseguenti all'utilizzo della dispersione mediante ultrasuoni, questa tecnica è utilizzata per la riduzione delle dimensioni degli agglomerati e per la creazione di una soluzione omogenea, motivi per cui si studia per la produzione di inchiostri catalitici. Lo studio di Pollet e Goh ha, inoltre, dimostrato che questo metodo risulta migliore rispetto alla miscelazione meccanica, che portava a valori di ECSA minori; tuttavia, questo vale solo se si selezionano i giusti parametri per la miscelazione ultrasonica.

Pollet *et al.* hanno evidenziato che quasi il 90% dei materiali trovati in letteratura, disperdeva gli inchiostri mediante ultrasuoni (attraverso le sonde o le vasche per la pulizia). Purtroppo, in molti di questi studi non vengono menzionate caratteristiche molto importanti, come: tipologia di strumento usato, la frequenza, la potenza, l'intensità e il tempo di ultrasonificazione a cui erano soggetti i campioni. Inoltre, in molti di questi non veniva citato neanche se veniva effettuato un controllo di temperatura che, come si è detto poc'anzi, varia di molto a causa della cavitazione delle bolle.

L'assenza di questi dati non ha permesso di effettuare un vero e proprio confronto con i risultati che sono già stati riportati in letteratura. Quello che è, però, emerso è che la variazione dei parametri principali, che influenzano il processo di sonificazione, può generare delle variazioni significative sulle proprietà degli inchiostri catalitici.

Si riportano nella *Tabella 4.1* quali sono stati gli studi e i risultati condotti per capire e valutare quali siano i valori ottimali per l'utilizzo di questa tecnologia.

Autori	Tipologia di inchiostro	Tipologia di strumenti; tempi di miscelazione e controllo della temperatura	Potenza e frequenza	Risultati ottenuti
Takahashi e Kocha, 2014	Catalizzatori con Nafion, IPA e acqua ultrapura	Vasca a ultrasuoni; diversi tempi a confronto; nessun controllo di temperatura.	Non citate	<ol style="list-style-type: none"> 1) Tempi <5 min risultati irriproducibili; 2) Tempi tra 10-15 min sono risultati sufficienti; 3) Per tempi compresi tra 15 min e 3 ore nessuna perdita di catalizzatore.
Pollet e Goh, 2014	Catalizzatori con Nafion, IPA e acqua ultrapura	Vasca e sonda a ultrasuoni; tempi: fino a due ore; nessun controllo di temperatura.	Fino a 12 W; 20-40 Hz.	<ol style="list-style-type: none"> 1) Per tempi prolungati si verificavano fenomeni di sonolisi ed erosione a causa della cavitazione acustica; 2) Particelle di Pt staccate dal supporto, con conseguente diminuzione di ECSA; 3) Dissoluzione parziale o completa di Pt; 4) Maturazione di Ostwald e forze di Van der Waals hanno contribuito rispettivamente alla crescita e agglomerazione di particelle.
Shinozaki et al.	Catalizzatori con Nafion, IPA e acqua ultrapura	Vasca a ultrasuoni e sonda; Tempi: fino a 20 minuti; Controllo della temperatura tramite utilizzo di acqua ghiacciata	Vasca: 42 Hz; 100 W Sonda: 20 Hz; 600 W	<ol style="list-style-type: none"> 1) In assenza di controllo di temperatura, il suo aumento provoca una diminuzione di ECSA del 30%; 2) Nelle prove con ghiaccio, aumentando la potenza si ha comunque una perdita in prestazioni.

Wang et al.	Non menzionato	Combinazione di una sonda e una vasca a ultrasuoni; Tempi non menzionati	Vasca: 100W Sonda: 250 W Frequenze non menzionate	<ol style="list-style-type: none"> 1) La combinazione è risultata efficace mostrando rottura degli agglomerati e producendo valori ottimali di attività; 2) Per tempi prolungati si è verificato il distacco del Pt dal supporto.
Bapat et al.	Catalizzatori con Nafion, IPA e acqua ultrapura	Combinazione di agitatore magnetico e vasca o sonda a ultrasuoni; tempi non menzionati; temperatura non menzionato	Vasca: 30W, 50/60 Hz. Sonda: non menzionati. Agitatore magnetico: 50W; 50-60 Hz	<ol style="list-style-type: none"> 1) Dalla combinazione tra i due metodi si è ottenuto un inchiostro altamente stabile.

Tabella 4.1: Studi effettuati per l’ottimizzazione del processo di dispersione mediante ultrasuoni (dati ottenuti da Pollet *et al.*, 2021).

Dagli studi mostrati in *Tabella 4.1* si sono evidenziate diverse problematiche. Tuttavia, quella ricorrente si riferisce al tempo prolungato di ultrasonificazione. In *Figura 4.8* vengono schematizzati i principali effetti che ne derivano.

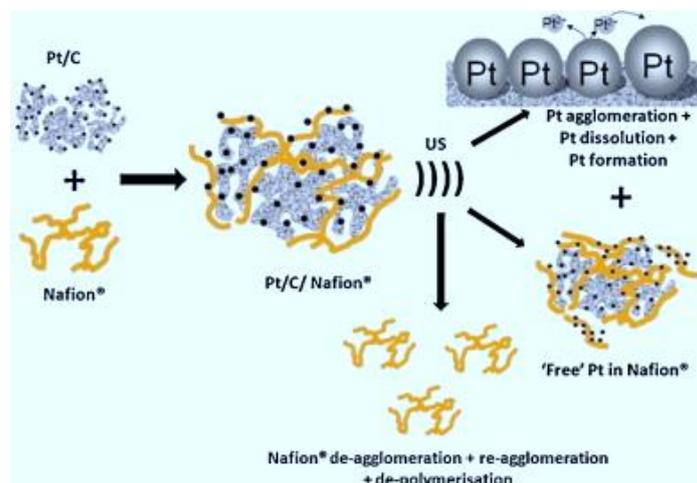


Figura 4.8: Effetti dovuti alla cavitazione ultrasonica per tempi prolungati (Pollet *et al.*, 2014 con modifiche).

Secondo quanto riportato nella *Figura 4.8*, un primo effetto che può conseguire dalla ultrasonificazione, prolungata o ad alta intensità di potenza, è l’espulsione del platino dal

supporto e la sua incorporazione nel Nafion. Questo effetto è indesiderato in quanto provoca un isolamento elettrico del catalizzatore, il quale non è più responsabile del trasporto di elettroni. Secondo Pollet *et al*, il distacco sarebbe dovuto all'erosione del supporto (su cui il catalizzatore è posto) causato dai getti di liquido generati dall'implosione delle bolle prodotte dalla cavitazione.

Inoltre, si è osservato che la cavitazione ultrasonica può modificare la cristallinità delle nanoparticelle del catalizzatore in soluzione acquose, in particolare, provocandone una dissoluzione sonochimica parziale o completa. Queste specie in soluzione possono dare vita al processo di maturazione di Ostwald (già citato in precedenza) il cui effetto è la formazione di particelle di platino più grandi, considerando tempi di trattamento ad ultrasuoni elevati.

Inoltre, si può verificare un indebolimento dei legami che intercorrono tra catalizzatore e supporto che può conseguire in agglomerazione di particelle di platino sul supporto stesso.

Per questi motivi l'utilizzo della procedura ultrasonica, sebbene risulti economica ed efficiente, deve essere utilizzata con cautela; in particolare si raccomanda di:

1. Prestare attenzione ai parametri che influenzano il trattamento a ultrasuoni: frequenza potenza e durata della dispersione;
2. Monitorare la temperatura, laddove possibile introducendo i campioni in bagni termostatici o criostatici;
3. Riportare i parametri più importanti per ogni prova;
4. Evitare lunghe esposizioni agli ultrasuoni.

5. Analisi sperimentale

Il lavoro che verrà esposto nei prossimi paragrafi è stato suddiviso in più fasi.

Innanzitutto, si è deciso di operare inizialmente con tre tipologie diverse di catalizzatori: Pt/C 10% fornito da BASF, Pt/C 20% e Pt₃Co/C 30% forniti entrambi da Sigma-Aldrich. Questi sono stati dissolti in una soluzione contenente isopropanolo, acqua milli-Q e Nafion perfluorinated resin solution al 5%.

Ogni tipologia di catalizzatore è stata sottoposta inizialmente alla dispersione mediante vasca a ultrasuoni, in prima analisi in assenza di una fonte che potesse controllare l'aumento di temperatura conseguente all'utilizzo di questa tecnica; si sono utilizzati tempi di trattamento differenti in modo da valutare quale fosse il più consono per avere un'adeguata dispersione.

In un secondo momento si è deciso di effettuare le stesse procedure utilizzando il ghiaccio come fonte di raffreddamento per compensare eventuali aumenti di temperatura, dovuti all'utilizzo degli ultrasuoni. Le cariche di ghiaccio sono state introdotte nella soluzione in cui venivano immersi i provini per garantire la diffusione delle onde ultrasoniche: quindi all'interno della vasca stessa nel caso dell'utilizzo di una vasca a ultrasuoni o all'interno di recipienti contenenti acqua nel caso delle sonde, utilizzate in un secondo momento.

In seguito, sono state compiute delle analisi elettrochimiche mediante il Rotating-disk electrode (RDE) e il potenziostato (PalmSense8). Da questo è stato possibile valutare quale delle tecniche portasse a dei valori superiori di superficie specifica attiva (ECSA) effettuando anche un confronto tra assenza e presenza di termostatazione.

A questo punto si è deciso di confrontare la dispersione mediante le sonde e la vasca a ultrasuoni, utilizzando il ghiaccio in ognuna di esse e considerando un tempo operativo uguale per ciascuna tecnica. Per stabilire quale risultasse la migliore, si è effettuata innanzitutto una prima analisi visiva per constatare l'effettiva dispersione completa del catalizzatore; in seguito, si sono confrontati i valori riferiti alle attività massiche e specifiche nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) a parità di tipologia di catalizzatore e al variare del metodo di dispersione. Questi dati sono stati ottenuti mediante polarizzazioni lineari in presenza di aria.

La tecnica preferita è stata dunque applicata ad altre formulazioni di inchiostri, in particolare contenenti i seguenti catalizzatori: PtBi/C e PdCuPt. Questi sono stati precedentemente sintetizzati presso il Politecnico di Torino.

Infine, per ulteriore confronto, si sono utilizzati ionomeri a catena corta, variando il rapporto ionomer/carbon per valutare non solo un confronto con gli ionomeri a catena lunga impiegati per le altre prove ma anche per valutare eventuali proprietà al variare della quantità di ionomero inserita.

5.1 Strumentazione utilizzata

Per la preparazione dell'inchiostro sono state utilizzate una bilancia di precisione (marca modello) per la misura dei mg di catalizzatore e delle micropipette Pipetman p1000, p200 e

p100 a seconda della portata da prelevare di Nafion, isopropanolo e acqua (vedi rispettivamente in Figura 5.1).



Figura 2.1: A sinistra si trovano le Micro-pipette p1000, p200, p100 (da <https://www.recycledgoods.com/gilson-p1000-p200-p20-pipetman-lot-of-3/>) mentre a destra si trova la bilancia (<https://it.vwr.com/store/product/21643094/bilance-semi-micro-con-ionizzatore-serie-sm-e-smg>)

Per la dispersione invece si è optato per tre diversi strumenti:

1. Vasca a ultrasuoni fornita da Sonica che presenta i parametri caratteristici sintetizzati in *Tabella 5.1* e visibile in *Figura 5.2*.

Power			Frequency
Average input power	Peak ultrasonic power	Power during heating	
130 W	260 W	305 W	40 kHz

Tabella 5.1: Parametri caratteristici della vasca a ultrasuoni (fonte: <http://www.soltec.it/d1/en/ultrasoniccleaner/18>)



Figura 5.2: Vasca a ultrasuoni Sonica (fonte: <http://www.soltec.it/d1/en/ultrasoniccleaner/18>)

2. Sonda a ultrasuoni fornita da Sonics & Materials inc. (modello VCX130PB) che presenta una potenza massima di 130W, una frequenza di 20kHz e un diametro del tip di 6 mm; viene rappresentata in *Figura 5.3*.



Figura 5.3: Sonda a ultrasuoni VCX130PB (<https://www.sonics.com/liquid-processing/products/vibra-cell-processors/vcx-130/>)

3. Sonda a ultrasuoni fornita da Sonics & Materials inc. (modello VCX750) che presenta una potenza massima di 750W, una frequenza di 20kHz e un diametro del tip di 13 mm; viene rappresentata in *Figura 5.4*.



Figura 5.4: Sonda a ultrasuoni VCX750 (<https://www.sonics.com/liquid-processing/products/vibra-cell-processors/vcx-500-vcx-750/>).

Infine, per quanto riguarda le analisi elettrochimiche si è utilizzato un Rotating Ring Disk Electrode (vedi *Figura 5.5*), dove è stato depositato l'inchiostro catalitico e inserito in una soluzione di acido perclorico 0.1M, ottenuta utilizzando acqua distillata e Acido perclorico al 70%.

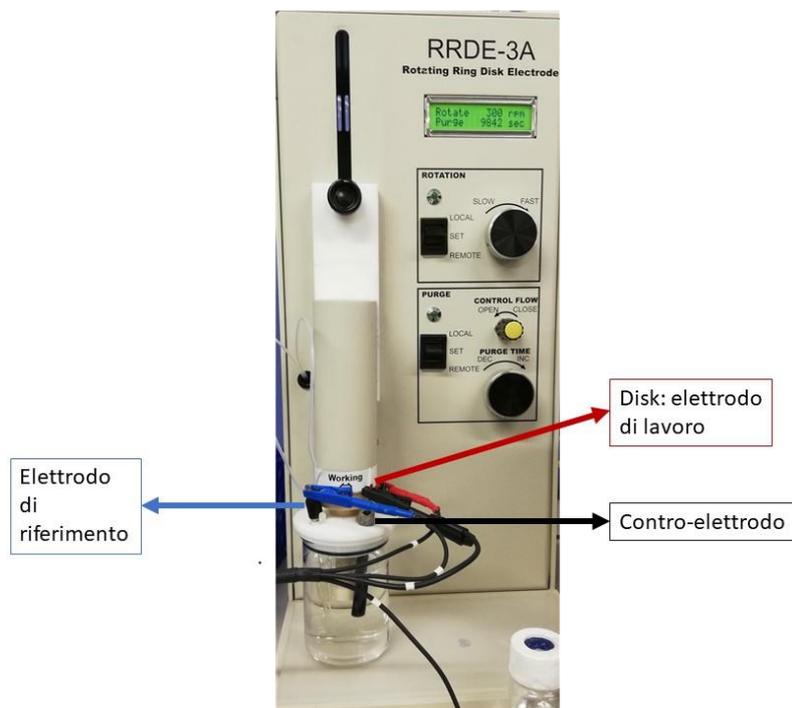


Figura 5.5: Apparato strumentale per le misure elettrochimiche, i cavi sono a loro volta collegati con lo strumento PalmSense8.

All'interno della soluzione sono stati inseriti due elettrodi, uno di riferimento e un contro elettrodo ai quali è stato connesso lo strumento PalmSense8. Quest'ultimo presenta diverse funzionalità, tuttavia, in questo studio è stato utilizzato come potenziostato e i dati ottenuti sono stati trasferiti sul pc mediante il software PStrace.

L'elettrodo di riferimento (*Figura 5.6*) utilizzato per le prove è ad argento saturo in cloruro di sodio 3M; il suo potenziale, ricavato dalle specifiche dei produttori, verrà utilizzato per la correzione del potenziale variato durante le analisi. Mentre il contro elettrodo è costituito da grafite.

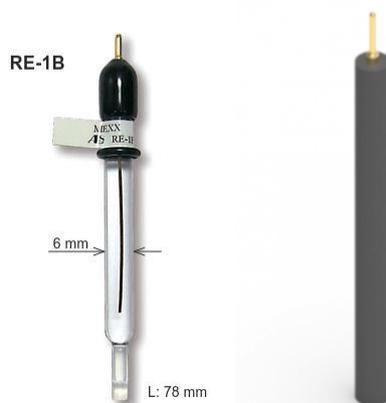


Figura 5.6: A sinistra: elettrodo di riferimento ($E_0=195$ mV vs RHE (25 °C)) (<https://www.als-japan.com/1388.html>). A destra: contro elettrodo di grafite (<https://www.fuelcellstore.com/graphite-rod-electrode>).

Infine, si sono utilizzati un piaccmetro per la valutazione del pH della soluzione e la strumentazione di base di laboratorio per la preparazione delle soluzioni di acido.

5.2 Formulazione di inchiostri catalitici

Gli inchiostri catalitici sono stati sintetizzati in quantità volumetriche differenti a seconda della tecnica di dispersione successivamente da impiegare; questo perché le sonde presentano un livello minimo di volume da utilizzare per avere un'adeguata dispersione.

Si è mantenuto costante e pari a 10 il rapporto tra la quantità di catalizzatore (in mg) e il volume della soluzione (in ml). In questo modo, immaginando una corretta dispersione dei componenti, la densità di tutti gli inchiostri di tutte le prove risultava essere la stessa. Inoltre, anche il rapporto tra la quantità ionomer/carbon, parametro molto importante per le prove in questione, risultava uguale per tutte le analisi e pari a 0.11 mg/mg circa.

Per la vasca e la sonda (VCX130PB) ad ultrasuoni si è deciso di impiegare 10 mg di catalizzatore dispersi in 1 ml di soluzione in cui il rapporto isopropanolo: Nafion: Acqua milli Q era 36.7:1.65:1. Per la sonda con il tipo di dimensioni maggiori si è optato per volumi più grandi e pari a 5 o 10 ml a seconda della disponibilità del catalizzatore (che doveva essere rispettivamente di 50 o 100 mg); la soluzione presentava, invece, lo stesso rapporto tra i componenti.

Alcune differenze nella metodologia sono state apportate laddove sono stati utilizzati gli ionomeri a catena corta. Infatti, per questi si è deciso di attuare delle modifiche al rapporto ionomero/carbonio passando da un valore del 10% circa (a cui si arrivava utilizzando le specifiche adottate per tutte le altre prove) a un valore del 33%; quest'ultimo è stato ottenuto variando il contenuto di ionomero e mantenendo il rapporto tra isopropanolo e acqua pari a 36.7:1.65.

Infine, 3 μ L rispettivamente degli inchiostri ottenuti si sono successivamente depositati sul RDE, dove è avvenuta l'asciugatura in aria utilizzando una velocità di rotazione di 300rpm.

5.3 Metodologia di dispersione

Come esposto nell'introduzione del *Capitolo 5*, la dispersione dell'inchiostro in questo lavoro è avvenuta mediante l'utilizzo di ultrasuoni. L'obiettivo è, infatti, quello di ottimizzare alcuni dei parametri che influenzano gli ultrasuoni e, in particolare, il tempo di dispersione.

