

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

**Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori
Pt/C/MnO_x per la reazione di riduzione
dell'ossigeno in PEMFC**



Relatore: Prof.ssa Stefania Specchia

Co-relatore: Prof. Christian Durante

Candidato

Davide Storti

Marzo 2026

Indice

1. Obiettivo della Tesi	1
2. Introduzione	2
2.1 <i>Aspetti ambientali</i>	2
2.2 <i>Il peso del settore dei trasporti</i>	2
2.3 <i>Panorama Fuel Cell</i>	3
2.4 <i>PEMFC</i>	5
2.5 <i>Reazione di riduzione dell'ossigeno</i>	8
2.6 <i>Catalizzatori a base di Pt per ORR</i>	10
2.7 <i>Leghe di platino</i>	12
2.8 <i>Degradazione</i>	12
2.8.1 <i>Degradazione del carbonio</i>	13
2.8.2 <i>Degradazione del platino</i>	14
2.8.3 <i>Degradazione delle leghe di platino</i>	16
2.8.4 <i>Distaccamento delle particelle</i>	16
2.8.5 <i>Maturazione di Ostwald</i>	17
2.8.6 <i>Agglomerazione</i>	17
2.8.7 <i>Degradazione della membrana</i>	17
2.9 <i>Ossidi di manganese</i>	18
2.9.1 <i>Stabilità degli ossidi di manganese in ambiente acido</i>	19
2.9.2 <i>Vacanze di ossigeno negli ossidi di manganese nanoparticellari</i>	20
2.9.3 <i>Funzione di radical scavenger</i>	21
3. Caratterizzazione chimico-fisica	23
3.1 <i>Spettroscopia Raman</i>	23
3.1.1 <i>Procedura sperimentale per Spettroscopia Raman</i>	26
3.2 <i>Diffrazione ai raggi X</i>	26
3.2.1 <i>Legge di Bragg</i>	27
3.2.2 <i>Identificazione di fase e dimensione dei cristalliti</i>	29
3.2.3 <i>Procedura sperimentale per XRD</i>	30
4. Sintesi e caratterizzazione dei materiali	32
4.1 <i>Materiali e reagenti chimici impiegati</i>	32
4.2 <i>Riferimenti per la caratterizzazione chimico-fisica</i>	33
4.2.1 <i>Spettri Raman</i>	34
4.2.2 <i>XRD</i>	39
4.3 <i>Sintesi in Stato Solido</i>	43
4.3.1 <i>Procedure sperimentali</i>	44

4.4	<i>Sintesi Idrotermale</i>	54
4.4.1	Procedure sperimentali	54
4.5	Considerazioni finali	77
4.5.1	Sintesi in stato solido.....	78
4.5.2	Sintesi idrotermali	78
5.	Caratterizzazione Electrochimica	81
5.1	<i>Tecniche elettrochimiche</i>	82
5.1.1	Voltammetria ciclica	82
5.1.2	Voltammetria a scansione lineare.....	84
5.1.3	Cronoamperometria e Cronopotenziometria.....	85
5.1.4	Spettroscopia di impedenza elettrochimica.....	86
5.2	<i>RDE – Rotating Disk Electrode</i>	88
5.2.1	Procedura sperimentale	88
5.2.2	Risultati ottenuti	102
5.2.3	Considerazioni finali	109
5.3	<i>Gas Diffusion Electrode – GDE</i>	110
5.3.1	Procedura sperimentale	110
5.3.2	Materiali e reagenti utilizzati.....	110
5.3.3	Setup di cella GDE	110
5.3.4	Caratterizzazione elettrochimica prima e dopo l'ADT	121
5.3.5	Risultati sperimentali.....	126
6.	Conclusioni	132
7	Acronimi	134
8	Simboli	136
9	Bibliografia	138
10	Informazioni di supporto	144
10.1	<i>Preparazione dell'inchiostro catalitico in RDE</i>	144
10.2	<i>Titolazione complessometrica con EDTA post-sintesi</i>	145

Abstract

Le attuali proiezioni indicano, nel medio-lungo periodo, un incremento esponenziale della domanda globale di energia elettrica, a fronte di un sistema di generazione ancora fortemente dipendente da fonti fossili, responsabili di circa il 60% della produzione energetica globale.

In tale contesto, il settore dei trasporti rappresenta uno dei principali contributori al consumo energetico mondiale, assorbendo circa un terzo dell'energia primaria, e costituisce pertanto un ambito prioritario per la ricerca di strategie di decarbonizzazione.

Tra le soluzioni tecnologiche emergenti, le celle a combustibile con membrana a scambio protonico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), si configurano come dispositivi ad elevata efficienza per la produzione di energia elettrica a zero emissioni locali, idonei alla mobilità sostenibile.

La presente tesi si inserisce in questo scenario, focalizzandosi sulla sintesi e caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica di catalizzatori Pt/C/MnO₂ per la reazione catodica di riduzione dell'ossigeno (ORR) in PEMFC.

La presenza di vacanze di ossigeno sulla superficie del MnO₂ nanostrutturato contribuisce al miglioramento dell'attività e della stabilità del platino verso l'ORR, favorendo fenomeni di spillover dell'O₂ nei pressi dei siti catalitici di Pt. Inoltre, la presenza di stati di valenza multipli e facilmente interconvertibili negli ossidi di manganese consente cicli redox capaci di intercettare e neutralizzare specie radicaliche, comportandosi da scavenger.

Sono state investigate due differenti strategie di sintesi per la preparazione dei materiali Pt/C/MnO₂, quali sintesi in stato solido e idrotermale assistita da microonde.

L'avvenuta formazione di MnO₂ o di altre fasi del manganese è stata confermata mediante caratterizzazione chimico-fisica tramite diffrazione a raggi X (XRD) e spettroscopia Raman, consentendo l'identificazione delle fasi cristalline presenti.

L'attività catalitica dei materiali Pt/C/MnO₂ è stata valutata mediante metodologia RDE (Rotating Disk Electrode) in cella elettrochimica convenzionale, con confronto diretto rispetto al catalizzatore commerciale di riferimento TEC10E50E, al fine di determinare parametri chiave quali area elettrochimicamente attiva (ECSA), attività di massa (MA) e attività specifica (SA).

Il campione caratterizzato dalla migliore performance in RDE è stato ulteriormente sottoposto a test di degradazione accelerata in configurazione di cella GDE (Gas Diffusion Electrode), verificando la stabilità del catalizzatore in condizioni operative più rappresentative di una PEMFC reale.

1. Obiettivo della Tesi

L'obiettivo del progetto di tesi è la sintesi e caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica di catalizzatori Pt/C/MnO₂ per la reazione catodica di riduzione dell'ossigeno (ORR) in PEMFC.

L'introduzione del MnO₂ è finalizzata al miglioramento dell'attività elettrocatalitica verso l'ORR dei catalizzatori Pt/C, grazie alla sua funzione di scavenger di radicali perossidici e alla presenza di vacanze di ossigeno nell'ossido nanoparticellare.

Saranno investigate due strategie di sintesi per la preparazione dei materiali Pt/C/MnO₂, quali sintesi in stato solido e sintesi idrotermale assistita da microonde.

L'avvenuta formazione di MnO₂ o di altre fasi del manganese sarà confermata mediante caratterizzazione chimico-fisica tramite diffrazione a raggi X (XRD) e spettroscopia Raman, consentendo l'identificazione delle fasi cristalline presenti.

L'attività catalitica dei materiali Pt/C/MnO₂ sarà valutata mediante metodologia RDE (Rotating Disk Electrode) in cella elettrochimica convenzionale, con confronto diretto rispetto al catalizzatore commerciale di riferimento TEC10E50E, al fine di determinare parametri chiave quali area elettrochimicamente attiva (ECSA), attività di massa (MA) e attività specifica (SA).

Il campione caratterizzato dalla migliore performance in RDE sarà ulteriormente sottoposto a test di degradazione accelerata in configurazione di cella GDE (Gas Diffusion Electrode), verificando la stabilità del catalizzatore in condizioni operative più rappresentative di una PEMFC reale rispetto al catalizzatore commerciale di riferimento TEC10E30E.

2. Introduzione

2.1 Aspetti ambientali

L'energia costituisce uno dei pilastri della civiltà e del progresso umano. Nel corso della storia la domanda di energia è cresciuta di pari passo con il progresso della civiltà, la crescita demografica, l'urbanizzazione e la modernizzazione.

Le attuali proiezioni indicano che nei prossimi anni si avrà un incremento esponenziale della domanda di energia elettrica, spinta da un incremento della popolazione globale e dalla progressiva elettrificazione dei consumi. Secondo analisi statistiche annuali, si stima che il consumo globale di energia crescerà ad un tasso medio annuale del 2,3% [1] con l'Energy Outlook di BP che prevede un aumento del consumo di energia del 34% tra il 2014 e il 2035 [2].

In questo scenario, i combustibili fossili continuano a fungere da fonte energetica dominante, alimentando l'economia globale. Secondo le proiezioni, circa il 60% dell'aumento del consumo di energia sarà coperto da fonti fossili, le quali rappresenteranno circa l'80% dell'approvvigionamento energetico totale previsto per il 2035 [2]. Tuttavia, la dipendenza da tali fonti presenta criticità rilevanti: la maggior parte delle riserve fossili si sta rapidamente esaurendo e i loro prezzi sono in costante e instabile fluttuazione.

Parallelamente, la combustione di carburanti fossili costituisce una delle principali cause del cambiamento climatico, portando molti paesi in tutto il mondo a adottare accordi multilaterali finalizzati alla mitigazione delle emissioni ed alla tutela dell'ambiente. Tra questi accordi si segnalano l'accordo di Parigi e il protocollo di Kyoto.

2.2 Il peso del settore dei trasporti

Il settore dei trasporti emerge come uno dei maggiori responsabili del consumo energetico e delle emissioni di gas climalteranti. Attualmente, circa un terzo del consumo di energia primaria mondiale è attribuibile al comparto dei trasporti, con una predilezione per l'utilizzo di combustibili fossili come fonte energetica primaria (Figura 2.1) [3]:

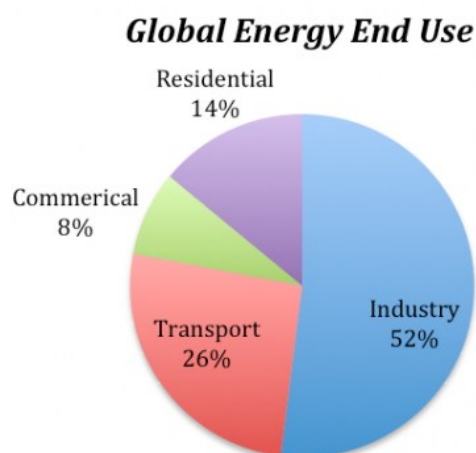


Figura 2.1: Usi energetici globali [3].

Come evidenziato in Figura 2.1, la combustione di carburanti fossili nei motori a combustione interna è responsabile di circa il 15% delle emissioni mondiali di gas serra (GHG) [4].