Il primo strumento utilizzato è stata la vasca a ultrasuoni, presente nei comuni laboratori in quanto la cavitazione ultrasonica viene utilizzata anche come mezzo per la pulizia della strumentazione. Secondo quanto esposto nel *Paragrafo 4*, le onde sonore sono emesse dalla base e si diffondono grazie al mezzo presente all'interno della vasca stessa (in questo lavoro acqua distillata). Tuttavia, essendo che esistono delle posizioni specifiche da cui vengono emesse è stato importante garantire che tutte le prove venissero compiute ponendo il campione sempre nello stesso modo. Inoltre, si è deciso di effettuare le prove prima in assenza di ghiaccio all'interno della vasca. La modalità che è stata utilizzata viene rappresentata nella Figura 5.7.

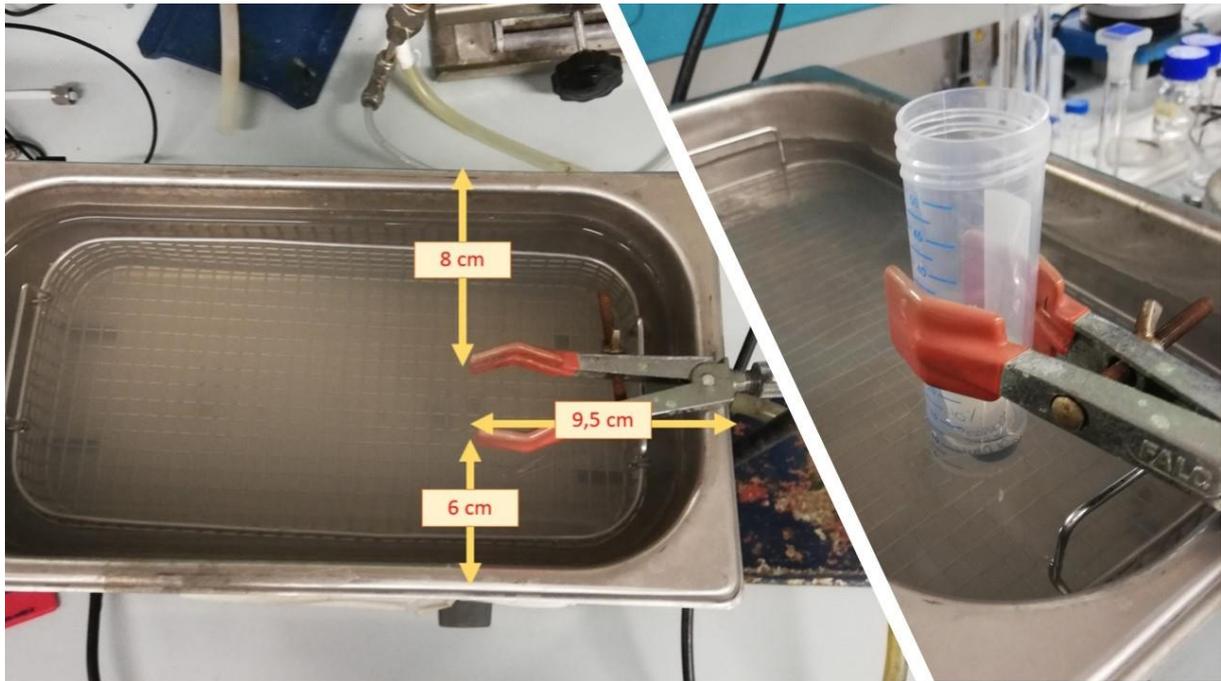


Figura 5.7: Posizionamento dei campioni per la dispersione mediante vasca a ultrasuoni.

Inoltre, è importante stabilire un adeguato livello di acqua all'interno della vasca, che si è mantenuto a circa 5.5 cm dal fondo.

In questa prima parte di analisi, si è deciso di utilizzare le diverse tipologie di inchiostro, sottoponendo ognuna di esse a tempi di dispersione differenti; si espongono di seguito le scelte dei tempi e i risultati ottenuti:

1. Il Pt/C 10% è stato sottoposto a tre differenti tempi e pari rispettivamente a 20, 30 e 35 min; ognuna delle prove ha portato a inchiostri omogenei, che durante la deposizione sull'RDE hanno creato dei film sottili uniformi.
2. Per il Pt/C 20%, invece, dopo un tempo di 20 minuti non si è ottenuto un inchiostro uniforme, motivo per cui è stato necessario porlo nuovamente nella vasca per altri 5 minuti; si è deciso di effettuare un'ulteriore dispersione a un tempo maggiore per valutare gli effetti di tempi più prolungati. Nel complesso il campione è risultato omogeneo per tempi pari a 25 e 30 minuti.
3. Il Pt₃Co/C 30% ha mostrato maggiore difficoltà a disperdersi nella soluzione. Infatti, fino a tempi pari a 25 minuti l'inchiostro risultava disuniforme; a 30 minuti il catalizzatore iniziava a essere disperso, sebbene non ancora completamente; a 35 minuti si è ottenuto un inchiostro omogeneo. L'inchiostro rappresentativo del tempo di 30 minuti è stato comunque testato ed eventuali discordanze sui risultati potrebbero essere dovute al fatto che non aveva una densità completamente uniforme.
4. Inoltre, per valutare gli effetti conseguenti all'esposizione dei campioni a tempi prolungati si è deciso di sottoporli a 50 minuti di trattamento. In *Figura 5.8* si mostra il risultato ottenuto e si nota che le polveri si sono depositate sul fondo, a dimostrazione del fatto che tempi prolungati non sono favorevoli per la dispersione.

Nella *Tabella 5.2* vengono riassunti tempi e risultati che si sono raggiunti a seguito delle dispersioni.

<i>Tipologia di catalizzatori</i>	<i>Tempi (minuti)</i>				
	20	25	30	35	50
<i>Pt/C 10%</i>	✓	●	✓	✓	✗
<i>Pt/C 20%</i>	✗	✓	✓	●	✗
<i>Pt₃Co/C 30%</i>	✗	✗	✗	✓	●

✓ = buona dispersione	✗ = cattiva dispersione	● = non analizzato
-----------------------	-------------------------	--------------------

Tabella 5.2: Tempi di dispersione e dispersioni ottenute.

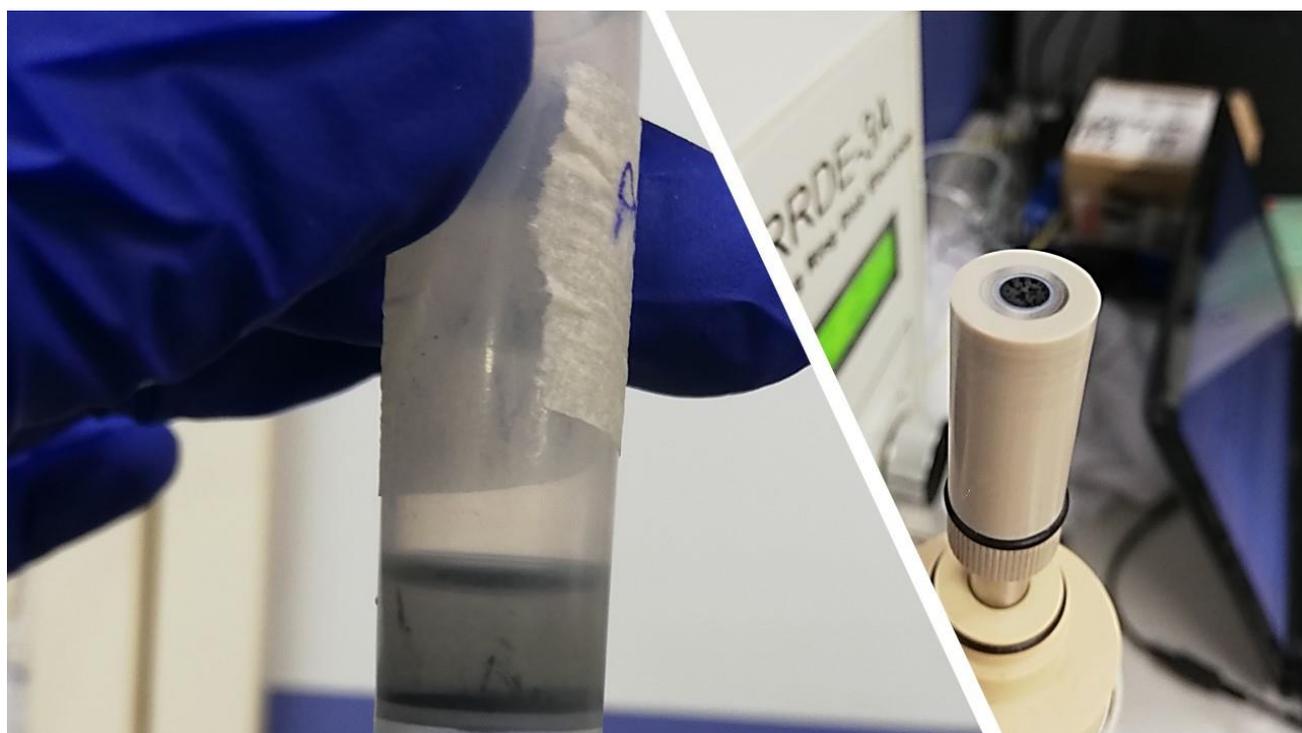


Figura 5.8: Inchiostro ottenuto dopo 50 minuti di dispersione mediante vasca a ultrasuoni.

Per i campioni mostrati in *Figura 5.8* si sono ulteriormente misurate le temperature di inizio e fine prova all'interno della vasca, i risultati vengono rappresentati nella *Tabella 5.3*.

Catalizzatore **Temperatura vasca (°C)**

	T_{inizio}	T_{fine}
Pt/C 10%	24	50
Pt/C 20%	40	53

Tabella 5.3: Temperature iniziali e finali a seguito di tempi di dispersioni pari a 50 min.

Dai dati è emerso che si sono raggiunte temperature elevate nella vasca e si è stimato un conseguente aumento della temperatura anche all'interno del provino, che potrebbe essere responsabile di una non adeguata dispersione. Infatti, tenendo in considerazione tale aumento, si è deciso di introdurre all'interno dell'acqua contenuta nella vasca, due cariche di ghiaccio mantenendo la posizione del campione pari alle prove precedenti (*Figura 5.9*).



Figura 5.9: Dispersione mediante vasca a ultrasuoni in presenza di ghiaccio.

Tramite questa metodologia già dopo 20-25 minuti si sono creati per ogni catalizzatore inchiostri ben dispersi. In questi casi l'aumento di temperatura è risultato essere contenuto e si riportano i valori nella *Tabella 5.4*, immaginando di avere dei provini con una temperatura iniziale pari a quella ambiente.

Catalizzatore **Temperatura vasca (°C)** **Temperatura interna dei provini (°C)**

	T_{inizio}	T_{fine}	T_{fine}
Pt/C 10%	18	29	35
Pt/C 20%	26	29	35
Pt₃Co/C 30%	29	29	34

Tabella 5.4: Temperature iniziali e finali a seguito dispersione in presenza di ghiaccio.

Per ciascun inchiostro ottenuto a tempi diversi e mediante l'utilizzo o no di ghiaccio sono state condotte analisi elettrochimiche mediante l'RDE e il potenziostato; in particolare, per queste prime prove si è valutato il parametro elettrochimico ECSA, rappresentativo dell'area di catalizzatore attiva e i cui risultati si riporteranno nel capitolo successivo per avere un confronto preliminare delle due metodologie finora esposte.

Inoltre, per gli inchiostri ottenuti mediante vasca a ultrasuoni in presenza di ghiaccio, si sono anche valutati i valori di attività massica e specifica nei confronti dell'ORR, per poter successivamente confrontare questa metodologia con le due che verranno esposte nei seguenti paragrafi.

Sonde a ultrasuoni

Per questa tipologia di dispersione si sono utilizzate due sonde diverse rispettivamente di 135W e 750W, descritte nei paragrafi precedenti. Per entrambe si sono adottate le stesse caratteristiche del processo di dispersione: 20 minuti, una carica di ghiaccio posta nella soluzione che circonda i campioni e ampiezza del 55%.

Le sonde sono state immerse direttamente negli inchiostri e per questo motivo sono state precedentemente pulite mediante l'utilizzo di acqua distillata e acetone, per evitare contaminazione da parte di altre specie presenti. Nella *Figura 5.10* si riportano gli apparati strumentali utilizzati per queste diverse tecniche di dispersione.



Figura 5.10: a) Dispersione mediante sonda a ultrasuoni di 750 W in presenza di ghiaccio; b) Dispersione mediante sonda a ultrasuoni di 135W con utilizzo di ghiaccio.

Attraverso entrambe le tecniche è stato possibile ottenere una dispersione ottimale del catalizzatore. Tuttavia, come si osserverà nel prossimo capitolo la sonda da 750W ha permesso la realizzazione di inchiostri con parametri ottimali di attività massica e specifica.

Per questi motivi si è deciso di effettuare un'analisi termica, per stabilire come variava la temperatura durante la prova: si è creata una soluzione di inchiostro in assenza di polveri introducendo al suo interno una termocoppia posizionati come in *Figura 5.11*.

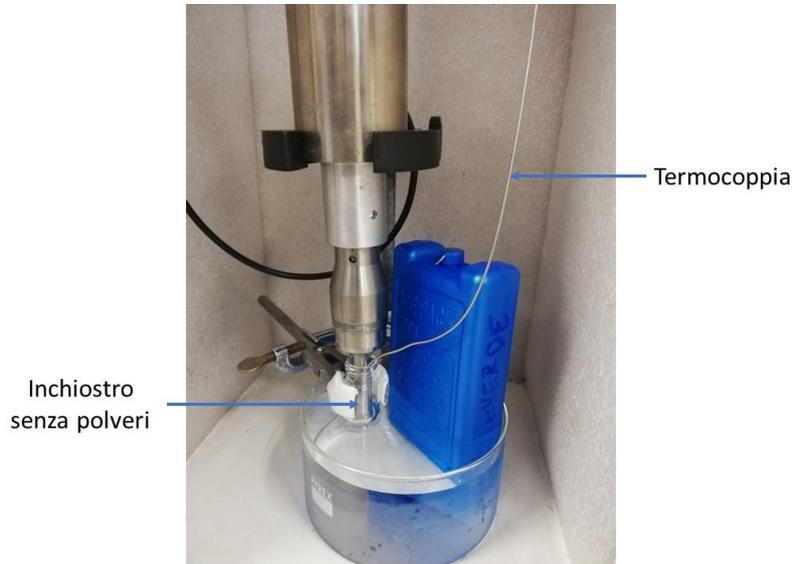


Figura 5.11: Determinazione del profilo termico mediante la termocoppia.

Il profilo che si ottiene è osservabile nel *Figura 5.12*: si osserva un brusco aumento di temperatura nelle prime fasi dell'operazione per poi stabilizzarsi intorno ai 49°C. Nonostante la presenza del ghiaccio si raggiungono temperature ancora elevate nell'inchiostro, sicuramente dovute anche all'esposizione diretta con la fonte di emissione delle onde. Inoltre, il metodo utilizzato per mantenere il freddo è approssimativo; per monitorare in modo adeguato la temperatura sarebbe necessario un controllore o un sistema che sia in grado di regolare l'intensità degli ultrasuoni a seconda della temperatura raggiunta nell'inchiostro.

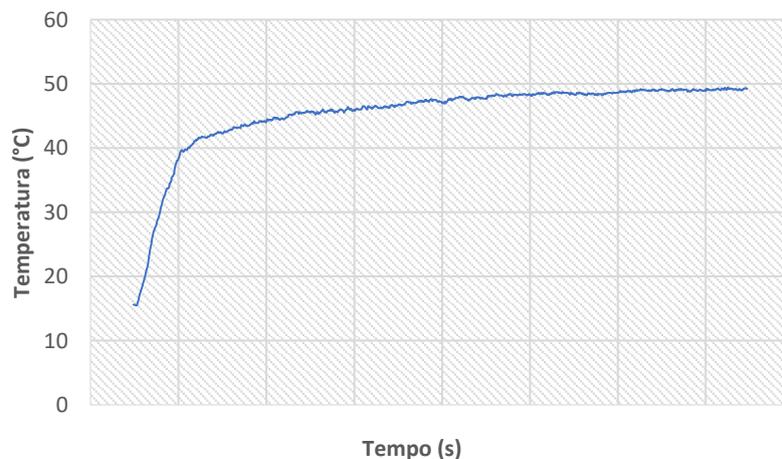


Figura 5.12: Profilo termico ottenuto durante l'utilizzo della sonda 750W su un campione privo di polveri.

5.4 Preparazione dell'elettrodo

Il passo successivo alla dispersione è stata la deposizione sull'RDE in carbonio (con diametro e area rispettivamente di 4mm e 0.126 cm²), che corrisponderà all'elettrodo di lavoro. Per questo step, si è prelevata un'aliquota fissa dagli inchiostri e pari a 3 µL che è stata depositata tramite una micro-pipetta sull'elettrodo precedentemente pulito mediante acqua distillata e ultrasonico per rimuovere eventuali tracce contaminanti. A questo punto l'essiccazione dell'inchiostro è avvenuta mediante esposizione all'aria e con velocità di rotazione fissata e pari a 300 rpm per circa 10 minuti; questa metodologia di asciugatura è denominata RAD (rotational air drying). In *Figura 5.13* viene rappresentato come dovrebbe mostrarsi l'elettrodo alla fine dell'asciugatura: deve essere infatti nero e tutto uniforme.



Figura 5.13: Elettrodo alla fine dell'asciugatura dell'inchiostro mediante RAD.

5.5 Protocollo di misure elettrochimiche

Tutte le misure elettrochimiche sono avvenute a temperatura ambiente (circa 20-25°C) e pressione atmosferica (condizione STP). L'apparato sperimentale consiste in una cella elettrochimica costituita da un elettrodo di riferimento (Argento saturo in cloruro di sodio 0.1M), un contro-elettrodo (in carbonio) e l'elettrodo di lavoro, rappresentato dall'RDE preparato seguendo la procedura del paragrafo precedente. Si è poi utilizzato come elettrolita una soluzione di acido perclorico 0.1M.

ECSA

Per la valutazione del parametro in questione (che verrà descritto in modo dettagliato nella sezione dei risultati) si sono compiute delle voltammetrie cicliche per opera di un potenziostato collegato all'apparato strumentale.

Le curve di polarizzazione ciclica sono state registrate in N_2 , motivo per cui è stato necessario attendere circa 10-15 minuti prima che la soluzione ne fosse satura. A seguito di ciò si è fatto variare il potenziale da a -0.249 a 0.981 V vs RHE; l'intervallo è stato selezionato correggendo il range comunemente utilizzato e pari a 0-1.2 V vs SHE attraverso l'equazione di Nerst (applicata a una reazione di riduzione) e considerando come potenziale di riferimento quello dell'elettrodo ad argento impiegato e pari a 0.195 V. Inoltre, si sono considerate velocità di scansioni variabili e pari a 10,50,100 mV/s. Nella *Tabella 5.5* si trova una sintesi di quanto detto poc'anzi con il profilo del potenziale schematizzato.