Secondo i dati di Climate TRACE, le emissioni globali di gas serra nel mese di settembre 2025 hanno raggiunto 4,94 miliardi di tonnellate di CO₂ equivalente (CO₂e), segnando un incremento dello 0,66% rispetto a settembre 2024. Il totale delle emissioni accumulate dall'inizio del 2025 ammonta a 45,48 miliardi di tonnellate di CO₂e, superiore dello 0,96% rispetto al totale da inizio anno del 2024 [4].

Nel corso del 2025, le emissioni dei trasporti sono state pari a 787,04 milioni di tonnellate di CO₂e, con un aumento del 3,35% rispetto a settembre 2024, rappresentando il settore che ha registrato il maggiore aumento delle emissioni rispetto allo stesso periodo del 2024 [4].

Nonostante il progresso tecnologico, il settore dei trasporti dipende ancora in gran parte dalle materie prime fossili sebbene l'evoluzione delle auto elettriche probabilmente cambierà la narrativa nel prossimo decennio. Di conseguenza, l'energia elettrica rinnovabile è considerata un sostituto ideale per questi prodotti fossili.

Attualmente, sono disponibili per la sua produzione diverse tecnologie quali l'energia solare, eolica, idroelettrica, delle maree e geotermica. Tuttavia, l'intermittenza nella generazione di energia da fonti rinnovabili rappresenta una sfida di rilievo per la loro integrazione su larga scala, incidendo sulla loro affidabilità e commercializzazione.

Tra le soluzioni tecnologiche più promettenti per la decarbonizzazione del settore dei trasporti, soprattutto quello dei mezzi pesanti, vi sono le celle a combustibile a idrogeno (Fuel Cell Electric Vehicles, FCEV), in grado di coniugare elevata efficienza energetica e zero emissioni locali, costituendo un elemento chiave nella transizione verso sistemi di mobilità a basso impatto ambientale.

2.3 Panorama Fuel Cell

Le celle a combustibile (Fuel Cell, FC) rappresentano una tecnologia caratterizzata da diversi vantaggi rispetto ai motori a combustione interna. In particolare, esse si distinguono per: maggiore efficienza energetica, configurazioni compatte, silenziosità e un impatto ambientale nullo o molto ridotto. Inoltre, le FC possono coprire un'ampia gamma di applicazioni da pochi watt fino a diverse centinaia di megawatt [5]. Le densità energetiche superiori rispetto ad altri dispositivi energetici le rendono adatte ad applicazioni a lungo raggio nel settore dei trasporti [6]. Per queste ragioni, le FC sono considerate una soluzione ideale per superare i problemi ambientali ed energetici sopra menzionati; tuttavia, il loro livello di maturità tecnologica non è ancora pienamente adeguato ad una commercializzazione su larga scala.

Il principio di funzionamento di una cella a combustibile si basa su un processo elettrochimico privo di conversioni meccaniche o termiche. In una cella galvanica, il combustibile e l'ossidante, alimentati in fase gassosa rispettivamente all'anodo e al catodo, vengono convogliati verso l'elettrolita dove hanno luogo le semireazioni elettrochimiche.

L'elettrolita, che può essere solido o liquido, può operare a diversi intervalli di temperatura e consente la conduzione selettiva di specifiche specie ioniche. L'energia elettrica è generata sotto forma di corrente continua a bassa tensione.

La cella a combustibile può essere progettata per funzionare con un'ampia varietà di combustibili e ossidanti. L'ossidante più comune è l'ossigeno atmosferico, disponibile in

abbondanza e caratterizzato da elevata reattività. Tra i possibili combustibili, l'idrogeno risulta il più performante, grazie ad una reattività elettrochimica superiore rispetto ad altri possibili combustibili, come alcoli o idrocarburi [7–9].

Il principale metodo di classificazione delle celle a combustibile è il tipo di elettrolita utilizzato, che influenza in modo determinante la temperatura operativa della cella a combustibile. Uno schema di tale classificazione è riportato nella Figura 2.2. Le celle che operano a temperature superiori ai 600 °C sono classificate come celle a combustibile "ad alta temperatura". In tali condizioni, le cinetiche di reazione risultano fortemente favorite, eliminando la necessità di catalizzatori [6,10]. Tuttavia, a temperature eccessivamente elevate possono emergere criticità legate alla riduzione dell'efficienza, che ne limitano l'impiego.

Tra le principali celle a combustibile ad alta temperatura si annoverano:

- Solid Oxide Fuel Cell (SOFC).
- Molten Fused Carbonate Fuel Cell (MFCF).

Le celle a combustibile operanti a temperature inferiori ai 250 °C sono classificate come celle a combustibile "a bassa temperatura". Tali temperature consentono tempi di avviamento più brevi e non causano ripercussioni sulla durabilità dei materiali impiegati.

Questi due fattori rendono le celle a combustibile a bassa temperatura particolarmente interessanti per le applicazioni automobilistiche. Di contro, alle basse temperature le cinetiche elettrodiche risultano più lente, rendendo necessario l'impiego di catalizzatori per garantire adeguate velocità di reazione. Tra le principali tipologie di celle a combustibile a bassa temperatura si includono:

- Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC).
- Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC).
- Alkaline Fuel Cell (AFC).

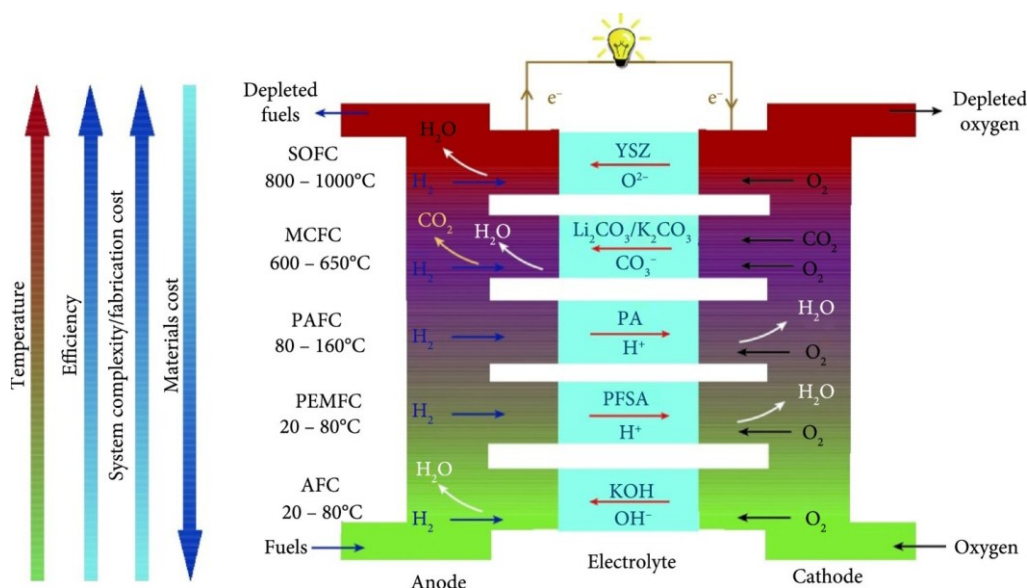


Figura 2.2: Confronto tra le principali tecnologie di celle a combustibile [6].

Tra i vari tipi di celle a combustibile sviluppati fino ad oggi, le celle a combustibile a membrana a scambio protonico (PEMFC) hanno suscitato particolare interesse in ambito accademico e industriale, grazie alla loro elevata efficienza di conversione energetica, ai tempi rapidi di avviamento, alla bassa temperatura di esercizio e all'elevata densità di potenza. Tali caratteristiche, unite a un'efficienza che può raggiungere il 60% e a emissioni locali nulle, rendono le PEMFC particolarmente indicate per applicazioni nel settore dei trasporti [11–13].

2.4 PEMFC

Una cella a combustibile a scambio protonico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) è un dispositivo elettrochimico in grado di convertire l'energia chimica dell'idrogeno all'anodo (Hydrogen Oxidation Reaction, HOR) e dell'ossigeno al catodo (Oxygen Reduction Reaction, ORR), con produzione di acqua come unico sottoprodotto.

Essa possiede un'architettura multistrato tipicamente costituita da piastre bipolari, anodica e catodica e da un gruppo membrana-elettrodo (Membrane Electrode Assembly, MEA) che rappresenta la parte funzionale del sistema. Il MEA è composto da: strati di diffusione di gas (Gas Diffusion Layer, GDL), strati microporosi (Microporous Layer, MPL), strati di catalizzatore (Catalyst Layer, CL) e da una membrana polimerica conduttrice di protoni.

Di seguito è riportata un'immagine schematica della MEA:

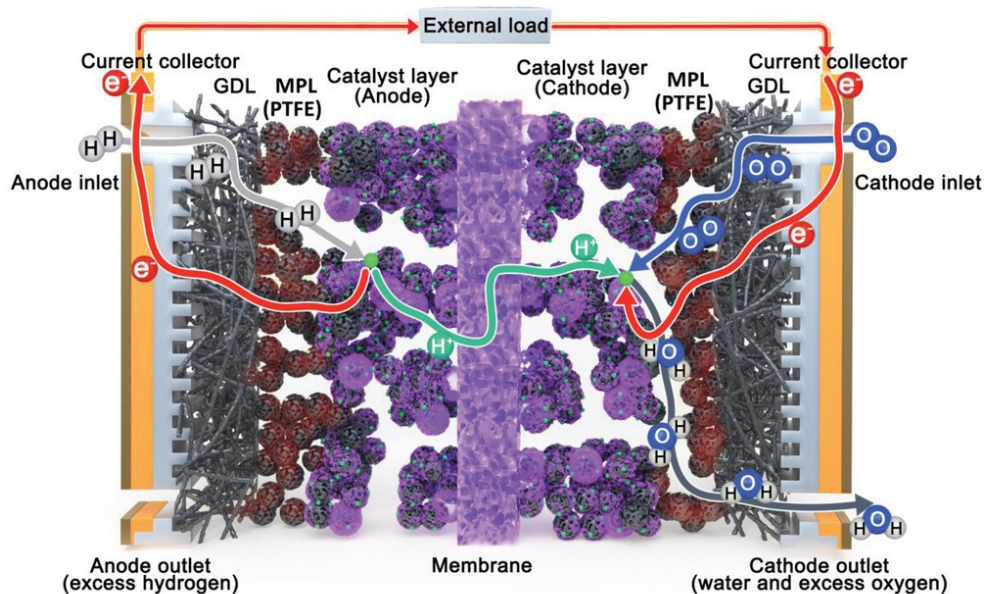


Figura 2.3: Schema di una Membrane Electrode Assembly [14].

Nella configurazione di una PEMFC, riportata nella Figura 2.3, le piastre bipolari sono generalmente realizzate in grafite ad elevata conducibilità elettrica [15,16] e svolgono le funzioni di distribuzione omogenea dei reagenti mediante canali di flusso a serpentina.