Inoltre, per la determinazione dell'ECSA si è supposto un valore di $210 \mu C/cm^2$ per il desorbimento di un monostrato di idrogeno.

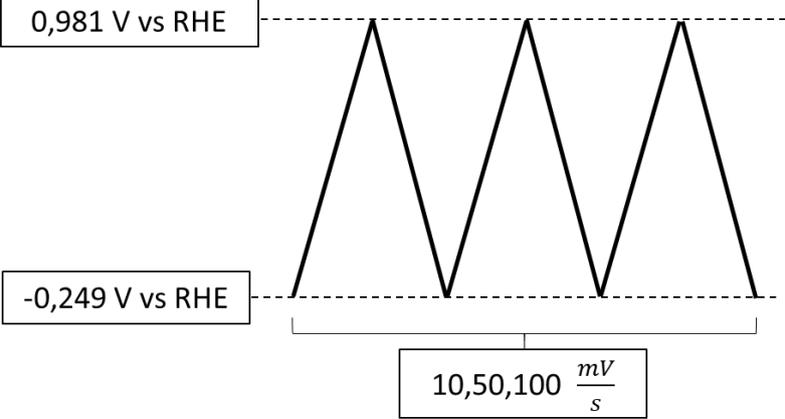
Profilo del potenziale		Parametri	
		Gas	N_2
		Temperatura (°C)	20-25°C
		Range di potenziale (V vs RHE)	-0.249-0.981
		Numero di cicli	5-10
		Velocità di scansione (mV/s)	10,50,100

Tabella 5.5: Profilo e parametri scelti per la valutazione delle curve CV e, quindi, per la misurazione dell'ECSA.

Attività massica e specifica

Sebbene le prove per la determinazione delle attività siano state valutate in un'atmosfera contenente aria, prima di effettuarle si è deciso di saturare con azoto ed effettuare dei set di polarizzazione ciclica con esso, in modo tale da controllare che l'inchiostro fosse attivo. In

caso di esito positivo di questo test preliminare, si è saturata la soluzione con aria per circa 15 minuti.

Le prove elettrochimiche da effettuare per l'ottenimento dei parametri in questione sono le curve di polarizzazione lineare. Queste possono essere di due tipi che differiscono tra loro solo per la scelta del range di potenziale applicato:

1. Forward, in cui si varia il potenziale da 0.05 V vs SHE fino al valore OCP (potenziale a circuito aperto), il cui valore è determinato dal potenziostato dopo un certo tempo necessario per il suo assestamento;
2. Back-Forward, in cui si varia il potenziale dall'OCP fino a 0.05 V vs SHE.

Le due tipologie di curve dovrebbero sovrapporsi, per cui la scelta non dovrebbe incidere sui parametri ottenuti. A basse temperature potrebbe, però, verificarsi una piccola isteresi tra le due che ad alte temperature si riduce fino ad avere completa sovrapposizione. Nella *Figura 5.14* viene mostrato il confronto tra queste due tipologie di curve ottenute con un inchiostro di Pt₃Co/C al 30% precedentemente disperso mediante la sonda a ultrasuoni da 750W.

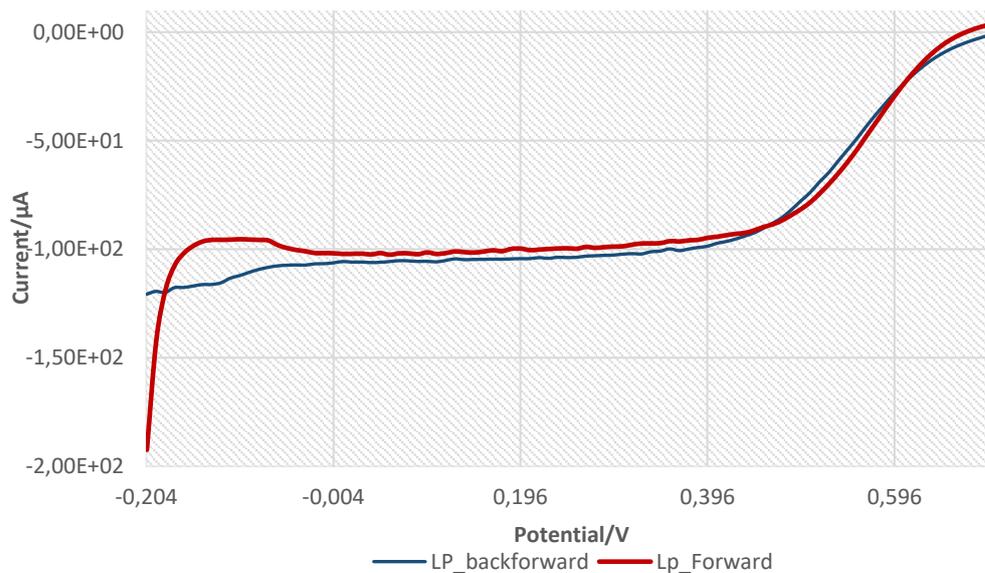


Figura 5.14: Confronto tra le curve di polarizzazione lineare ottenute con un inchiostro di Pt₃Co/C al 30% precedentemente disperso mediante la sonda a ultrasuoni da 750W.

Come si osserva dal grafico, le due curve risultano quasi sovrapposte e nonostante nel lavoro in esame siano state determinate entrambe le tipologie, per l'analisi dei parametri si è scelto di operare con le curve Back forward.

Nelle prove il potenziale di minimo si è scelto intorno a 0.05 V vs SHE; la scelta deriva dal fatto che al di sotto di questo valore si potrebbe avere la formazione di perossido, che non è desiderata. Inoltre, correggendo il range scelto mediante l'equazione di Nerst, il potenziale delle prove è stato fatto variare da -0.204 V vs RHE all'OCP o viceversa a seconda della

tipologia di curva desiderata. Le prove sono state condotte sempre in acido perclorico 0.1 M ma in un'atmosfera satura di aria, con una velocità di rotazione dell'RDE di 900 rpm e a velocità di scansione variabile e pari rispettivamente a 5,10,20 mV/s. La *Tabella 5.6* seguente riassume le scelte adottate.

Profilo del potenziale	Parametri	
<p>OCP</p> <p>-0,204 V vs RHE</p> <p>5,10,20 $\frac{mV}{s}$</p>	Gas	Prima: N ₂ Dopo: aria
	Temperatura (°C)	20-25°C
	Range di potenziale (V vs RHE)	(-0.204) – OCP
	Velocità di rotazione (rpm)	900
	Velocità di scansione (mV/s)	5, 10, 20
<p>OCP</p> <p>-0,204 V vs RHE</p> <p>5,10,20 $\frac{mV}{s}$</p>	Gas	Prima: N ₂ Dopo: aria
	Temperatura (°C)	20-25°C
	Range di potenziale (V vs RHE)	OCP - (-0.204)
	Velocità di rotazione (rpm)	900
	Velocità di scansione (mV/s)	5, 10, 20

Tabella 5.6: Profilo e parametri scelti per la valutazione delle curve di polarizzazione lineare e, quindi, per la determinazione dei valori di attività nei confronti dell'ORR.

6. Risultati e discussione

6.1 ECSA delle prove a confronto

Definizione e determinazione dell'ECSA

L'ECSA (Electrochemical Surface Area) è un parametro rappresentativo della superficie del catalizzatore elettrochimicamente attiva; questo è un parametro di fondamentale importanza nella determinazione delle attività specifiche e massiche nei confronti dell'ORR.

Esistono diversi metodi per la sua determinazione:

1. Si può determinare dalla carica richiesta per assorbire o desorbire uno strato di idrogeno, valutata mediante l'area sottesa da una regione della voltammetria ciclica;
2. Si può, inoltre, valutare ossidando uno strato di CO precedentemente assorbito (via potenziodinamica);
3. Infine, tramite una via cronoamperometrica.

Nell'elaborato si è optato per l'utilizzo del primo metodo, motivo per cui si è scelto di valutare le curve CV. Queste ultime presentano diversi picchi e regioni a cui corrispondono particolari processi: si ha una regione di adsorbimento di idrogeno; una regione di desorbimento, una regione dove si ha la formazione di ossidi e una regione in cui si ha la loro riduzione. In *Figura 6.1* si evidenziano tutte le aree citate, all'interno di un voltammogramma ciclico ottenuto mediante test elettrochimici su uno degli inchiostri utilizzati nel lavoro.

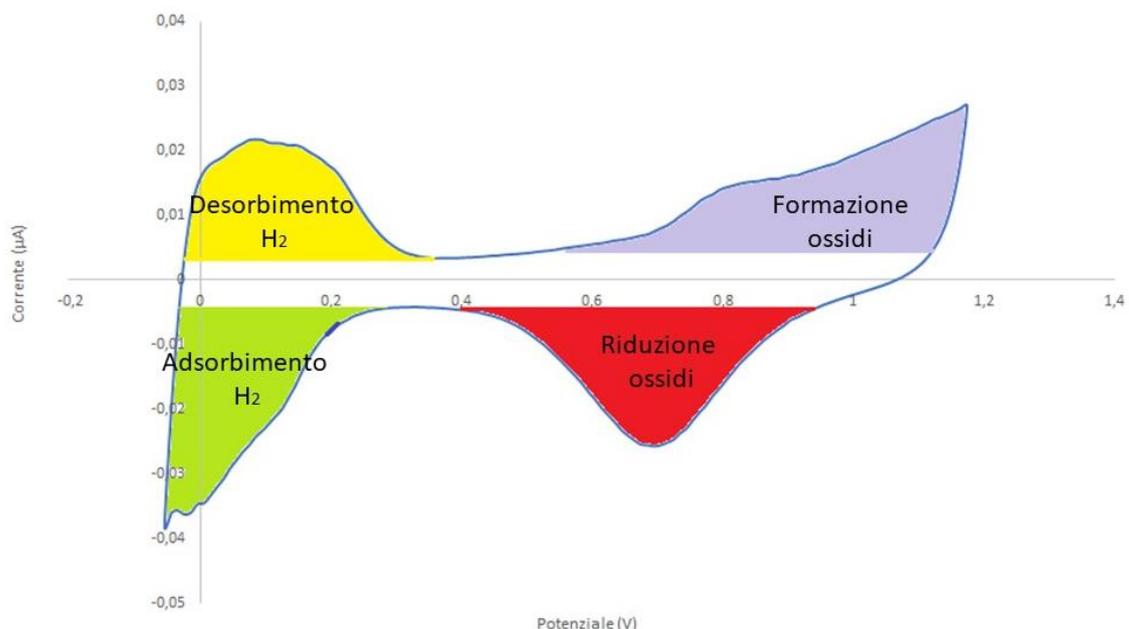


Figura 6.1: Regioni del voltammogramma ciclico riferito a un inchiostro catalitico.

Per la valutazione delle ECSA degli inchiostri si sono, dunque, valutati i voltammogrammi ciclici per ognuno di essi secondo quanto detto nel *Paragrafo 5.6*. Per ciascuno è stato necessario valutare la porzione evidenziata in verde nella *Figura 6.1*; il valore ottenuto diviso per la velocità di scansione, utilizzata durante l'analisi, è rappresentativo della carica necessaria per adsorbire l'idrogeno sulla superficie (*Equazione 6.1*); tale valore si denominerà Q_{ads} misurato in Coulomb.

$$Q_{H,ads} (C) = \frac{\int i dE}{v} \quad [6.1]$$

Nell'equazione 6.1 i rappresenta il valore di corrente, E il potenziale e v la velocità di scansione. A questo punto i valori ottenuti si utilizzano per la determinazione dell'ECSA mediante la formula esposta nell'*Equazione 6.2*.

$$ECSA \left(\frac{m^2}{g_{Pt}} \right) = \left[\frac{Q_{H,ads} (C)}{210 \frac{\mu C}{cm^2_{Pt}} * L_{Pt} \left(\frac{mg_{Pt}}{cm^2} \right) * A_g (cm^2)} \right] * 10^5 \quad [6.2]$$

Nella formula compare un parametro che viene utilizzato come fattore di conversione che rappresenta la capacità teorica di adsorbimento dell'idrogeno del platino e risulta essere pari a $210 \mu C/cm^2$. Mentre A_g rappresenta l'area dell'elettrodo utilizzato, nell'elaborato corrispondente all'area dell'RDE e pari a $0.126 cm^2$.

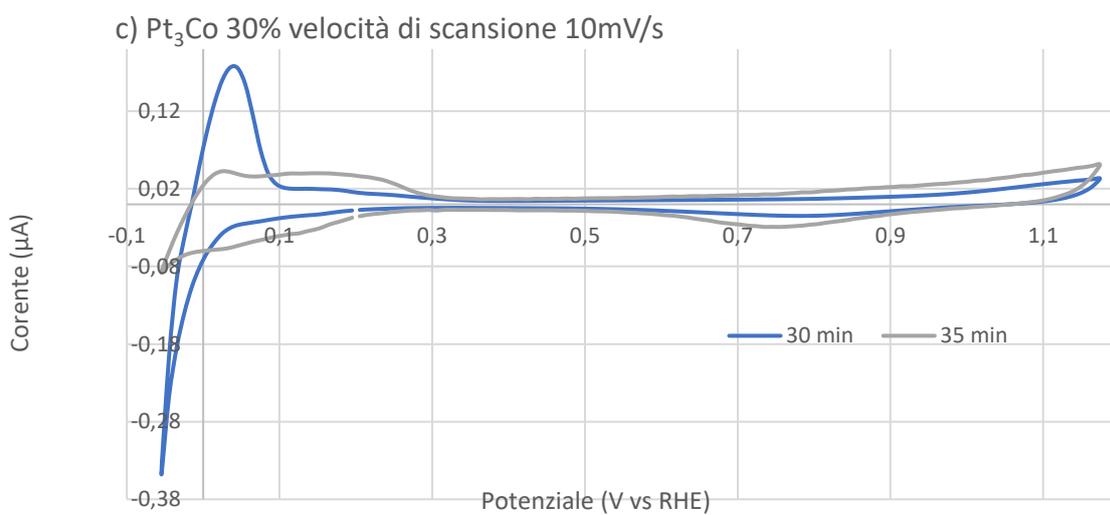
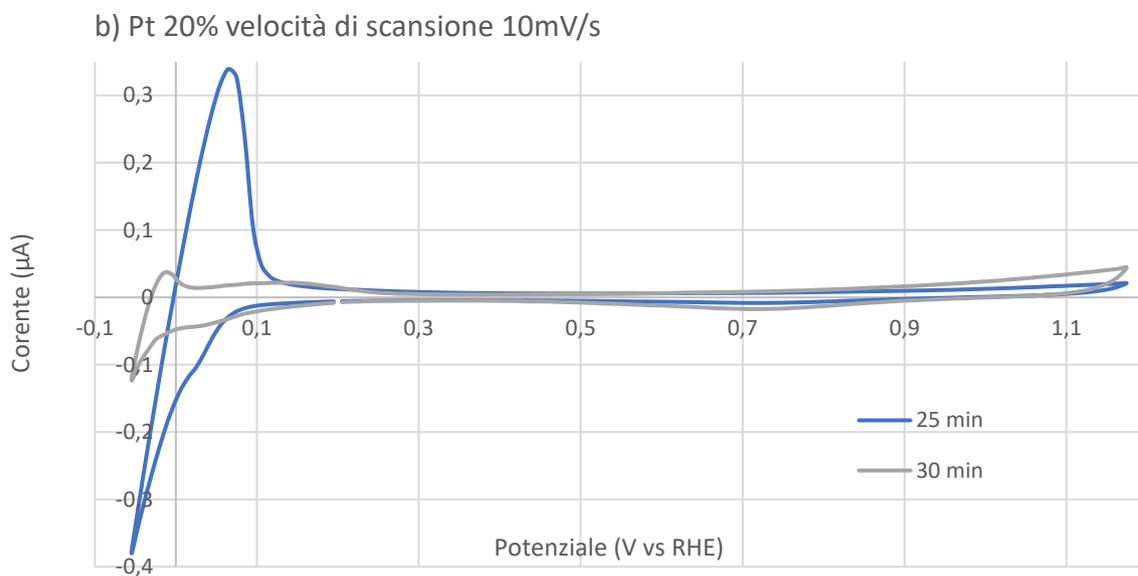
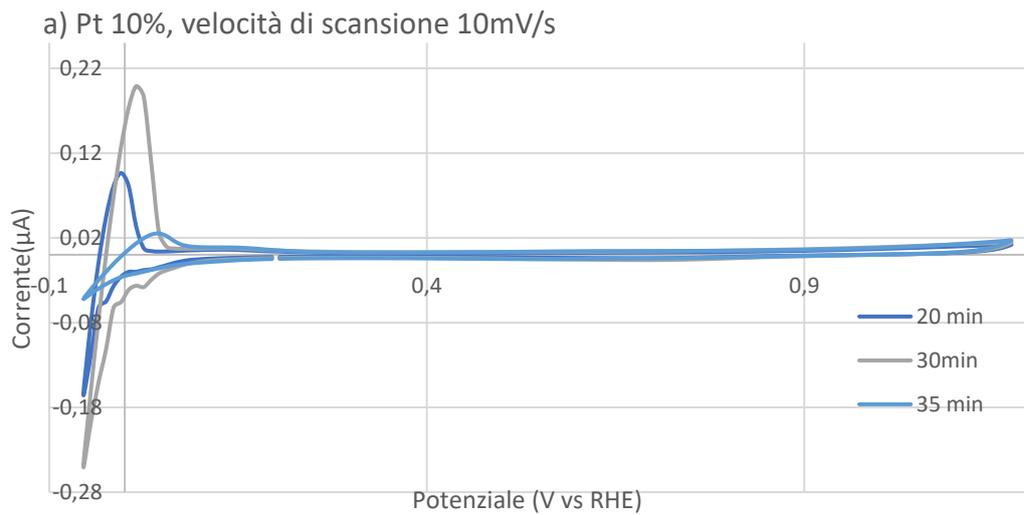
Inoltre, L_{Pt} è rappresentativo del carico di platino contenuto nell'inchiostro in rapporto con l'area dell'elettrodo. Per le prove in esame si riportano nella *Tabella 6.1* i diversi valori di L_{Pt} che si sono considerati.

Tipologia di catalizzatore	L_{Pt} (mgPt/cm ²)
Pt/C 10%	0,024
Pt/C 20%	0,048
Pt₃Co/C 30%	0,054
PtBi	0,048
PdCuPt	0,048

Tabella 6.1: Carico dei catalizzatori a seconda della tipologia

Risultati ottenuti

Come detto nei paragrafi precedenti, i valori di ECSA sono stati determinati per gli inchiostri ottenuti dalla dispersione mediante vasca a ultrasuoni. Le prove sono state condotte per ogni inchiostro a tempi diversi per determinare quale tempo fosse in grado di generare un inchiostro uniforme e con buone caratteristiche. Nelle *Figure 6.2* seguenti si iniziano a riportare le curve relative alle polarizzazioni cicliche in presenza e assenza di ghiaccio per ogni tipologia di catalizzatore.



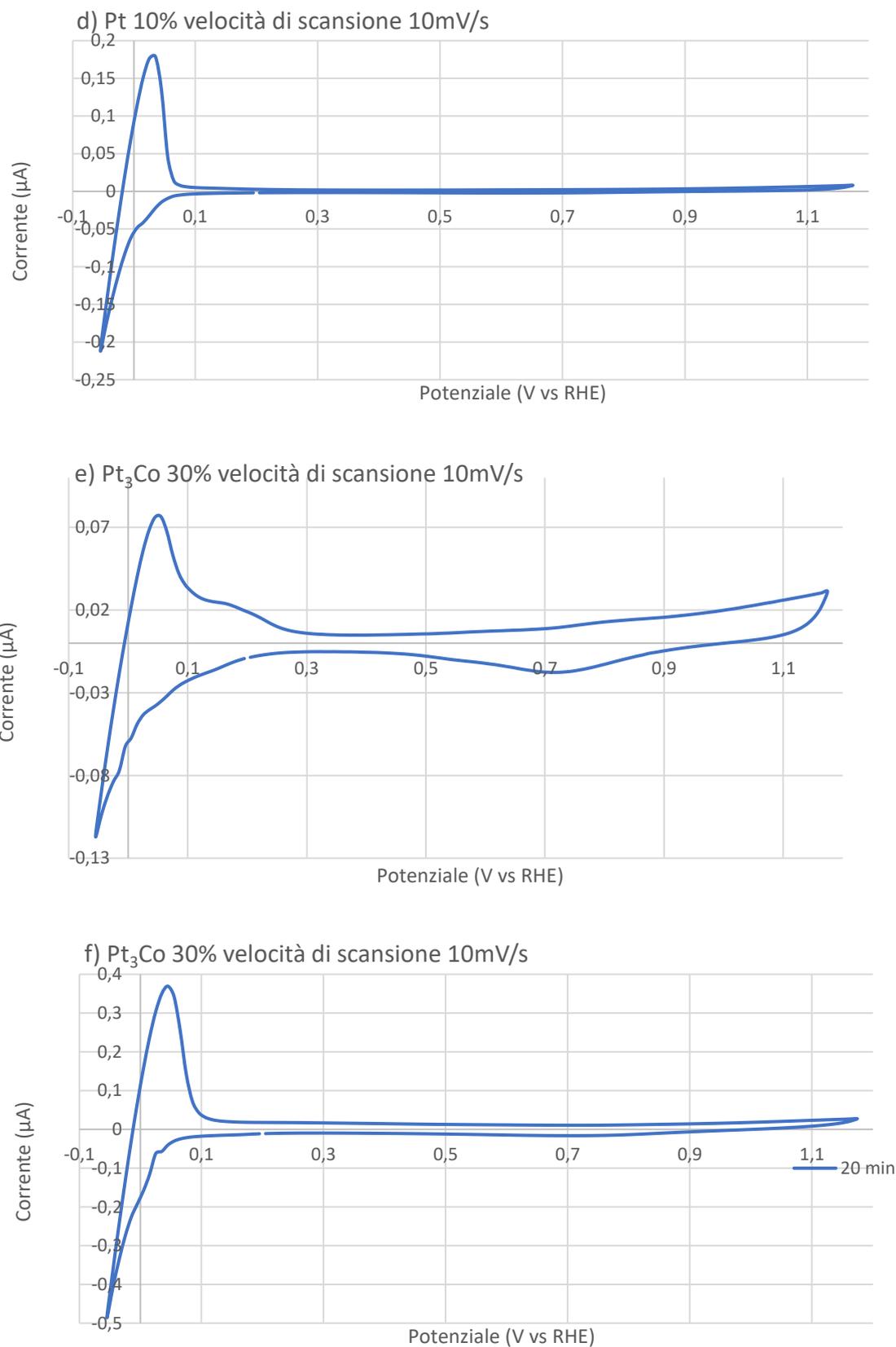


Figura 6.2: a.b.c) Rappresentano rispettivamente i CV degli inchiostri Pt 10%, Pt 20%,30%, ottenuti mediante dispersione in vasca ultrasuoni in assenza di ghiaccio a diversi tempi e diverse velocità di scansione; d,e,f) Rappresentano rispettivamente i CV degli inchiostri Pt 10%, Pt 20%,30%, ottenuti mediante ultrasuoni per tempi di 20-25 minuti e con il ghiaccio al variare delle velocità di scansione.

Da questi grafici si sono considerati solo i tratti relativi all'adsorbimento di idrogeno; su questi mediante Excel si sono create le linee di tendenza, per interpolare in modo adeguato i dati ($R^2 \rightarrow 1$), e le equazioni relative, necessarie per l'integrazione della porzione di curva di interesse. Le equazioni, dunque, sono state integrate mediante la piattaforma MATLAB, utilizzando il metodo dei trapezi applicato all'intervallo di potenziale desiderato.

Dalle analisi si sono ottenuti i risultati portati in *Tabella 6.2* e *Tabella 6.3*.

ECSA (m^2/g_{Pt}) in assenza di ghiaccio

Tempi di dispersione (min)	20			25			30			35 minuti		
	100	50	10	100	50	10	100	50	10	100	50	10
Velocità di scansione (mV/s)	100	50	10	100	50	10	100	50	10	100	50	10
Pt ₃ Co 30%	-	-	-	-	-	-	38,5 1	42,8 5	84,5 4	15,7 8	34,3 4	72,3 1
Pt 10%	28,5 5	38,1 9	74,0 2	-	-	-	38,8 9	58,2 4	145, 98	4,76	11,4 3	49,6 0
Pt 20%	-	-	-	23,1 7	46,3 1	156, 02	22,9 6	39,8 5	57,5 6	-	-	-

Tabella 6.2: Valori di ECSA determinati per diversi inchiostri e diversi tempi di dispersione in assenza di ghiaccio.

ECSA (m^2/g_{Pt}) in presenza di ghiaccio

Tempi di dispersione (min)	20			25		
	100	50	10	100	50	10
Velocità di scansione (mV/s)	100	50	10	100	50	10
Pt ₃ Co 30%	27,01	43,68	150,31	-	-	-
Pt 10%	-	-	-	20,89	39,80	133,21
Pt 20%	-	-	-	12,16	26,23	69,66

Tabella 6.3: Valori di ECSA determinati per diversi inchiostri a tempi fissati e pari a 20-25 minuti e in presenza di ghiaccio.

Quello che emerge dalla *Tabella 6.2* è che all'aumentare del tempo di dispersione si ha una graduale diminuzione dell'ECSA, determinando una riduzione dell'area di catalizzatore elettrochimicamente attiva. Questo risulta essere in accordo con quanto detto nel Capitolo 4, in cui si sosteneva che tempi prolungati del trattamento a ultrasuoni avrebbero potuto generare effetti indesiderati che peggioravano le prestazioni del catalizzatore.

Inoltre, si osservano dei risultati migliori per tempi di dispersione inferiori (e pari a 20 minuti) per le prove in presenza di ghiaccio mostrate nella *Tabella 6.3* a eccezione del platino su carbonio al 20% che presenta dei risultati leggermente inferiori.

Per determinare la qualità dei dati finora ottenuti, nel *Paragrafo 6.4* essi verranno confrontati con quelli provenienti da altri lavori trovati in letteratura.

6.2 Parametri cinetici ORR

Le curve necessarie per la determinazione dei parametri cinetici si sono ottenute, come già descritto nel *Paragrafo 5.4*, attraverso polarizzazioni lineari.

Dai grafici che si ottengono (che presentano sulle ascisse il potenziale e sulle ordinate la corrente) è possibile determinare, in prima analisi, la corrente limite; essa rappresenta il valore di intensità di corrente in cui la velocità delle semi-reazioni redox è molto elevata e quindi lo stadio cineticamente controllante diventa il trasporto di materia, in particolare, degli ioni dal bulk dell'elettrolita all'elettrodo. Graficamente, la corrente limite si ottiene valutando il valore di corrente corrispondente al plateau della curva.

In seconda analisi, dal grafico corrente/potenziale è possibile determinare il potenziale di semionda (definito anche $E_{1/2}$); esso stabilisce la capacità dei catalizzatori di ridurre l'overpotential riferito all'ORR. Questo parametro è caratteristico per ogni specie e per il Pt/Vulcan, come riferito da Alegre *et al.*, è prossimo a 0.854 V, dato che verrà utilizzato come parametro di confronto con gli inchiostri testati per stabilirne il corretto funzionamento.

Nella *Figura 6.3* si mostra il procedimento grafico effettuato per la determinazione dei parametri sopra citati.

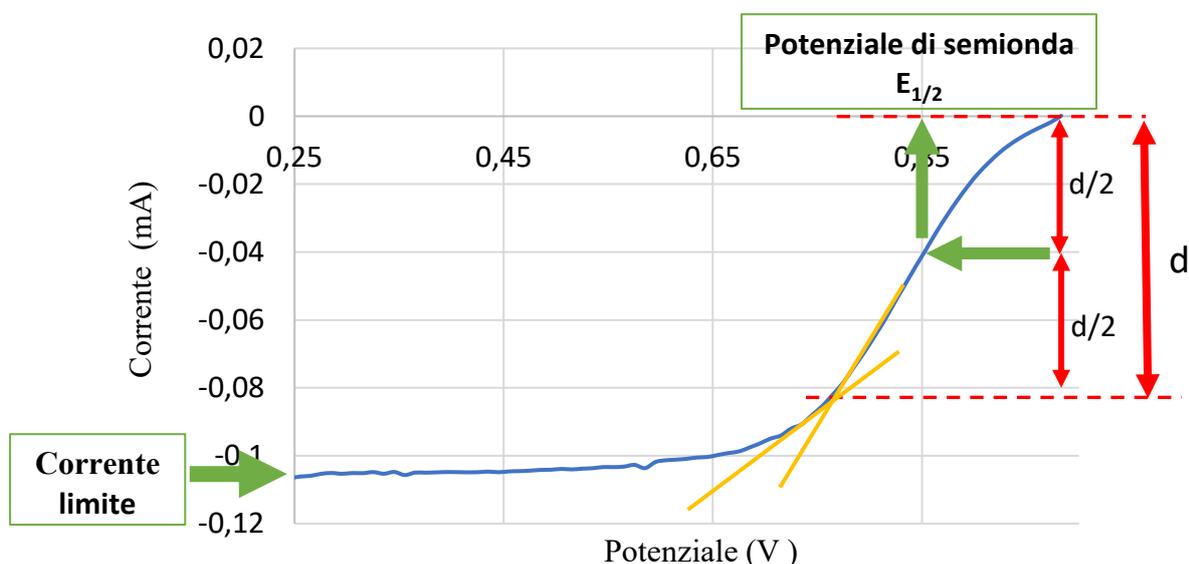


Figura 6.3: Procedura grafica per la determinazione del potenziale di semionda e della corrente limite per una curva derivante dalla polarizzazione lineare applicata a un inchiostro contenente Pt_3Co .

Inoltre, attraverso i grafici che si ottengono dalle polarizzazioni lineari si possono determinare quelli riferiti alla superficie dell'elettrodo e alla quantità di catalizzatore, normalizzando i valori di corrente rispettivamente per l'area dell'elettrodo e per il carico di catalizzatore (L_{pt}).

Tuttavia, bisogna precisare che ai dati ottenuti si sono apportate delle correzioni.

La prima è stata attuata sul potenziale considerando che nella soluzione elettrolitica esiste una resistenza al passaggio di corrente. Questo determina una caduta ohmica, proporzionale alla corrente che circola, che va a sommarsi al potenziale variato nelle analisi. Dunque, il potenziale è stato modificato come mostrato nell'Equazione 6.3.

$$E_{iR} (V) = E (V) + R(Ohm) * I(A) \quad [6.3]$$

Dove R rappresenta il valore di resistenza ohmica (che nel lavoro in esame si è considerata pari a 17 Ohm) e I rappresenta il valore di corrente ottenuto per ogni punto. Il loro prodotto determina la caduta ohmica citata poc'anzi.

La seconda correzione è stata attuata sulla corrente; infatti, a causa delle problematiche di mass transport che si verificano in prossimità della superficie dell'elettrodo, qui si ha una riduzione delle cariche che provoca una distorsione sui dati ottenuti e, di conseguenza, sulle analisi. Lo strumento che viene utilizzato per risolvere gli effetti del mass transport è l'equazione di Koutecky-Levich. Essa deriva da due assunzioni: la prima è che il trasporto dei reagenti verso l'elettrodo segue un modello di diffusione lineare; la seconda è che la reazione elettrochimica segue una cinetica del primo ordine. Da queste si è giunti all'Equazione 6.4 utilizzata per la correzione e riportata di seguito.

$$I_k = \frac{I_{limite}(A) * I(A)}{I_{limite}(A) - I(A)} \quad [6.4]$$

In cui I_{limite} rappresenta il valore di corrente limite ottenuto graficamente attraverso le polarizzazioni lineari; mentre I costituisce il valore puntuale della corrente nelle polarizzazioni ottenute.

Il valore ottenuto, rappresentativo della corrente cinetica, è stato normalizzato sull'area dell'elettrodo ottenendo così un valore definito densità di corrente (J_k). Questo parametro è molto importante perché viene utilizzato per plottare i risultati in un grafico, chiamato Tafel plot, che ha per ascissa il log (J_k) e per ordinata il potenziale. Dal grafico in questione è possibile determinare alcuni parametri cinetici fondamentali per la valutazione dei valori di attività specifica, della pendenza di Tafel e della corrente di scambio.

I valori di J_k sono stati valutati a 0.9, 0.85 e 0.8 V, seguendo la procedura mostrata come esempio in Figura 6.4. Da questi parametri si sono ottenuti i valori della corrente cinetica I_k successivamente normalizzati sull'ECSA (m^2/g_{Pt}) in modo da ottenere l'attività specifica I_s in $\mu A/cm^2_{platino}$; nell'Equazione 6.5, viene indicata la procedura di calcolo utilizzata.

$$I_s \left(\frac{\mu A}{cm^2_{platino}} \right) = \frac{I_k(A)}{210 \frac{\mu C}{cm^2_{Pt}}} \quad [6.5]$$

Mentre le attività massiche I_m si sono ottenute per normalizzazione delle correnti cinetiche per il carico di platino sull'elettrodo.

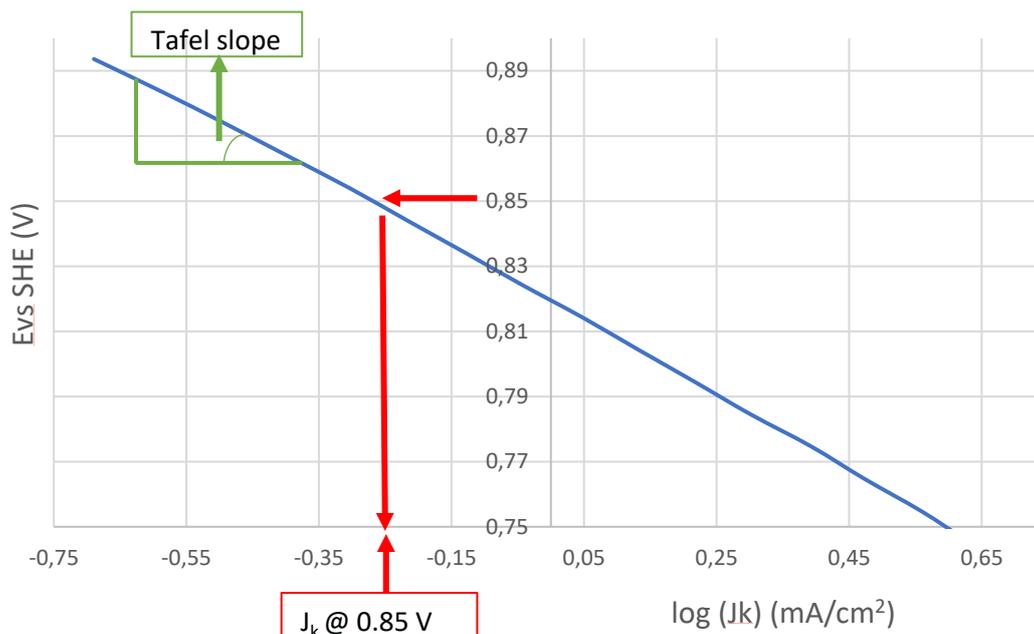


Figura 6.4: Procedura grafica per la determinazione dell'attività specifica a 0.85 V e della pendenza di Tafel per una curva derivante dalla polarizzazione lineare applicata a un inchiostro contenente Pt₃Co.

I valori relativi alla pendenza di Tafel e alla corrente di scambio sono stati determinati solo per i catalizzatori risultati più performanti per stabilire il meccanismo ricorrente.

Essi si possono determinare a partire dall'equazione di una retta che interpola in modo ottimale i dati. La pendenza di Tafel rappresenterà la pendenza della retta stessa, mentre la corrente di scambio si determina estrapolandola a $y=0$, determinando il valore di x che corrisponde alla corrente di scambio i_0 .

Risultati ottenuti

Per la presentazione dei risultati si è deciso prima di tutto di confrontare a parità di tipologia di catalizzatore, le prestazioni che si ottengono per inchiostri ottenuti da tecniche di dispersioni differenti (sonde e vasca).

Si riportano nelle *Figure 6.5-6.6-6.7* seguenti i grafici relativi rispettivamente alle attività specifiche, massiche e i grafici di Tafel per le tre tipologie di catalizzatori al variare della tecnica di dispersione usata (si è scelto di confrontare i dati a velocità di scansione di 5mV/s, perché si considera il raggiungimento di una sorta di stato stazionario e si riduce la presenza di effetti di tipo capacitivo).