A diretto contatto con le piastre bipolari si trova il GDL, tipicamente costituito da un intreccio di fibre di carbonio altamente porose e assolve le funzioni fondamentali di

trasporto dei reagenti verso gli strati catalitici, rimozione dell'acqua prodotta e conduzione elettronica tra CL e piastra bipolare. La fase porosa controlla principalmente il trasporto dei reagenti e dell'acqua in direzioni opposte, mentre la matrice solida garantisce percorsi per il trasporto di elettroni e calore.

Tra il GDL e lo strato catalitico è interposto l'MPL, solitamente formato da nanosfere di carbonio e politetrafluoroetilene (PTFE). Questo componente ha il compito di massimizzare il trasporto interfacciale, ottimizzando la distribuzione dei reagenti e favorendo l'espulsione dell'acqua generata nello strato catalitico, mitigando fenomeni di allagamento.

Gli strati catalitici, infine, costituiscono la sede delle reazioni elettrochimiche e sono formati da una struttura composita formata da un supporto elettricamente conduttivo, tipicamente carbonio, nanoparticelle di catalizzatore elettrochimicamente attive e un ionomero conduttore di protoni [17,18]. Le basse temperature operative di una PEMFC, infatti, rendono necessario l'utilizzo di materiali catalitici per ridurre le barriere cinetiche, in particolare per l'ORR, che rappresenta la reazione cineticamente limitante. Il CL costituisce una rete continua e intersecante di fase solida elettrone-conduttrice (supporto e materiale catalitico), fase ionomerica proton-conduttrice e fase porosa per il trasporto di reagenti e acqua.

Durante il funzionamento della PEMFC, i gas reagenti umidificati sono distribuiti attraverso i canali di flusso delle piastre bipolari e trasportati prevalentemente per diffusione attraverso il GDL e l'MPL fino agli strati catalitici, dove avvengono rispettivamente la HOR all'anodo e la ORR al catodo.

Gli elettroni generati all'anodo sono convogliati attraverso un circuito esterno producendo corrente continua, mentre i protoni migrano attraverso lo ionomero del CL anodico e, dalla membrana, verso il catodo. Quindi, gli elettroni fluiscono nuovamente nella cella attraverso la piastra catodica, il GDL del catodo ed infine al CL catodico. Il trasporto protonico attraverso la membrana è accompagnato dal fenomeno di "trasferimento elettroosmotico" [19,20], per cui le molecole d'acqua sono trasportate dall'anodo al catodo.

Simultaneamente può verificarsi retrodiffusione d'acqua in direzione opposta per effetto di gradienti di concentrazione o pressione [20,21]. Una gestione non ottimale dell'acqua può condurre a disidratazione della membrana, con incremento della resistenza ohmica e riduzione delle prestazioni, della stabilità e della durata della cella [22] oppure a fenomeni di allagamento con conseguenti limitazioni al trasporto di massa e potenziale degrado da gelo-disgelo [21]. Stabilire un equilibrio tra produzione, trasporto e rimozione dell'acqua, nonché una gestione del calore prodotto, risulta di fondamentale importanza per il funzionamento della PEMFC [23].

Le reazioni elettrochimiche avvengono nella regione di intersezione dei tre componenti del CL, comunemente nota come confine trifase (Triple Phase Boundary, TPB). Di conseguenza, le prestazioni della cella dipendono non solo dall'attività intrinseca del catalizzatore, ma anche dall'accessibilità dei siti attivi a protoni, elettroni e specie gassose per migliorare le prestazioni e la durabilità delle celle a combustibile PEMFC riducendone i costi.

Di seguito è riportata un'immagine schematica di un agglomerato catalitico rivestito di ionomero, nella quale è possibile distinguere la configurazione del TPB e l'organizzazione delle diverse fasi costitutive.

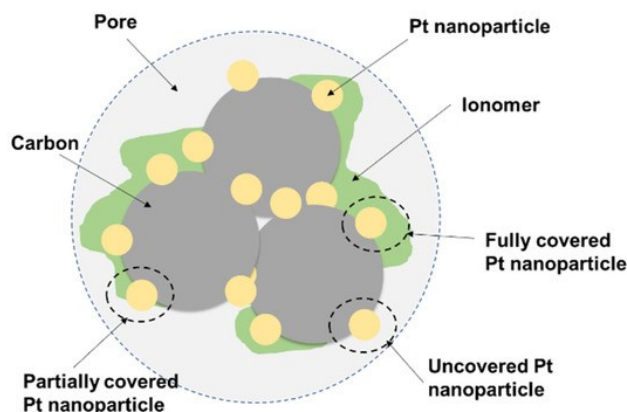


Figura 2.4: Illustrazione dell'agglomerato di catalizzatore rivestito di ionomero [24].

I catalizzatori a base di platino rappresentano tuttora il riferimento per la reazione di riduzione dell'ossigeno in ambiente acido, grazie alla loro elevata attività elettrocatalitica e stabilità.

Il materiale di supporto, generalmente costituito da carbon black o grafite, è caratterizzato da un ampio intervallo di aree superficiali specifiche che spazia dai 10 a 2000 m²/g. Esso svolge un ruolo determinante nel garantire elevata dispersione del metallo attivo, conducibilità elettrica, stabilità strutturale e basso costo [25].