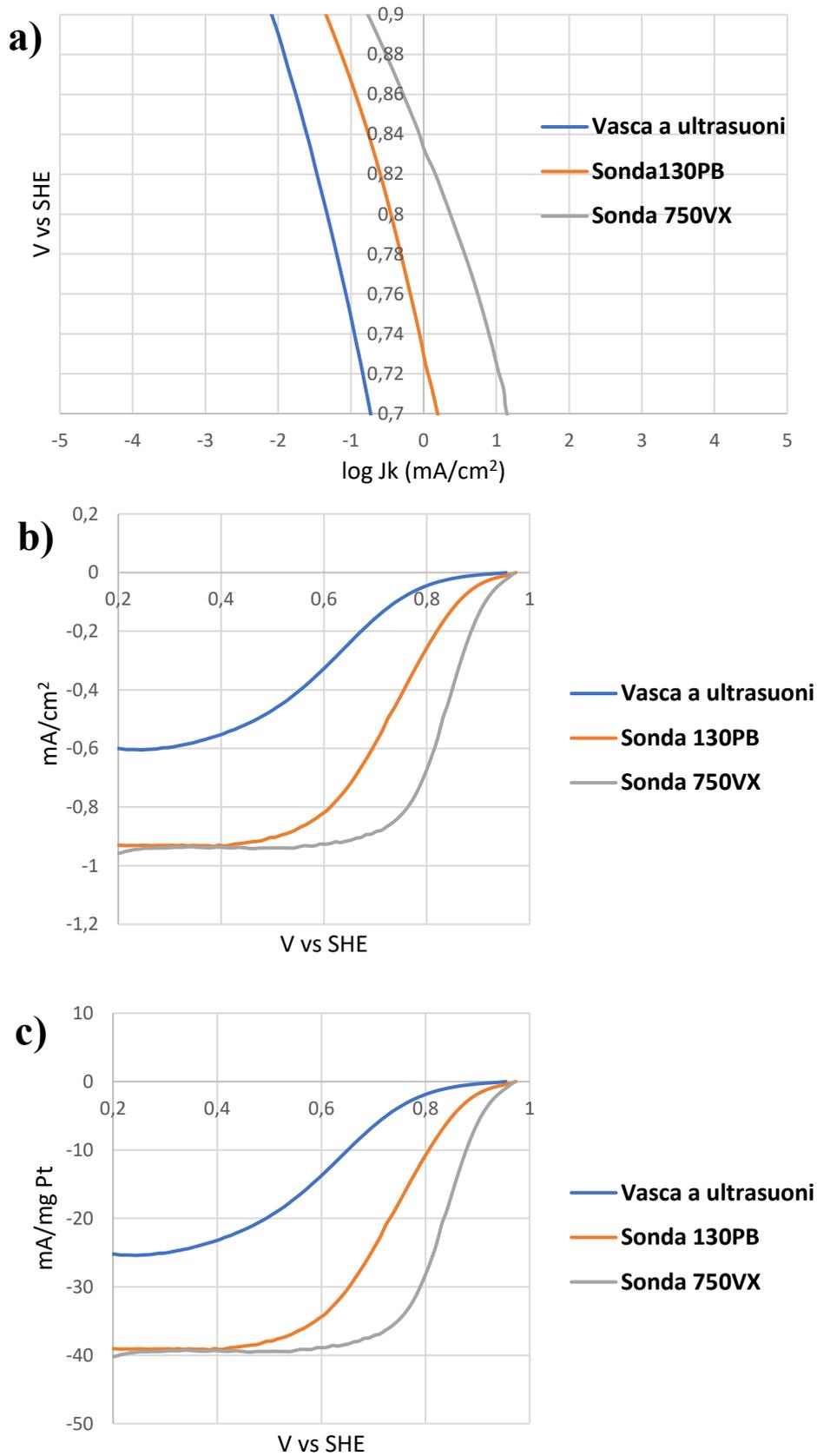


Figura 6.5: Tafel plot (a), attività specifica (b) e attività massica (c) a confronto per un inchiostro contenente Pt/C al 10% e ottenuto tramite diverse tecniche di dispersione.

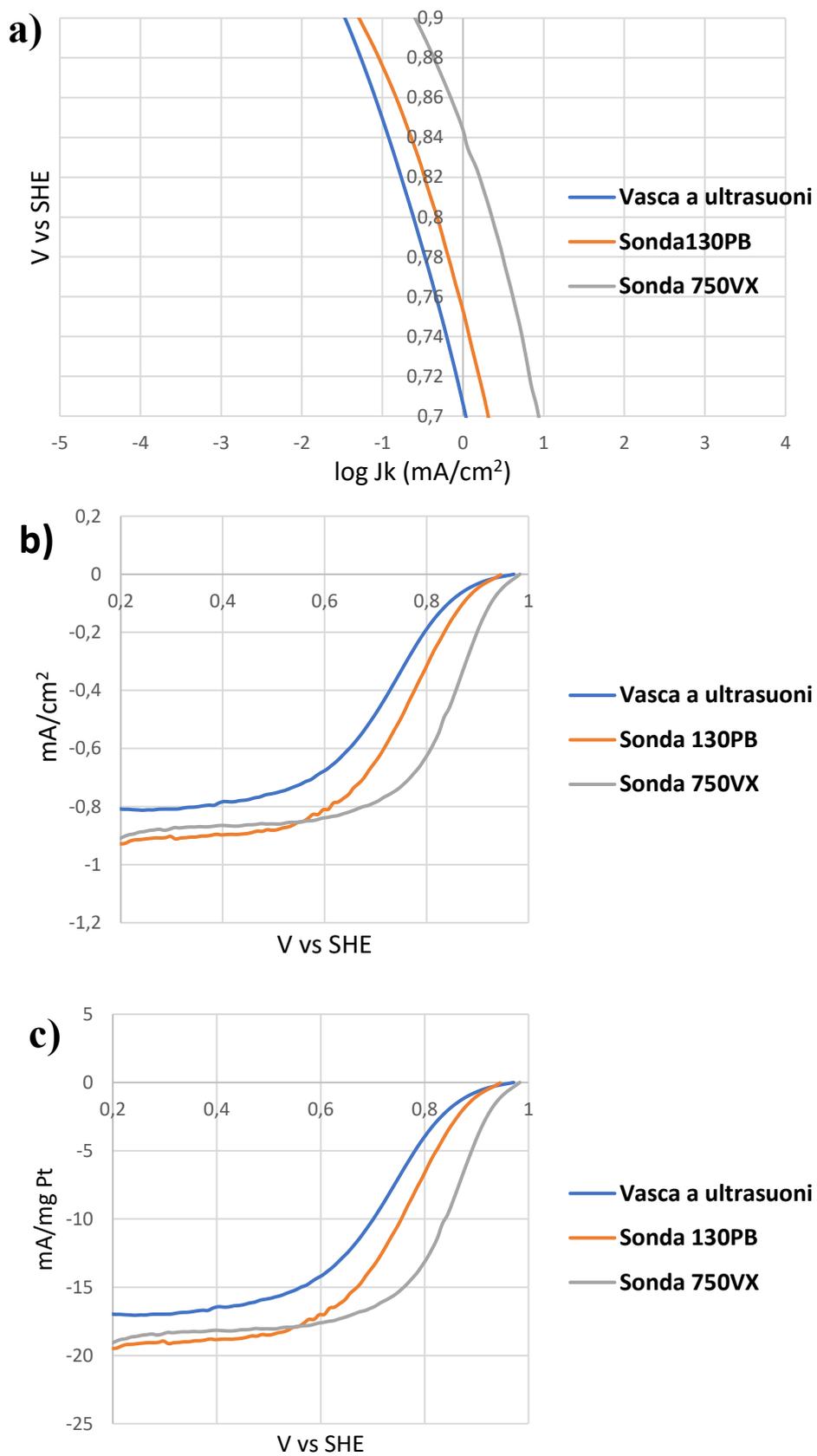


Figura 6.6: Tafel plot (a), attività specifica (b) e attività massica (c) a confronto per un inchiostro contenente Pt/C al 20% e ottenuto tramite diverse tecniche di dispersione.

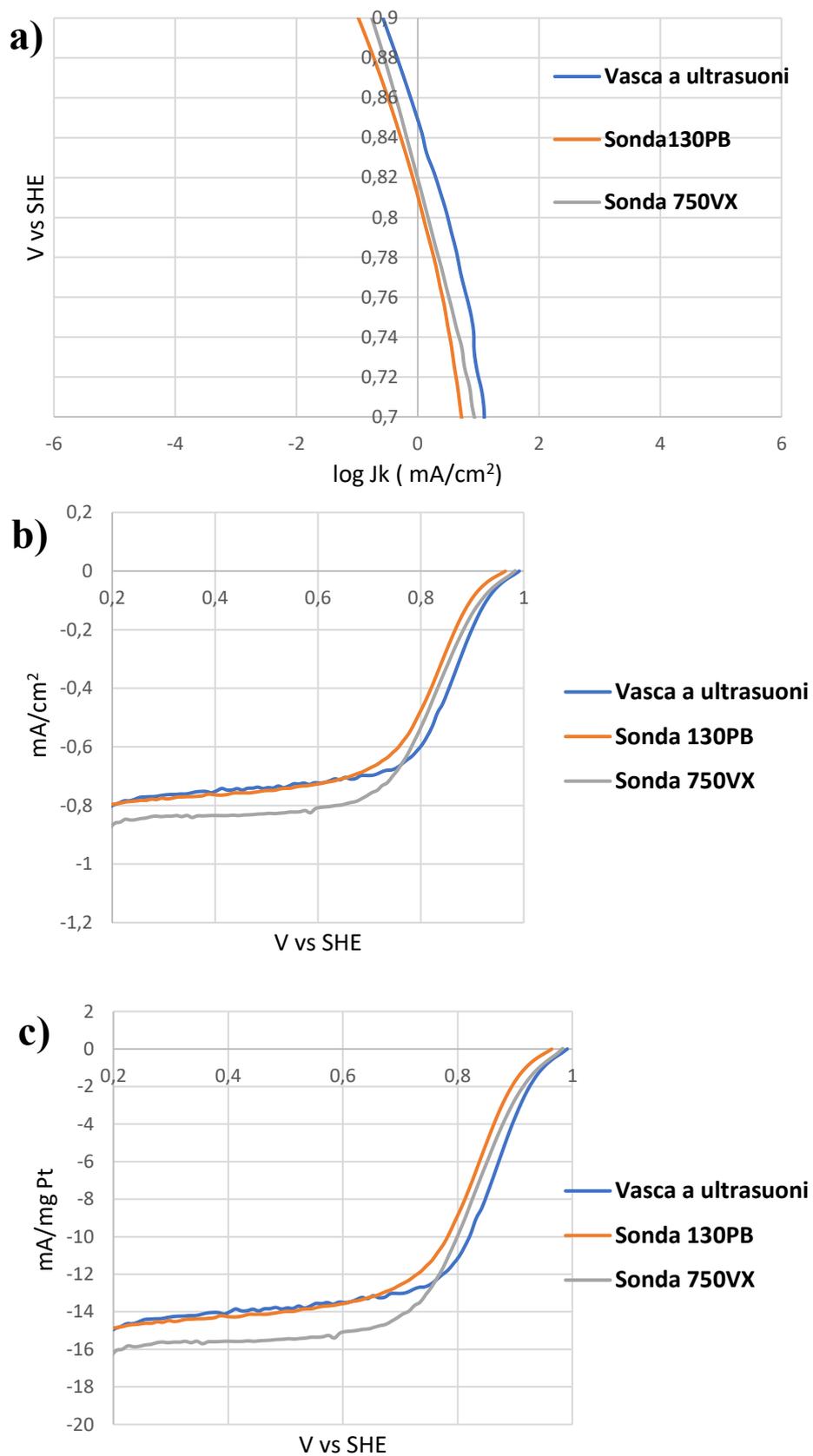


Figura 6.7: Tafel plot (a), attività specifica (b) e attività massica (c) a confronto per un inchiostro contenente Pt/C al 20% e ottenuto tramite diverse tecniche di dispersione.

Da questi primi confronti è emerso che la tecnica che crea degli inchiostri con performance ottimali è la Sonda VCX750, quasi per tutte le tipologie di catalizzatori. Fa eccezione il Pt₃Co per il quale anche la vasca a ultrasuoni produce inchiostri con buone prestazioni cinetiche. Tuttavia, se si combinano le analisi cinetiche con le analisi visive dei campioni a seguito della dispersione, si può affermare che per il Pt₃Co si ottiene un inchiostro maggiormente uniforme tramite la Sonda VCX750 rispetto che quello con la vasca, motivo per il quale anche per questo catalizzatore la tecnica con la sonda a ultrasuoni da 750 Watt è preferita.

Si è successivamente confrontato a parità di tecnica di dispersione quale catalizzatore presenta le migliori performance. Si riportano per questo motivo nelle *Tablelle 6.4,6.5,6.6* i valori delle attività massiche (I_m) e specifiche (I_s) a confronto.

Sonda 135		Pt/C 10%			Pt/C 20%			Pt₃Co/C 30%		
		5	10	20	5	10	20	5	10	20
Velocità di scansione (mV/s)										
Potenziale di semionda, $E_{1/2}$ (V)		0,76	0,75	0,76	0,79	0,79	NO SAT.	0,84	0,84	0,85
I_s in aria (mA/cm²)	0,8 V	11,18	11,41	13,48	14,35	21,41	30,29	15,39	17,54	21,74
	0,85V	4,51	4,85	6,45	5,55	9,12	11,65	5,15	5,52	7,29
	0,9 V	1,43	1,84	3,08	1,54	3,23	3,96	1,30	1,27	1,76
I_s in O₂ (μ A/cm² platino)	0,8 V	88,21	90,03	106,28	113,19	168,87	238,93	121,41	138,31	171,49
	0,85V	35,53	38,23	50,89	43,76	71,95	91,92	40,62	43,52	57,49
	0,9 V	11,30	14,54	24,33	12,17	25,49	31,24	10,28	10,03	13,89
I_m in aria (mA/mgPt. attivo)	0,8 V	1,87	1,91	2,26	1,26	1,87	2,65	2,91	3,31	4,11
	0,85V	0,75	0,81	1,08	0,49	0,80	1,02	0,97	1,04	1,38
	0,9 V	0,24	0,31	0,52	0,14	0,28	0,35	0,25	0,24	0,33
I_m in O₂ (mA/ mgPt. attivo)	0,8 V	14,77	15,07	17,79	9,91	14,78	20,92	22,93	26,12	32,39
	0,85V	5,95	6,40	8,52	3,83	6,30	8,05	7,67	8,22	10,86
	0,9 V	1,89	2,43	4,07	1,07	2,23	2,73	1,94	1,89	2,62

Tabella 6.4: Confronto del potenziale di semionda e delle attività specifiche e massiche per inchiostri ottenuti mediante la Sonda 135PB come tecnica di dispersione.

Sonda 750		Pt/C 10%			Pt/C 20%			Pt₃Co/C 30%		
Velocità di scansione (mV/s)		5	10	20	5	10	20	5	10	20
Potenziale di semionda, E_{1/2} (V)		0,85	0,85	NO SAT.	0,87	0,88	0,86	0,89	0,90	0,88
Is in aria (mA/cm²)	0,8 V	73,47	191,67	231,86	68,69	77,68	85,27	79,91	136,32	662,14
	0,85V	21,45	26,65	17,76	26,46	31,65	32,07	22,72	34,73	33,27
	0,9 V	5,39	5,84	4,31	7,62	10,13	10,02	5,79	8,90	7,24
Is in O₂ (μA/cm²_{platino})	0,8 V	579,44	1511,67	1828,63	541,75	612,65	672,51	630,24	1075,12	5222,30
	0,85V	169,19	210,20	140,07	208,73	249,58	252,96	179,22	273,90	262,44
	0,9 V	42,51	46,04	33,97	60,11	79,93	79,04	45,68	70,21	57,07
Im in aria (mA/mgPt. attivo)	0,8 V	12,30	32,09	38,81	6,01	6,80	7,46	15,09	25,75	125,07
	0,85V	3,59	4,46	2,97	2,32	2,77	2,81	4,29	6,56	6,28
	0,9 V	0,90	0,98	0,72	0,67	0,89	0,88	1,09	1,68	1,37
Im in O₂ (mA/ mgPt. attivo)	0,8 V	97,00	253,06	306,12	47,43	53,63	58,87	119,04	203,07	986,39
	0,85V	28,32	35,19	23,45	18,27	21,85	22,15	33,85	51,73	49,57
	0,9 V	7,12	7,71	5,69	5,26	7,00	6,92	8,63	13,26	10,78

Tabella 6.5 Confronto del potenziale di semionda e delle attività specifiche e massiche per inchiostri ottenuti mediante la Sonda 750VX come tecnica di dispersione.

Vasca a ultrasuoni		Pt/C 10%			Pt/C 20%			Pt₃Co/C 30%		
Velocità di scansione (mV/s)		5	10	20	5	10	20	5	10	20
Potenziale di semionda, E_{1/2} (V)		0,64	0,66	0,66	0,76	0,77	0,77	0,87	0,88	0,86
Is in aria (mA/cm²)	0,8 V	1,48	1,70	1,33	7,30	9,35	10,48	38,85	49,07	45,53
	0,85V	0,66	0,72	0,48	2,98	4,08	4,49	12,12	13,39	12,56
	0,9 V	0,26	0,27	0,16	1,03	1,49	1,59	3,31	3,59	3,89
Is in O₂ (μA/cm²_{platino})	0,8 V	11,71	13,39	10,50	57,58	73,73	82,62	306,42	387,01	359,06
	0,85V	5,20	5,68	3,82	23,51	32,16	35,45	95,60	105,59	99,09
	0,9 V	2,01	2,14	1,25	8,15	11,76	12,57	26,13	28,29	30,70
Im in aria (mA/mgPt. attivo)	0,8 V	0,25	0,28	0,22	0,64	0,82	0,92	7,34	9,27	8,60
	0,85V	0,11	0,12	0,08	0,26	0,36	0,39	2,29	2,53	2,37
	0,9 V	0,04	0,05	0,03	0,09	0,13	0,14	0,63	0,68	0,74
Im in O₂ (mA/ mgPt. attivo)	0,8 V	1,96	2,24	1,76	5,04	6,45	7,23	57,88	73,10	67,82
	0,85V	0,87	0,95	0,64	2,06	2,82	3,10	18,06	19,94	18,72
	0,9 V	0,34	0,36	0,21	0,71	1,03	1,10	4,94	5,34	5,80

Tabella 6.6: Confronto del potenziale di semionda e delle attività specifiche e massiche per inchiostri ottenuti mediante la vasca a ultrasuoni come tecnica di dispersione.

Dai dati mostrati nelle *Tabelle 6.4-6.5-6.6* emerge che il Pt3Co/C al 30% e il Pt/C al 20% sono quelli che presentano quasi in tutte le prove prestazioni migliori in termini di attività massica e specifica. Inoltre, per ogni tipologia di catalizzatore si ottengono potenziali di semionda compresi circa tra 0.64 e 0.86 V, confrontabili con il valore riportato nelle sezioni precedenti e pari a 0.854. I valori più alti di $E_{1/2}$ si ottengono sempre per inchiostri contenenti Pt₃Co.

Confrontando le attività ottenute con quelle provenienti dalla letteratura si è osservato che si è giunti a dei valori più bassi. La motivazione alla base di questo potrebbe derivare dal fatto che per il lavoro in esame non si è utilizzato ossigeno puro ma aria, che in quanto tale contiene anche azoto. Per avvalorare questa ipotesi, si è utilizzata la legge di Henry osservabile nell'*Equazione 6.6* e utilizzabile per l'assorbimento dei gas nei liquidi.

$$x_A = \frac{P_A (atm)}{K_A (atm)} \quad [6.6]$$

Dove P_A corrisponde alla pressione parziale del gas sopra la soluzione, K_A e x_A corrispondono rispettivamente alla costante di Henry della specie A e alla frazione molare della specie A nella soluzione. Si è scelto di utilizzare costanti di Henry valutate in acqua per valutare differenze nell'assorbimento dell'ossigeno; questi termini sono stati presi dal database offerto da *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*. Nella *Tabella 6.7* si mostrano i dati utilizzati e le frazioni molari ottenute.

	$K_A (atm)$	$P_A (atm)$	x_A	x_{O_2}
O₂, puro	40039,47	1	2,50E-05	2,50E-05
Aria	66315,79	1	1,51E-05	3,20E-06

Tabella 6.7: Confronto tra assorbimento di ossigeno puro e aria in acqua.

Bisogna prima di tutto sottolineare che, come si mostra nella *Tabella 6.7*, l'assorbimento di aria in acqua è già di per sé inferiore rispetto all'assorbimento di ossigeno puro; inoltre, considerando che l'aria è anche costituita da azoto oltre che da ossigeno (in percentuali rispettivamente e circa del 79 e 21 %), quest'ultimo componente sarà presente in soluzione in quantità maggiormente ridotte rispetto a ciò che si ottiene con l'ossigeno puro.

Si è, quindi, optato per una correzione dei dati ottenuti utilizzando l'aria per tenere conto della differenza nell'assorbimento di ossigeno e poter quindi confrontare i parametri con quelli in letteratura, che comunemente impiegano ossigeno puro e i cui dati si riporteranno nel *Paragrafo 6.4*.

6.3 Catalizzatori non commerciali e ionomeri SSC

Dalla sezione precedente è emerso che la sonda da 750 W è risultata essere la tecnica che portava contemporaneamente a inchiostri maggiormente uniformi e con migliori prestazioni cinetiche. Si è deciso, quindi, di applicare la metodologia in questione a catalizzatori non commerciali e rispettivamente a base di PtBi e PdCuPt/C con un contenuto di platino al 20%. Questi sono stati aggiunti a isopropanolo, acqua e Nafion negli stessi rapporti e quantitativi utilizzati per i catalizzatori delle sezioni precedenti; la dispersione con la sonda da 750W è stata anche in questo caso compiuta per tempi pari a 20 minuti in presenza di ghiaccio e con un'ampiezza del 55%.

Si sono determinate le attività specifiche e massiche riportate nella *Tabella 6.8* seguente.

<i>Sonda 750</i>		<i>Pt-Bi</i>			<i>PdCuPt</i>		
		5	10	20	5	10	20
<i>Velocità di scansione (mV/s)</i>							
<i>Potenziale di semionda, E_{1/2} (V)</i>		0,74	0,78	0,79	0,82	0,83	0,82
<i>Is in aria (mA/cm²)</i>	0,8 V	7,06	14,20	19,39	30,32	7,06	14,20
	0,85V	2,52	4,66	6,51	6,66	2,52	4,66
	0,9 V	0,51	1,02	1,61	0,96	0,51	1,02
<i>Is in O₂ (μA/cm² platino)</i>	0,8 V	55,66	112,02	152,90	239,14	55,66	112,02
	0,85V	19,91	36,75	51,35	52,52	19,91	36,75
	0,9 V	4,06	8,04	12,70	7,55	4,06	8,04
<i>Im in aria (mA/mgPt. attivo)</i>	0,8 V	0,62	1,24	1,70	2,65	0,62	1,24
	0,85V	0,22	0,41	0,57	0,58	0,22	0,41
	0,9 V	0,05	0,09	0,14	0,08	0,05	0,09
<i>Im in O₂ (mA/ mgPt. attivo)</i>	0,8 V	4,87	9,81	13,39	20,93	4,87	9,81
	0,85V	1,74	3,22	4,50	4,60	1,74	3,22
	0,9 V	0,36	0,70	1,11	0,66	0,36	0,70

Tabella 6.8: Attività specifiche per inchiostri con catalizzatori non commerciali e a base di Pt-Bi e PdCuPt.

Dai dati si evince che si ottengono dei valori di attività specifica e massica molto più basse rispetto ai catalizzatori commerciali. Le cause di ciò potrebbero essere connesse alle tecniche di sintesi utilizzate o dalla presenza di contaminanti che influiscono negativamente nei confronti dell'ORR.

Si sono testati anche degli inchiostri contenenti ionomeri a catena corta aggiunti al catalizzatore considerato più performante (il Pt₃Co), all'isopropanolo e all'acqua seguendo la procedura adottata anche per gli altri inchiostri. Si sono ottenuti anche in questo caso valori non ottimali, probabilmente perché il rapporto ionomero/carbonio utilizzato per le prove precedenti (molto basso e pari al 10%) non risultava ottimale per l'utilizzo degli ionomeri in questione. Un suo aumento ha contribuito all'ottenimento di risultati migliori.

6.4 Confronto con i dati della letteratura

Si riportano di seguito nella *Tabella 6.9* i valori di ECSA e di attività specifica di campioni ottenuti in modalità differenti tra loro, per avere un confronto e stabilire dove si collocano i risultati ottenuti mediante le prove di questo lavoro.

Anche i valori dall'1 al 12 sono stati ottenuti da studi compiuti per ottimizzare la tecnica di dispersione; in questo caso però non si è determinato quale strumento o quali specifiche portassero a inchiostri con migliori prestazioni, in questi casi si è cercato di ottimizzare la dispersione da un punto di vista chimico modificando il pH della soluzione per facilitare la creazione di un inchiostro omogeneo.

	Campioni	ECSA ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{pt}}$)	I_s ($\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{pt}}$)	Reference
1.	Pt/C 10 wt% ink pH 3.5 (N ₂ Flow)	98.4	576	
2.	Pt/C 10 wt% ink pH 7.4 (N ₂ Flow)	98.7	60	
3.	Pt/C 10 wt% ink pH 9.4 (N ₂ Flow)	131.8	121	
4.	Pt/C 10 wt% ink pH 3.5 (IPA:H ₂ O)	127.9	899	
5.	Pt/C 10 wt% ink pH 7.4 (IPA:H ₂ O)	121.3	485	
6.	Pt/C 10 wt% ink pH 9.4 (IPA:H ₂ O)	75.0	105	
7.	Pt ₃ Co/C 30 wt% ink pH 3.5 (N ₂ Flow)	89.6	1313	
8.	Pt ₃ Co/C 30 wt% ink pH 7.4 (N ₂ Flow)	79.2	244	
9.	Pt ₃ Co/C 30 wt% ink pH 9.4 (N ₂ Flow)	152.9	103	
10.	Pt ₃ Co/C 30 wt% ink pH 3.5 (IPA:H ₂ O)	117.4	2014	
11.	Pt ₃ Co/C 30 wt% ink pH 7.4 (IPA:H ₂ O)	104.1	352	
12.	Pt ₃ Co/C 30 wt% ink pH 9.4 (IPA:H ₂ O)	140.0	139	
13.	Pt/C 15 wt%	147	230	[30,31]
14.	Pt/C 15 wt%	147	-	[31]
15.	Pt/HSAC (Pt ₁₀₀) 28.2 wt%	73	179	[32]
16.	Pt/C 45wt%	63	166	[33]
17.	Pt/C 22wt%	20-22	100-120	[34]
18.	Pt/KB _{IW} 20 wt%	75	1076	[35]
19.	Pt/KB _{TKK} 19.3% wt%	83	450	[35]
20.	Pt/V* 20 wt% (*V: XC-72)	74	828	[36]
21.	Pt/C 47wt% (TKK)	75	180	[37]
22.	Pt/C 46wt% (TKK)	86	210	[37]
23.	Pt/C 20wt% (E TEK)	71	170	[37]
24.	Pt/Vu 40wt% (E TEK)	35	200	[37]
25.	Pt/Vu 40wt% (E TEK)	66	210	[38]
26.	Pt/C	-	607	[39]
27.	Pt/C	-	536	[39]
28.	Pt/C 20 wt% (TEC10V20E)	70	270	[40]
29.	Pt/C 10wt%	115	120	[41]
30.	Pt/C 20wt%	82.8	190	[41]
31.	Pt/C 40wt%	56	220	[41]

32.	Pt/C 46wt% (0.05mg _{pt} cm ⁻²)	70	343	[42,43]
33.	Pt/C 46wt% (0.1mg _{pt} cm ⁻²)	68	272	[42,43]
34.	Pt/C 46wt% (0.2mg _{pt} cm ⁻²)	64	234	[42,43]
35.	Pt/C 46wt% (0.3mg _{pt} cm ⁻²)	48	223	[42,43]
36.	Pt/C 46wt% (0.4mg _{pt} cm ⁻²)	41	213	[42,43]
37.	Pt/C 30wt% (0.85V)	60	318	[44]
38.	Pt/C 30wt% CB (Ketjen Black EC-300J)	56.8	110	[45]
39.	Pt/C 20wt% (0.95V)	-	100	[46]
40.	Pt/C 46wt%	108	63.8	[47]
41.	Pt/HSC (Water/IPA/Nafion)	99	275	[48]
42.	Pt/HSC (Water/IPA/Surfactant)	98	506	[48]
43.	Pt/Vulcan (Water/IPA/Nafion)	69	527	[48]
44.	Pt/Vulcan (Water/IPA)	65	914	[48]
45.	Pt/C (TEC10E50E)	95	587	[49]
46.	Pt : TKK TEC10E50E	91	602	[50]
47.	Pt/C : Nafion	95	619	[50]
48.	50 wt% Pt/C HP (E-TEK)	55	693	[51]
49.	46% wt Pt/C (TKK)	95	587	[51]
50.	Pt/C 46wt% (Water/IPA/Nafion) Air oven	99	275	[52]
51.	Pt/C 46wt% (Water/IPA/Nafion) IPA oven	95	587	[52]
52.	Pt/C 46wt% (Water/IPA/Surfactant) Air oven	98	506	[52]
53.	Pt/C 46wt% (Water/IPA/Nafion) IPA oven	95	812	[52]
54.	Pt/HSC 46.4 wt% (TKK)	99	1180	[53]
55.	Pt/V 29wt%	93.5	1010	[54]
56.	Pt/HSC 38wt%	120	820	[54]
57.	Pt/HSC 26.1wt%	136	740	[54]
58.	Pt/HSC 46wt%	101	506	[55]
59.	Pt/HSC 28.2wt%	73	179	[56]
60.	Pt/C 46wt% (2-5nm)	74	146	[57]
61.	Pt/Vulcan 20wt%	61	347	[66]
62.	Pt/C _{Premetek}	81	-	[58]
63.	Pt/C (E-TEK 0.02mg cm ⁻²)	42.2	300	[59]
64.	Pt _x Co _{1-x} /C (TKK)	50	550	[37]
65.	PtCo/C (9:1)	-	497	[60]
66.	Pt ₇₅ Co ₂₅ /C	83	203	[61]
67.	Pt ₂₀ Co ₈₀ /C	79	238	[61]
68.	Pt ₂₅ Co ₇₅ /C	70	491	[33]
69.	PtCo/C 46.5wt%	54.7	554	[47]
70.	PtCo/C (5.5nm, 0.95V)	30.1	-	[62]
71.	PtCo/C (4.4nm, 0.95V)	42.3	-	[62]
72.	PtCo/C (2nm, 0.95V)	67.2	-	[62]
73.	Pt ₃ Co-400°C (NP: 4.8nm)	102	310	[63]

74.	Pt ₃ Co/C -700°C (NP: 7.2nm)	99	1100	[63]
75.	Pt ₃₀ Co ₇₀ /C (0.75V)	175	1060	[64]
76.	Pt ₃₀ Co ₇₀ /C-900°C (0.75V)	30	2060	[64]
77.	Pt ₃₇ Co ₆₃ /HSAC	51	734	[32]
78.	Pt ₆₆ Co ₃₄ /C	41	2007	[65]
79.	Pt ₈₀ Co ₂₀ /C	37	1588	[65]
80.	Pt ₈₅ Co ₁₅ /C	43	1637	[65]
LAVORO IN ESAME				
81.	Pt/C 10% 20 min. senza ghiaccio	74,02	-	
82.	Pt/C 10% 30 min, senza ghiaccio	145,98	-	
83.	Pt/C 10% 35 min, senza ghiaccio	49,6	-	
84.	Pt/C 10% 25 min, con ghiaccio	133,21	-	
85.	Pt/C 20% 25 min. senza ghiaccio	156,02	-	
86.	Pt/C 20% 30 min. senza ghiaccio	57,56	-	
87.	Pt/C 20% 25 min. con ghiaccio	69,66	-	
88.	Pt ₃ Co/C 30% 30 min. senza ghiaccio	84,54	-	
89.	Pt ₃ Co/C 30% 35 min. senza ghiaccio	72,31	-	
90.	Pt ₃ Co/C 30% 20 min. con ghiaccio	150,31	-	
91.	Pt/C 10% sonda 750, @0.9 V, 10mv/s	-	46,04	
92.	Pt/C 10% sonda 135, @0.9 V, 10mv/s	-	14,54	
93.	Pt/C 10% vasca, @0.9 V, 10mv/s	-	2,14	
94.	Pt/C 20% sonda 750, @0.9 V, 10mv/s	-	79,93	
95.	Pt/C 20% sonda 135, @0.9 V, 10mv/s	-	25,49	
96.	Pt/C 20% vasca, @0.9 V, 10mv/s	-	11,76	
97.	Pt ₃ Co/C 30% 750, @0.9 V, 10mv/s	-	70,21	
98.	Pt ₃ Co/C 30% 135, @0.9 V, 10mv/s	-	10,03	
99.	Pt ₃ Co/C 30% vasca, @0.9 V, 10mv/s	-	28,29	

Tabella 6.9: valori a confronto di ECSA e I_s tra dati provenienti da analisi bibliografica e da analisi effettuate nel lavoro in esame.

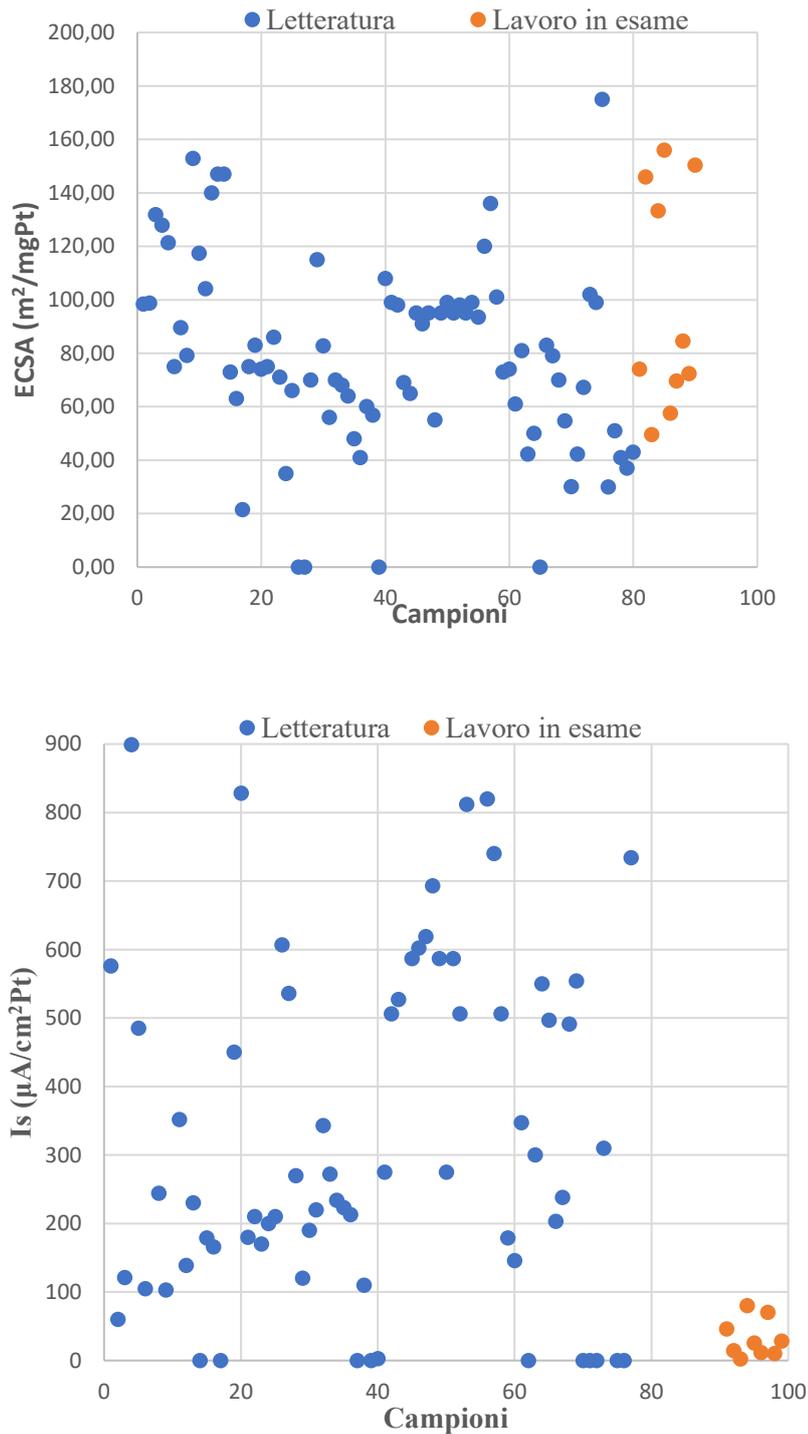


Figure 6.8: Grafici a confronto dei parametri di ECSA e di attività specifica ottenuti da analisi bibliografica e dal lavoro in esame (da Tabella 6.9). Le attività specifiche sono valutate a 0.9 V.

Si osserva che i valori di attività ottenuti dal lavoro in esame sono inferiori rispetto a quelli utilizzati come confronto e derivanti dalla letteratura. Una motivazione, come già detto nelle sezioni precedenti, potrebbe derivare dall'utilizzo di aria al posto dell'ossigeno puro.

Altre motivazioni potrebbero essere:

- dovute a una bassa aliquota utilizzata durante le prove e quindi un ridotto rapporto ionomero/carbonio utilizzato;
- nel caso delle sonde, dovute alla contaminazione derivante dall'immersione della sonda direttamente nell'inchiostro;
- dovute a un posizionamento non corretto dei campioni durante la dispersione nel caso si siano utilizzate vasche a ultrasuoni;
- una profondità non adeguata delle sonde all'interno dell'inchiostro.