Le membrane polimeriche a base di acido perfluorosolfonico (Perfluorosulfonic Acid, PFSA), quali il NafionTM, costituiscono lo stato dell'arte per applicazioni PEMFC grazie alla loro elevata conducibilità protonica e alla loro stabilità chimica. La loro morfologia è caratterizzata da una struttura cristallina segregata costituita da domini a diversa natura chimica. In particolare, si distinguono domini idrofobici, costituiti dallo scheletro fluorurato e dalla catena laterale anch'essa fluorurata, e da domini idrofili formati da gruppi solfonato (-SO₃⁻) [14] come mostrato in figura:

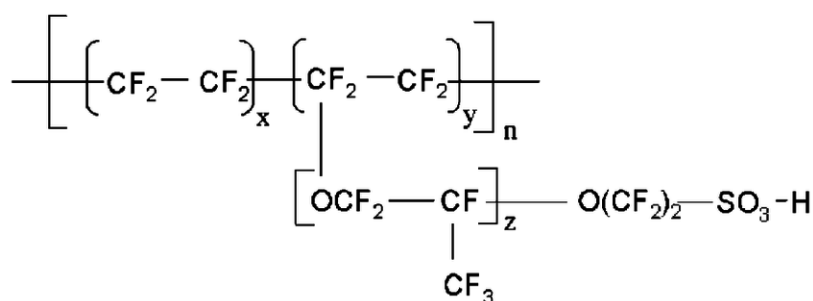


Figura 2.5: Struttura chimica del NafionTM [26].

Il trasporto protonico avviene nei domini idrofili in presenza di adeguata idratazione [22], mentre la matrice idrofobica conferisce stabilità chimica e meccanica [14].

La presenza di nanoparticelle di platino sulla superficie del carbonio influenza l'orientazione del NafionTM per effetto dell'interazione tra i gruppi solfonici e la sua superficie metallica. Ciò si traduce nella connessione dei domini idrofili dello ionomero con le nanoparticelle di platino, favorendo la formazione di regioni idratate in prossimità dei siti catalitici e facilitando l'accesso di protoni e ossigeno ai siti attivi [14].

2.5 Reazione di riduzione dell'ossigeno

La reazione di riduzione dell'ossigeno si verifica al catodo delle celle a combustibile ed è considerata il processo cineticamente limitante a causa dei molteplici trasferimenti di elettroni coinvolti nel processo di reazione. Le sequenze cinetiche dell'ORR risultano molto complesse e dipendono in modo significativo dalla natura del catalizzatore e dell'elettrolita [27].

I meccanismi più accettati, inizialmente formulati da Damjanovic, e successivamente modificati da Wroblowa [28], hanno fornito una descrizione consolidata del percorso di riduzione dell'ossigeno sulla superficie catalitica. L'ORR può procedere attraverso due percorsi principali: un meccanismo diretto a "4 elettroni" e un meccanismo sequenziale a "2 elettroni".

Tabella 2.1: Percorsi di riduzione dell'ossigeno.

Percorso a 4 elettroni				
Elettrolita acido	Potenziale di reazione (V vs NHE)		Elettrolita basico	Potenziale di reazione (V vs.NHE)
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,229 V	(1.1)	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0,401 V (1.2)
Percorso a 2 elettroni				
Elettrolita acido	Potenziale di reazione (V vs.NHE)		Elettrolita basico	Potenziale di reazione (V vs.NHE)
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	+0,670 V	(1.3)	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0,065 V (1.4)
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,770 V	(1.5)	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	+0,867 V (1.6)

Nel percorso diretto a quattro elettroni, la molecola di ossigeno è completamente ridotta ad acqua, secondo una reazione complessiva che comporta il trasferimento di quattro elettroni per molecola di ossigeno. Tale via è altamente preferita poiché massimizza l'efficienza faradica: l'intera carica trasferita viene infatti impiegata nella riduzione completa dell'ossigeno ad acqua, senza formare specie intermedie indesiderate. Tuttavia, su elettrodi a base di platino essa è associata a una significativa sovratensione, dovuta alla complessità dei passaggi elementari e alle elevate barriere energetiche degli intermedi adsorbiti [29]. Di conseguenza, durante il normale funzionamento il potenziale dell'elettrodo catodico si colloca tipicamente nell'intervallo 0,6-0,8 V vs. RHE e non 1,229 V vs. RHE.

Nel percorso a due elettroni, l'ossigeno è inizialmente ridotto a perossido di idrogeno (H_2O_2), che può essere ulteriormente ridotto ad acqua oppure desorbire come prodotto finale. Gli intermedi perossidici, risultanti dal percorso di trasferimento a 2 elettroni, sono difficili da ridurre ulteriormente e possono decomporsi durante la reazione, generando specie radicaliche altamente reattive quali radicali ossidrilici (OH^*). Tali specie svolgono un ruolo centrale nei fenomeni di degradazione delle PEMFC, contribuendo all'attacco delle catene polimeriche della membrana e dello ionomero nello strato catalitico, nonché alla corrosione del supporto carbonioso [30,31].

Ne consegue che la selettività verso il percorso a 4 elettroni sia fondamentale per garantire una attività catalitica elevata ed una stabilità del catalizzatore a lungo termine [32].

Dal punto di vista meccanicistico, l'ORR su superfici catalitiche può essere descritto secondo due meccanismi distinti: il “meccanismo associativo” e il “meccanismo dissociativo”, la cui prevalenza dipende dal potenziale applicato e dall'ambiente elettrolitico. In particolare, il meccanismo associativo prevale a basse densità di corrente mentre quello dissociativo ad alte [29].