Sono stati, inoltre, determinati i valori della pendenza di Tafel e della corrente di scambio per i catalizzatori più performanti (Pt₃Co/C al 30% e Pt/C al 20%) per avere un confronto con i parametri di letteratura.

Dalla letteratura ([67;68;69]) emerge in particolare che, per gli elettrocatalizzatori per l'ORR a base di platino, a seconda dell'intervallo di potenziale selezionato si possono avere due differenti valori di pendenza di Tafel. Questi sono rappresentativi del cambiamento nelle modalità con cui le specie si adsorbono sul platino: per valori di sovrapotenziali bassi una pendenza di 60 mV è affine all'adsorbimento descritto mediante le isoterme di Temkin; per pendenze di 120 mV, che si ottengono per sovrapotenziali più elevati, i meccanismi di adsorbimento seguono le isoterme di Langmuir. Per questi motivi, definire i valori di Tafel aiuta a stabilire qual è il meccanismo ricorrente.

I valori utilizzati come confronto per quanto riguarda la densità di corrente di scambio in ambiente acido e utilizzando platino e Nafion sono stati trovati in letteratura ([70]) e sono di circa 10⁻⁹/10⁻¹⁰ A/cm².

Si riportano di seguito nelle *Figure 6.8-6.9* i grafici utilizzati per l'ottenimento di tali parametri.

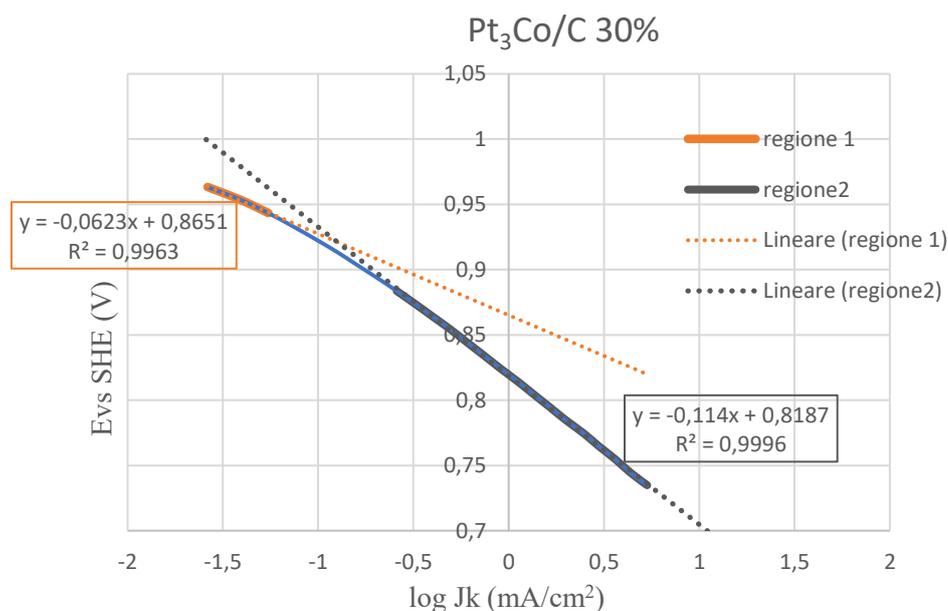


Figura 6.8: Tafel plot per un inchiostro contenente Pt₃Co/C al 30% e ottenuto mediante dispersione attraverso la sonda da 750W.

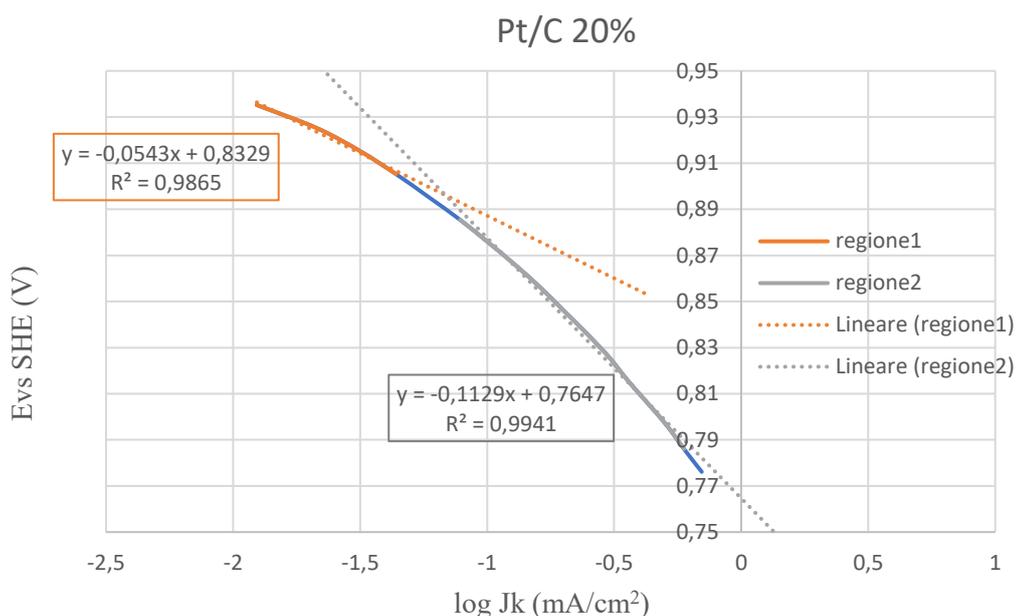


Figura 6.9: Tafel plot per un inchiostro contenente Pt/C al 20% e ottenuto mediante dispersione attraverso la sonda da 750W.

Dall'analisi dei grafici ottenuti nelle *Figure 6.8 e 6.9*, sono stati ricavati i valori della pendenza di Tafel e della corrente di scambio seguendo le indicazioni riportate nel *Paragrafo 6.2*. Nella *Tabella 6.10* seguente si riportano i risultati ottenuti, che risultano in accordo con quelli citati poc'anzi.

	<i>Pendenza di Tafel (mV/dec)</i>		<i>j0 (mA/cm²)</i>
	Regione 1	Regione 2	
<i>Pt₃Co/C 30%</i>	62,3	114,0	6,58 E-08
<i>Pt/C 20%</i>	54,3	112,9	1,68 E-07

Tabella 6.10: Pendenza di Tafel e corrente di scambio per inchiostri contenenti Pt₃Co/C 30% e Pt/C 20%.

7. Conclusioni

L'obiettivo del lavoro era quello di inquadrare inizialmente le problematiche connesse all'utilizzo dell'idrogeno e delle PEMfc. Queste ultime sono ancora in via di ottimizzazione e tra tutti i suoi componenti quello che richiede maggior attenzione è risultato essere lo strato catalitico presente sul catodo. Esistono diversi aspetti che influenzano gli inchiostri catalitici depositati tra i quali: la struttura e la tipologia dei catalizzatori stessi e la struttura e il quantitativo ottimale degli ionomeri da inserire. Tuttavia, si è scoperto che anche la tecnica di dispersione dell'inchiostro influenza le prestazioni. Da questo si è deciso di valutare come diverse tecniche (vasca a ultrasuoni e sonde con diverse specifiche) di dispersione determinano variazioni nei valori di ECSA e di attività.

Dall'analisi degli inchiostri ottenuti mediante la vasca ad ultrasuoni e in assenza di ghiaccio, si è osservato che all'aumentare del tempo di miscelazione si ha una riduzione del valore dell'ECSA e, inoltre, per il Pt/C al 10 e 20% per tempi prossimi ai 50 minuti l'inchiostro risulta essere completamente disomogeneo e non depositabile sull'elettrodo. Da questo si evince che esiste un tempo ottimale di dispersione per ottenere un inchiostro omogeneo e con parametri ottimali di area attiva. In aggiunta si è osservato che in presenza di ghiaccio (utilizzato per risolvere l'aumento di temperatura che consegue dall'utilizzo degli ultrasuoni) si ottengono valori di ECSA elevati (circa 130, 70, 150 m²/g rispettivamente per Pt/C 10%, Pt/C 20% e Pt₃Co/C 30%) già con tempi di dispersione pari a 20-25 minuti.

Per quanto riguarda le attività dei catalizzatori nei confronti dell'ORR, confrontando le diverse tecniche la sonda da 750W è risultata la tecnica che ha condotto a inchiostri maggiormente uniformi e con migliori prestazioni in termini di attività specifica e massica. Inoltre, tra i catalizzatori il Pt₃Co/C e il Pt/C al 20% sono quelli che hanno mostrato i risultati migliori in termini di attività specifica e massica, raggiungendo rispettivamente valori pari a 273,90 e 249,58 μA/cm² e 50 e 22 mA/mg_{Pt, attivo} valutati a 0.85V.

Tuttavia, i dati ottenuti dal lavoro in esame risultano bassi se confrontati con i valori provenienti da altri studi trovati in letteratura. Una motivazione deriva sicuramente dal fatto che per il lavoro in esame si è utilizzata aria per la reazione ORR e non ossigeno. Si è infatti dimostrato che in soluzioni acquose la solubilità dell'aria è inferiore rispetto all'ossigeno puro e, inoltre, contenendo anche azoto il contributo relativo all'assorbimento di ossigeno è ancora più basso. Altre motivazioni, potrebbero riguardare: l'utilizzo di un sistema di raffreddamento non controllato; l'immersione diretta negli inchiostri nel caso delle sonde; il posizionamento dei campioni nel caso della vasca e la profondità di immersione nel caso della sonda; l'utilizzo di un'aliquota bassa di inchiostro che implica un rapporto di ionomero/carbonio altrettanto basso.

Studi futuri, che si concentrano sull'influenza della fabbricazione dell'inchiostro sulle prestazioni dei catalizzatori, potrebbero rivolgere l'attenzione su diversi aspetti:

1. Utilizzo di un sistema di controllo di temperatura più funzionale;
2. Utilizzo di sonde con materiali che non contaminano l'inchiostro;
3. Determinazione della giusta profondità di immersione delle sonde e del corretto posizionamento all'interno di una vasca a ultrasuoni;
4. La determinazione del corretto rapporto ionomero/carbonio.

8. Simboli

G_{toe}	Giga-tonnellata equivalente di petrolio
VD	Densità volumetrica, [kg/m ³]
GD	Densità gravimetrica, [wt %]
EW	Peso equivalente, [g/eq]
IEC	Capacità di scambio ionico, [meq/g]
I_k	Corrente cinetica, [A]
J_k	Densità di corrente cinetica [mA/ cm ²]
$E_{1/2}$	Potenziale di semionda o Half wave potential, [V]
$ECSA$	Area elettrochimicamente attiva, m _{Pt} ² /g _{Pt}
L_{pt}	Carico di Platino, [mgPt/ cm ²]
Q_{ads}	Carica necessaria per l'adsorbimento, [C]
A_g	Area elettrodo, [cm ²]
I_s	Attività specifica, [μA/ cm ² _{Pt}]
I_m	attività massica, [mA/ mg _{Pt}]
TS	Tafel slop o pendenza di Tafel, [mV/dec]
i_0	Corrente di scambio [mA]
j_0	Densità di corrente di scambio, [mA/ cm ²]
K_A	Costante di Henry della specie A, [atm]
x_A	Frazione molare del componente A
P_A	Pressione parziale del componente A, [atm]

9. Riferimenti bibliografici

E-book

- i. Sari, Mufrettin Murat Temizel, Cenk Canbaz, Celal Hakan Saputelli, Luigi A. Torsæter, Ole. *Sustainable Materials for Transitional and Alternative Energy, Volume 2 - 5.2.1 Fuel Cells versus Batteries and Heat Engines*. (pp. 213,266), 2021, Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012K0QS1/sustainable-materials/fuel-cells-versus-batteries>
- ii. Krysinski, Tomasz Malburet, François. *Energy and Motorization in the Automotive and Aeronautics Industries - 4.1.1 Primary Energy Sources*. (pp. 171,194), 2020, John Wiley & Sons. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012IQDP2/energy-motorization-in/primary-energy-sources>
- iii. Shekhawat, Dushyant Spivey, J.J. Berry, David A., *Fuel Cells - Technologies for Fuel Processing - 2.1 Introduction*, 2011, Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BIPZFB/fuel-cells-technologies/introduction>
- iv. Uktam R. Salomov, Eliodoro Chiavazzo, Pietro Asinari, *Pore-scale modeling of fluid flow through gas diffusion and catalyst layers for high temperature proton exchange membrane (HT-PEM) fuel cells, Computers & Mathematics with Applications*, Volume 67, Issue 2. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt009FEYFA/current-application-polymers/proton-conducting-membranes>
- v. Al-Ahmed, Amir, *Current Application of Polymers and Nano Materials - 11.2.1 Proton Conducting Membranes*, 2010, Trans Tech Publications Ltd. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt009FEYFA/current-application-polymers/proton-conducting-membranes>
- vi. Washburn, E.W.. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology (1st Electronic Edition)*. (pp. 257), 1926 - 1930;2003, Knovel. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpICTNDPC4/international-critical/international-critical>

Articoli e sitografia

1. Pavlos Nikolaidis, Andreas Poullikkas, *A comparative overview of hydrogen production processes*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 67, 2017, Pages 597-611, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
2. Wang, H., Wang, R., Sui, S. et al. *Cathode Design for Proton Exchange Membrane Fuel Cells in Automotive Applications*. *Automot. Innov.* **4**, 144–164 (2021). <https://doi.org/10.1007/s42154-021-00148-y>
3. Jinnouchi, R., Kudo, K., Kodama, K. et al. *The role of oxygen-permeable ionomer for polymer electrolyte fuel cells*. *Nat Commun* **12**, 4956 (2021).
<https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1038/s41467-021-25301-3>
4. Krishan Talukdar, Pawel Gazdzicki, K. Andreas Friedrich. *Comparative investigation into the performance and durability of long and short side chain ionomers in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. *Journal of Power Sources*. Volume 439. 2019, 227078, ISSN 0378-7753. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227078>
5. Ruiyu Jiang, Siu on Tung, Zhe Tang, Lei Li, Liang Ding, Xinguo Xi, Yuyu Liu, Lei Zhang, Jiujun Zhang, *A review of core-shell nanostructured electrocatalysts for oxygen reduction reaction*, *Energy Storage Materials*, Volume 12, 2018, Pages 260-276, ISSN 2405-8297, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.11.005>
6. Dustin Banham and Siyu Ye, *Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective*, *ACS Energy Letters* **2017** 2 (3), 629-638, DOI: [10.1021/acsenergylett.6b00644](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00644)
7. Maryam Kiani, Xiao Qing Tian, Wenxing Zhang, *Non-precious metal electrocatalysts design for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: Recent advances, challenges and future perspectives*, *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 441, 2021, 213954, ISSN 0010-8545, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213954>
8. Fossil Fuels - Our World in Data, <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>
9. Swapan K Ghosh, Bablu K Ghosh. *Fossil Fuel Consumption Trend and Global Warming Scenario: Energy Overview*. *Glob J Eng Sci*, Volume 5 - Issue 2, 2020, ISSN: 2641-2039 , DOI: 10.33552/GJES.2020.05.000606 .
10. Joakim Andersson, Stefan Grönkvist, *Large-scale storage of hydrogen*, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 44, Issue 23, 2019, Pages 11901-11919, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>
11. Applicazioni spaziali di idrogeno e celle a combustibile | NASA, <https://www.nasa.gov/content/space-applications-of-hydrogen-and-fuel-cells>

12. Tecnologia | H2 INDUSTRIES (h2-industries.com), <https://h2-industries.com/it/tecnologia/>
13. Kasper T. Møller, Torben R. Jensen, Etsuo Akiba, Hai-wen Li, *Hydrogen - A sustainable energy carrier*, Progress in Natural Science: Materials International, Volume 27, Issue 1, 2017, Pages 34-40, ISSN 1002-0071, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.014>
14. Rivard E, Trudeau M, Zaghbi K. *Hydrogen, Storage for Mobility: A Review.*, Materials. 2019; 12(12):1973. <https://doi.org/10.3390/ma12121973>
15. Jiao, K., Xuan, J., Du, Q. et al., *Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells.*, Nature 595, 361–369 (2021). <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1038/s41586-021-03482-7>
16. Young-Chul Park, Katsuyoshi Kakinuma, Hiroyuki Uchida, Masahiro Watanabe, Makoto Uchida, *Effects of short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers as binders on the performance of low Pt loading fuel cell cathodes*, Journal of Power Sources, Volume 275, 2015, Pages 384-391, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.149>.
17. Anusorn Kongkanand e Mark F. Mathias, *The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells.*, The Journal of Physical Chemistry Letters 2016 7 (7), 1127-1137 DOI: 10.1021/acs.jpcelett.6b00216
18. Hubert A. Gasteiger and Nenad M Marković, *Just a Dream—or Future Reality*, Science, 3 Apr 2009, Vol 324, Issue 5923, pp. 48-49, DOI:10.1126/science.1172083
19. Venkata Yarlagadda, Michael K. Carpenter, Thomas E. Moylan, Ratandeep Singh Kukreja, Roland Koestner, Wenbin Gu, Levi Thompson, and Anusorn Kongkanand, *Boosting Fuel Cell Performance with Accessible Carbon Mesopores*, ACS Energy Letters 2018 3 (3), 618-621, DOI: 10.1021/acscenergylett.8b00186
20. M. Garside, 2021, • [Platinum-group metal reserves worldwide 2020 | Statista, https://www.statista.com/statistics/1175466/global-platinum-group-metal-reserves/#:~:text=The%20global%20reserves%20of%20platinum-group%20metals%20%28PGMs%3B%20including,to%20an%20estimated%2069%2C000%20metric%20tons%20in%202020](https://www.statista.com/statistics/1175466/global-platinum-group-metal-reserves/#:~:text=The%20global%20reserves%20of%20platinum-group%20metals%20%28PGMs%3B%20including,to%20an%20estimated%2069%2C000%20metric%20tons%20in%202020)
21. [Price charts - PMM \(matthey.com\)](http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts), <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts>
22. Bing Li, Yang Liu, Yuqing Guo, Daozeng Yang, Daijun Yang, Pingwen Ming, Cunman Zhang, *Controlling the microscopic morphology and permeability of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells by adjusting catalyst ink agglomerates*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 46, Issue 63, 2021, Pages 32215-32225, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.216>.
23. Hyunho Shin, Sangwook Lee, Hyun Suk Jung, Jong-Bong Kim, *Effect of ball size and powder loading on the milling efficiency of a laboratory-scale wet ball mill*, Ceramics

International, Volume 39, Issue 8, 2013, Pages 8963-8968, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.093>.