Nel meccanismo associativo in ambiente alcalino, l'ORR inizia con l'adsorbimento di O_2 e il meccanismo di reazione complessivo può essere riassunto come segue (* rappresenta un sito libero sulla superficie del catalizzatore e X^* rappresenta la specie X adsorbita sulla superficie del catalizzatore) [27]:



In ambiente alcalino, qualora la specie OOH^* subisca desorbimento prima della completa riduzione si ha la formazione di ioni perossido e l'interruzione del percorso a quattro elettroni alla reazione 1.9, come descritto dalla seguente reazione:

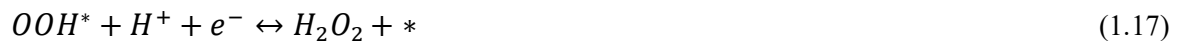


In questo scenario, la reazione procede attraverso un percorso a due elettroni (1.6).

Al contrario, in ambienti acidi, il meccanismo associativo avviene in presenza di protoni come segue:



In questo caso, analogamente alla reazione (1.12), la reazione che interrompe il percorso a quattro elettroni comporta la formazione di H_2O_2 secondo la reazione (1.17):



Nel meccanismo dissociativo, invece, la molecola di ossigeno adsorbita subisce una scissione del legame $O - O$ in due atomi di ossigeno adsorbiti su siti attivi distinti (1.18), dopodiché il percorso a quattro elettroni continua attraverso i passaggi (1.10) e (1.11) per un ambiente alcalino e (1.15) e (1.16) per un ambiente acido [27].

2.6 Catalizzatori a base di Pt per ORR

Un catalizzatore efficace per applicazioni PEMFC deve possedere tre caratteristiche principali: elevata attività, adeguata selettività e stabilità operativa a lungo termine.

I catalizzatori a base di platino rappresentano lo stato dell'arte per la reazione di riduzione dell'ossigeno nelle PEMFC, in quanto soddisfano i requisiti richiesti di attività elettrocatalitica, selettività verso la riduzione a quattro elettroni e stabilità in ambiente fortemente acido.

Il materiale catalitico impiegato al catodo deve infatti essere sufficientemente attivo da favorire la rottura del legame $O - O$ dell' O_2 e sufficientemente nobile da evitare fenomeni di ossidazione irreversibile, dissoluzione o passivazione superficiale. Inoltre, il catalizzatore deve consentire un facile rilascio dell'acqua prodotta sulla sua superficie al fine di liberare i siti catalitici una volta completata la reazione [33].

Per quanto concerne l'attività, la velocità dell'ORR è principalmente controllata dalla cinetica di reazione, che dipende in modo critico dall'energia di adsorbimento dei reagenti e degli intermedi sulla superficie catalitica. Un'energia di adsorbimento eccessivamente debole limita l'adsorbimento e il successivo processo di dissociazione di O_2 , ostacolando la formazione di O^* . Al contrario, un'interazione molto forte determina l'accumulo degli intermedi di reazione sulla superficie (O^* , OH^*), limitando il numero di siti attivi liberi, rallentando la reazione catalitica [32].

Il principio di Sabatier descrive la condizione ottimale come un equilibrio tra questi due estremi, in cui l'energia di legame è tale da favorire sia l'attivazione del reagente che il rilascio dei prodotti. Questo principio è meglio illustrato dai diagrammi a vulcano di Balandin [33] (Figura 2.6), nei quali l'attività catalitica è riportata in funzione dell'energia di adsorbimento.

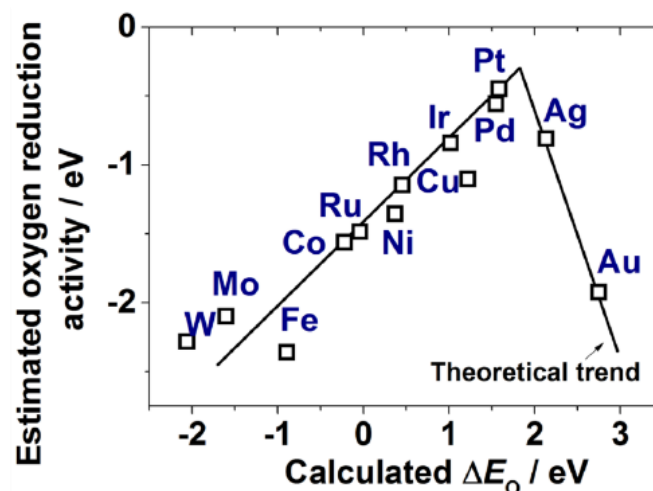


Figura 2.6: Diagramma a vulcano di Balandin [34].

Come dimostra il diagramma, il picco di attività si colloca a valori intermedi di energia di legame. In tale contesto, il platino risulta essere tra i metalli più prossimi alla condizione ottimale per l'ORR, presentando un corretto equilibrio tra adsorbimento e desorbimento delle specie ossigenate. Metalli quali Ni e Cu tendono a legare eccessivamente l'ossigeno,

mentre Ag e Au mostrano un'interazione troppo debole, con conseguente minore attività catalitica.

La selettività costituisce un ulteriore requisito essenziale, in quanto il catalizzatore deve promuovere preferenzialmente la riduzione completa dell'ossigeno in acqua, minimizzando la formazione di specie intermedie indesiderate quali il perossido di idrogeno.

Su superfici di platino, l'adsorbimento dell'ossigeno è accompagnato dalla rottura del legame $O-O$, favorendo il meccanismo dissociativo e la riduzione a quattro elettroni.

Poiché non c'è O_2 adsorbito sulla superficie di Pt, non è possibile la formazione di H_2O_2 [33].

La selettività può essere valutata sperimentalmente mediante la determinazione del numero medio di elettroni trasferiti per molecola di ossigeno (n): un valore $n = 4$ indica la riduzione completa ad acqua, mentre $n = 2$ corrisponde alla formazione esclusiva di H_2O_2 .