24. Hidenori Kuroki, Keiichiro Onishi, Keiichi Asami, and Takeo Yamaguchi, *Catalyst Slurry Preparation Using a Hydrodynamic Cavitation Dispersion Method for Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Industrial & Engineering Chemistry Research 2019 58 (42), 19545-19550 DOI: 10.1021/acs.iecr.9b02111
25. Bruno G. Pollet, Jonathan T.E. Goh, *The importance of ultrasonic parameters in the preparation of fuel cell catalyst inks*, Electrochimica Acta, Volume 128, 2014, Pages 292-303, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.160>.
26. Pollet Bruno Georges and Shyam S. Kocha. "Using Ultrasound to Effectively Homogenise Catalyst Inks: Is This Approach Still Acceptable?", Johnson Matthey Technology Review, 2021 <https://doi.org/10.1595/205651321X16196162869695>
27. C. Alegre, A. Stassi, E. Modica, C. Lo Vecchio, A.S. Arico, V. Baglio, *Investigation of the activity and stability of Pd-based catalysts towards the oxygen reduction (ORR) and evolution reactions (OER) in iron-air batteries*, RSC Advances 5(32), The Royal Society of Chemistry, 2015.
28. Shicheng Xu, Yongmin Kim, Drew Higgins, Maha Yusuf, Thomas Francisco Jaramillo, Fritz B. Prinz, *Building upon the Koutecky-Levich Equation for Evaluation of Next-Generation Oxygen Reduction Reaction Catalysts*, Electrochimica Acta, Volume 255, 2017, Pages 99-108, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.145>.
29. Khadke, P., Tichter, T., Boettcher, T. et al. *A simple and effective method for the accurate extraction of kinetic parameters using differential Tafel plots*, Sci Rep 11, 8974 (2021). <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1038/s41598-021-87951-z>
30. Gan, L.; Heggen, M.; Rudi, S.; Strasser, P., *Core – Shell Compositional Fine Structures of Dealloyed Pt*, Nano Lett. 2012, 12, 5423–5430.
31. Vliet, D.F. Van Der; Wang, C.; Li, D.; Paulikas, A.P.; Greeley, J.; Rankin, R.B.; Strmcnik, D.; Tripkovic, D.; Markovic, N.M.; Stamenkovic, V.R., *Unique Electrochemical Adsorption Properties of Pt-Skin Surfaces.*, Angew. Chemie - Int. Ed. 2012, 51, 3139–3142.
32. Strasser, P. *Dealloyed Core-Shell fuel Cell Electrocatalysts*. Rev. Chem. Eng. 2009, 25, 255–295.
33. Mani, P.; Srivastava, R.; Strasser, P. *Dealloyed binary PtM₃ (M = Cu, Co, Ni) and ternary PtNi₃M (M = Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells*. J. Power Sources 2011, 196, 666–673.
34. Schmies, H.; Bergmann, A.; Drnec, J.; Wang, G.; Teschner, D.; Kühl, S.; Sandbeck, D.J.S.; Cherevko, S.; Gocyla, M.; Shviro, M.; et al. *Unravelling Degradation Pathways of Oxide-Supported Pt Fuel Cell Nanocatalysts under In Situ Operating Conditions*. Adv. Energy Mater. 2017, 1701663, 1–13.

35. Harzer, G.S.; Orfanidi, A.; El-sayed, H.; Madkikar, P.; Gasteiger, H.A. *Tailoring Catalyst Morphology towards High Performance for Low Pt Loaded PEMFC Cathodes*. J. of The Electrochem. Soc. 2018, 165, 770–779.
36. Alin Orfanidi, Pankaj Madkikar, Hany A El-Sayed, Gregor Simon Harzer, Tim Kratky, H.A.G. *The Key to High Performance Low Pt Loaded Electrodes*. J. of The Electrochem. Soc. 2017, 164, 418–426.
37. Gasteiger, H.A.; Kocha, S.S.; Sompalli, B.; Wagner, F.T. *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs*. Appl. Catal. B. Environ. 2005, 56, 9–35.
38. Paulus, U.A.; Wokaun, A.; Scherer, G.G.; Schmidt, T.J.; Stamenko, V. *Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes*. Electrochim. Acta 2002, 47, 3787–3798.
39. Fichtner, J.; Garlyyev, B.; Watzele, S.; El-, H.A.; Schwaemmlein, J.; Li, W.; Maillard, F.; Dubau, L.; Macak, J.; Holleitner, A.W.; et al. *Top-Down Synthesis of Nanostructured Platinum-Lanthanide Alloy Oxygen Reduction Reaction Catalysts: Pt_xPr/C as an Example*. ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 5129–5135.
40. Schw, J.N.; Harzer, G.S.; El-sayed, H.A.; Gasteiger, H.A.; Pf, P.; Blankenship, A. *Activity and Stability of Carbon Supported Pt_xY Alloys for the ORR Determined by RDE and Single-Cell PEMFC Measurements*. J. of The Electrochem. Soc. 2018, 165, J3173–J3185.
41. Jackson, C.; Smith, G.T.; Inwood, D.W.; Leach, A.S.; Whalley, P.S.; Callisti, M.; Polcar, T.; Russell, A.E.; Levecque, P.; Kramer, D. *Electronic metal-support interaction enhanced oxygen reduction activity and stability of boron carbide supported platinum*. Nat. Commun. 2017, 8, 1–11.
42. Kriston, A.; Xie, T.; Popov, B.N. *Impact of Ultra-low Platinum loading on Mass Activity and Mass Transport in H₂ -Oxygen and H₂ -Air PEM Fuel Cells*. Electrochim. Acta 2014, 121, 116–127.
43. Kriston, A.; Xie, T.; Gamliel, D.; Ganesan, P.; Popov, B.N. *Effect of ultra-low Pt loading on mass activity of polymer electrolyte membrane fuel cells*. J. Power Sources 2013, 243, 958–963.
44. Huang, S.; Ganesan, P.; Popov, B.N. *Electrocatalytic Activity and Stability of Titania-Supported Platinum – Palladium Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*. ACS Catal. 2012, 2, 825–831.
45. Jung, W.S.; Popov, B.N. *Hybrid cathode catalyst with synergistic effect between carbon composite catalyst and Pt for ultra-low Pt loading in PEMFCs*. Catal. Today 2017, 295, 65–74.
46. Chen Chen, Yijin Kang, Ziyang Huo, Zhongwei Zhu, Wenyu Huang, Huolin L. Xin, Joshua D. Snyder, Dongguo Li, Jeffrey A. Herron, Manos Mavrikakis, Miaofang Chi, 6 Karren L. More, Yadong Li, Nenad M. Markovic, Gabor A. Somorjai, Peidong Yang,

- V.R.S. *Highly Crystalline Multimetallic Nanoframes with Three-Dimensional Electrocatalytic Surfaces*. *Science* (80-.). 2014, 343, 1339–1343.
47. Takahashi, I.; Kocha, S.S. *Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes*. *J. Power Sources* 2010, 195, 6312–6322.
48. Kocha, S.S.; Zack, J.W.; Alia, S.M.; Neyerlin, K.C.; Pivovar, B.S. *Influence of Ink Composition on the Electrochemical Properties of Pt/C Electrocatalysts*. *ECS Trans.* 2012, 50, 1475–1485.
49. Shinozaki, K.; Zack, J.W.; Pylypenko, S.; Pivovar, B.S.; Kocha, S.S. *Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique II . Influence of Ink Formulation , Catalyst Layer Uniformity and Thickness*. *J. ofThe Electrochem. Soc.* 2015, 162, 1384–1396.
50. Curnick, O.J.; Pollet, G.; Mendes, P.M. *Nafion stabilised Pt / C electrocatalysts with efficient catalyst layer ionomer distribution for proton exchange membrane fuel cells*. *RSC Adv.* 2012, 2, 8368–8374.
51. Garsany, Y.; Ge, J.; St-pierre, J.; Rocheleau, R. *Analytical Procedure for Accurate Comparison of Rotating Disk Electrode Results for the Oxygen Reduction Activity of Pt / C*. *J. ofThe Electrochem. Soc.* 2014, 161, 628–640.
52. Renewable, N. *Enhanced Oxygen Reduction Activity on Pt/C for Nafion-free, Thin, Uniform Films in Rotating Disk Electrode Studies*. *ECS Trans.* 2013, 58, 15–26.
53. Shinozaki, K.; Zack, J.W.; Richards, R.M.; Pivovar, B.S.; Kocha, S.S. *Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique I . Impact of Impurities , Measurement Protocols and Applied Corrections*. *J. ofThe Electrochem. Soc.* 2015, 162, 1144–1158.
54. Shinozaki, K.; Morimoto, Y.; Pivovar, B.S.; Kocha, S.S. *Re-examination of the Pt Particle Size Effect on the Oxygen Reduction Reaction for Ultrathin Uniform Pt/C Catalyst Layers without Influence from Nafion*. *Electrochim. Acta* 2016, 213, 783–790.
55. Papandrew, A.B.; Iii, W.A.; Goenaga, G.A.; Kocha, S.S.; Zack, J.W.; Pivovar, B.S.; Zawodzinski, T.A. *Oxygen Reduction Activity of Vapor-Grown Platinum Nanotubes*. *J. ofThe Electrochem. Soc.* 2013, 160, 848–852.
56. M. Oezaslan, F. Hasché, P.S. *Structure-Activity Relationship of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ Nanoparticle Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in PEMFC*. *ECS Trans.* 2010, 33, 333–341.
57. Song, D.; Oh, S.; Kim, H.; Cho, E. *Ga-Doped Pt–Ni Octahedral Nanoparticles as a Highly Active and Durable Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction*. *Nano Energy* 2018, 18, 2450–2458.
58. Ghavidel, M.R.Z.; Monteverde, A.H.A.; Specchia, S.; Easton, E.B. *The relationship between the structure and ethanol oxidation activity of Pt-Cu / C alloy catalysts*. *Electrochim. Acta* 2017, 230, 58–72.

59. Alipour, R.; Esfahani, M.; Vankova, S.K.; Videla, A.H.A.M.; Specchia, S. *Innovative carbon-free low content Pt catalyst supported on Mo-doped titanium suboxide (Ti₃O₅-Mo) for stable and durable oxygen reduction reaction*. Appl. Catal. B, Environ. 2017, 201, 419–429.
60. Kristian, N.; Yu, Y.; Lee, J.; Liu, X.; Wang, X. *Synthesis and characterization of Co core – Pt shell electrocatalyst prepared by spontaneous replacement reaction for oxygen reduction reaction*. Electrochim. Acta 2010, 56, 1000–1007.
61. Jayasayee, K.; Veen, J.A.R. Van; Manivasagam, T.G.; Celebi, S.; Hensen, E.J.M.; Bruijn, F.A. *De Oxygen reduction reaction (ORR) activity and durability of carbon supported PtM (Co , Ni , Cu) alloys : Influence of particle size and non-noble metals*. Appl. Catal. B Environ. 2012, 111–112, 515–526.
62. Natalia Macauley, Rangachary Mukundan, David Langlois, K. C. Neyerlin, Shyam Kocha, Karren More, Madeline Odgaard, and R.L.B. *Durability of PtCo/C Cathode Catalyst Layers Subjected to Accelerated Stress Testing*. ECS Trans. 2016, 75, 281–287.
63. Wang, D.; Xin, H.L.; Hovden, R.; Wang, H.; Yu, Y.; Muller, D.A.; Disalvo, F.J.; Abruña, H.D. *Structurally ordered intermetallic platinum–cobalt core–shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts*. Nat. Mater. 2012, 12, 81–87.
64. Jeon, M.K.; Zhang, Y.; Mcginn, P.J. *A comparative study of PtCo , PtCr , and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction*. Electrochim. Acta 2010, 55, 5318–5325.
65. Papadias, D.D.; Ahluwalia, R.K.; Kariuki, N.; Myers, D.; More, K.L.; Cullen, D.A.; Sneed, B.T.; Neyerlin, K.C.; Mukundan, R.; Borup, R.L.; et al. *Durability of Pt-Co Alloy Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathode Catalysts*. J. of The Electrochem. Soc. 2018, 165, 3166–3177.
66. Baturina, O.A.; Swider-lyons, K.E. *Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen*. Anal. Chem. Featur. 2010, 82, 6321–6328.
67. Dustin W. Banham, Jeff N. Soderberg, and Viola I. Birss, *Pt/Carbon Catalyst Layer Microstructural Effects on Measured and Predicted Tafel Slopes for the Oxygen Reduction Reaction*, The Journal of Physical Chemistry C 2009 113 (23), 10103-10111, DOI: 10.1021/jp809987g
68. Hui Meng and Pei Kang Shen, *Tungsten Carbide Nanocrystal Promoted Pt/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction*, The Journal of Physical Chemistry B 2005 109 (48), 22705-22709, DOI: 10.1021/jp054523a
69. Jeff N. Soderberg, Anne C. Co, Aislinn H. C. Sirk, and Viola I. Birss, *Impact of Porous Electrode Properties on the Electrochemical Transfer Coefficient*, The Journal of Physical Chemistry B 2006 110 (21), 10401-10410. DOI: 10.1021/jp060372f
70. Alexandra M.F.R. Pinto, Vânia B. Oliveira, Daniela S. Falcão, *2 - Direct alcohol fuel cells basic science*, Direct Alcohol Fuel Cells for Portable Applications, Academic

Press, 2018, Pages 17-80, ISBN 9780128118498, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811849-8.00002-4>.

71. <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/fuel-cell-characterization>
72. <https://phys.org/news/2015-04-multimetal-nanoframes-catalyst.html>
73. BP statistical review, 2019, <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
74. <https://www.recycledgoods.com/gilson-p1000-p200-p20-pipetman-lot-of-3/>
75. <https://it.vwr.com/store/product/21643094/bilance-semi-micro-con-ionizzatore-serie-sm-e-smg>
76. <http://www.soltec.it/d1/en/ultrasoniccleaner/18>
77. <https://www.sonics.com/liquid-processing/products/vibra-cell-processors/vcx-130/>
78. <https://www.sonics.com/liquid-processing/products/vibra-cell-processors/vcx-500-vcx-750/>
79. <https://www.als-japan.com/1388.html>
80. <https://www.fuelcellstore.com/graphite-rod-electrode>

10. Ringraziamenti

Giunta davanti a un traguardo così importante mi sento di ringraziare chi mi ha sostenuto e ha creduto in me più di quanto abbia fatto io stessa.

Un ringraziamento particolare va al mio relatore, Prof. Monteverde, che grazie alla sua disponibilità e ai suoi consigli mi ha guidato in una delle fasi più importanti del mio percorso accademico.

Voglio in primis ringraziare la mia famiglia, dalla quale ho avuto la fortuna di non dovermi allontanare per intraprendere questo lungo viaggio e che per questo mi ha coccolato, supportato e sopportato per tutta la durata degli studi.

Il ringraziamento più grande va ai miei genitori che mi hanno permesso di essere qui oggi e che, con tanti sacrifici, mi hanno consentito di affrontare sei anni di studi senza che io sentissi la mancanza di qualcosa. Li ringrazio anche per la pazienza che hanno avuto nel sopportarmi durante i momenti più difficili e carichi del mio percorso di studi. Una delle gioie più grandi sarà renderli fieri della fiducia che hanno riposto in me.

Ringrazio Emanuele, diventato da quasi cinque anni a questa parte il mio punto di riferimento e il mio pilastro. Grazie per essere sempre presente e per non avermi mai lasciato sola, sia quando c'era da gioire che quando mi trovavo di fronte a una sfida e non sapevo come affrontarla. Grazie perché hai trasformato tutte le mie paure in forza. Da quando sei presente nella mia vita mi hai aiutato a realizzarmi e a credere in me stessa. Sei unico e speciale ma, soprattutto, sei la mia persona.

Ringrazio le mie sorelle, Giusy e Tina, compagne di vita da sempre. Il destino ha voluto che fossimo sorelle, ma giorno dopo giorno noi gli dimostriamo che siamo qualcosa che va oltre. La nostra complicità e il supporto reciproco sono state fondamentali per superare qualsiasi ostacolo, accademico e non. Grazie per essere sempre presenti, sin da quando dividevamo la stanza ad ora che avete intrapreso le vostre strade, per le quali ne sono orgogliosa. Avere una sorella è una fortuna, ma averne due come voi lo è ancora di più.

Ringrazio anche i miei cognati, Davide e Salvatore, parte della famiglia e presenti durante tutto il mio percorso da studiosa. Grazie per le serate e le risate che hanno contraddistinto le poche pause dallo studio.

Ringrazio i miei nipotini Riccardo, Giulia e il nuovo arrivato Lorenzo, la vostra presenza alleggerisce sempre ogni situazione e mi porta in un'altra dimensione colma di affetto, gioia e spensieratezza. Grazie per i vostri giochi, i vostri baci e i vostri abbracci.

Ringrazio Laura, Nando, Davide e, in particolare, nonno Marino e nonna Pina, grazie per avermi accolto nella vostra famiglia, per avermi reso sempre partecipe e per aver gioito sempre con me dei miei successi.

E ora un ringraziamento va agli amici di sempre, che hanno conosciuto ogni lato di me ma le mie battute pessime e le mie paranoie e ansie non sono riuscite ad allontanarli.

Ringrazio Valeria, mio sostegno da ormai tantissimi anni. Non ricordo un traguardo o un momento in cui non ti ho vista presente e saperti oggi ancora qui a festeggiare con me mi rende felice. Grazie dell'amicizia vera e sincera, che dal liceo non ci ha mai permesso di allontanarci, se non per pochissimi giorni passati a pensarci a vicenda.

Ringrazio Giada, amica, compagna di risate, di cibo, di ansie e di molto altro; posso dire di aver condiviso con te quasi tutto del mio percorso al Politecnico: dalla scelta di intraprenderlo, alla follia di continuarlo e ai viaggi spassosi per raggiungerlo; ti ringrazio per avermi incoraggiata a non mollare mai e per essere stata sempre presente, come una luce guida nei momenti più bui.

Ringrazio Mili, amica, confidente e compagna di molti viaggi; grazie perché molto spesso mi hai saputo trasmettere la tua calma, che non mi contraddistingue per niente ed è stata fondamentale in molte situazioni; grazie anche per i consigli, le risate, gli allenamenti e tutte le cose che ci hanno legato e hanno reso speciale la nostra amicizia da 13 anni fino ad adesso.

Ringrazio Cecio, perché anche se ci vediamo meno non ricordo una serata passata insieme senza ridere di gusto e con le lacrime; grazie per questi momenti, per rendermi sempre partecipe dei tuoi traguardi e per essere presente sempre nei miei.

Ringrazio Ilaria, per le serate, per la risata contagiosa e per le imitazioni, una delle quali in pochi sappiamo che rimarrà sempre scolpita nella mente e negli audio di Telegram. Grazie per essere presente oggi a gioire con me.

Infine, volevo ringraziare tutte le persone che ho incontrato durante questo viaggio, ognuna di voi è stata preziosa perché mi ha arricchito delle vostre conoscenze e mi ha permesso di conoscere ulteriormente me stessa. Grazie anche a voi, per essere qui presenti e per aver avuto sempre delle buone parole per me.