La determinazione di n viene comunemente effettuata tramite tecniche elettrochimiche avanzate, quali la microscopia elettrochimica a scansione (Scanning Electrochemical Microscopy, SECM), i cui risultati sono riportati graficamente in Figura 2.7.

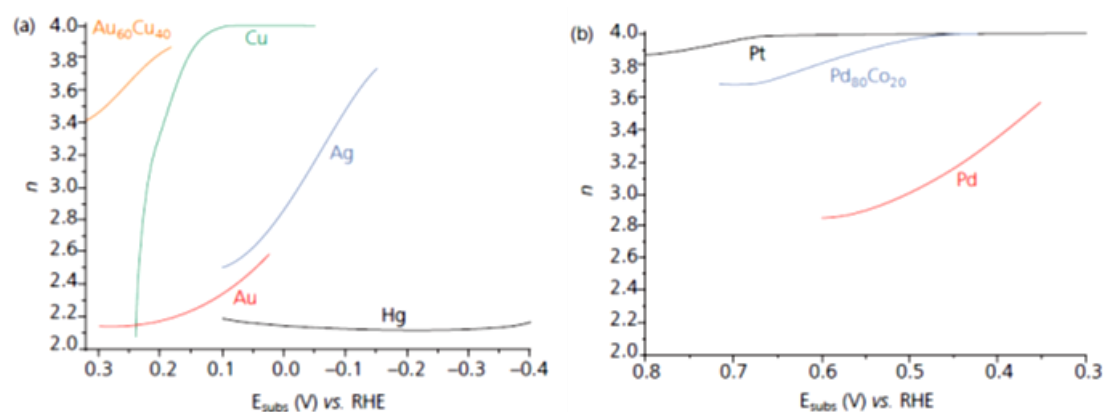


Figura 2.7: Risultati di microscopia elettrochimica a scansione per la determinazione del numero totale di elettroni trasferiti [35].

I dati sperimentali evidenziano come il platino presenta valori di n prossimi a 4 in un ampio intervallo di potenziale, confermando la sua elevata selettività verso il percorso preferenziale.

Infine, la stabilità rappresenta un requisito fondamentale per garantire la durabilità della cella a combustibile.

L'ambiente catodico di una PEMFC è caratterizzato dalla presenza di forti ossidanti, radicali reattivi, basso pH, alte temperature e rapide fluttuazioni di potenziale.

Molti metalli di transizione, pur mostrando una discreta attività catalitica, risultano instabili in tali condizioni, andando incontro a dissoluzione o formazione di ossidi passivanti che inibiscono l'ORR, manifestando nel breve termine una perdita di attività cinetica.

I metalli nobili tendono ad essere più resistenti alla corrosione; tra questi, il platino risulta essere uno dei più stabili in ambiente acido [33].

Alla luce di tali considerazioni, il platino continua a rappresentare il riferimento tecnologico per i catalizzatori catodici nelle PEMFC.

2.7 Leghe di platino

Sebbene il platino rappresenti il metallo puro più performante in termini di attività, selettività e stabilità per la reazione di riduzione dell'ossigeno, esso non si colloca esattamente al vertice del diagramma a vulcano di Balandin. Una delle strategie più studiate per migliorare ulteriormente le prestazioni del platino consiste nella modulazione delle sue proprietà elettroniche mediante la formazione di leghe con uno o più metalli di transizione.

Le leghe di platino supportate su carbonio ad alta area superficiale costituiscono attualmente una delle soluzioni tecnologiche più diffuse per i catalizzatori catodici nelle PEMFC [36].

Nello specifico, particolare attenzione è stata dedicata alla formazione di leghe con metalli del quarto periodo della tavola periodica, come Ni, Co, Mn, ecc. [37]. In questo ambito, composizioni del tipo Pt₃M (ad esempio Pt₃Mn) hanno evidenziato incrementi significativi dell'attività specifica e massica rispetto ai catalizzatori convenzionali Pt/C [38].

Il miglioramento delle performance è stato attribuito ad una serie di fattori quali: modifiche nella coordinazione atomica superficiale, variazioni della distanza Pt-Pt e vacanze nella banda 5d [39].

Sebbene molti catalizzatori a base di leghe di platino mostrino prestazioni iniziali superiori rispetto al platino puro, solo un numero limitato di questi materiali trova effettiva applicazione nelle PEMFC commerciali, principalmente a causa di problematiche legate alla stabilità nel lungo termine.

2.8 Degradazione

Un catalizzatore destinato all'impiego in celle a combustibile deve mantenere nel tempo la propria attività elettrochimica, limitando i fenomeni di degradazione operativa che causano, a livello macroscopico, una perdita dell'area superficiale elettrochimicamente attiva.

La diminuzione dell'ECSA comporta un aumento delle perdite cinetiche e, conseguentemente, un calo dell'efficienza complessiva della cella. Oltre una certa soglia tale decadimento comporta il fine vita utile della PEMFC.

I meccanismi di degradazione dipendono sia dalle condizioni operative (temperatura, pH, potenziale applicato, cicli avvio/arresto, umidità, purezza dei reagenti), sia dalla natura strutturale e compositiva del catalizzatore [40].

Nel caso dei catalizzatori convenzionali Pt/C, i principali fenomeni di degrado riguardano la corrosione del supporto carbonioso, la dissoluzione e ristrutturazione del platino, il distacco delle particelle e i processi di sinterizzazione quali la maturazione di Ostwald e l'agglomerazione (Figura 2.8).

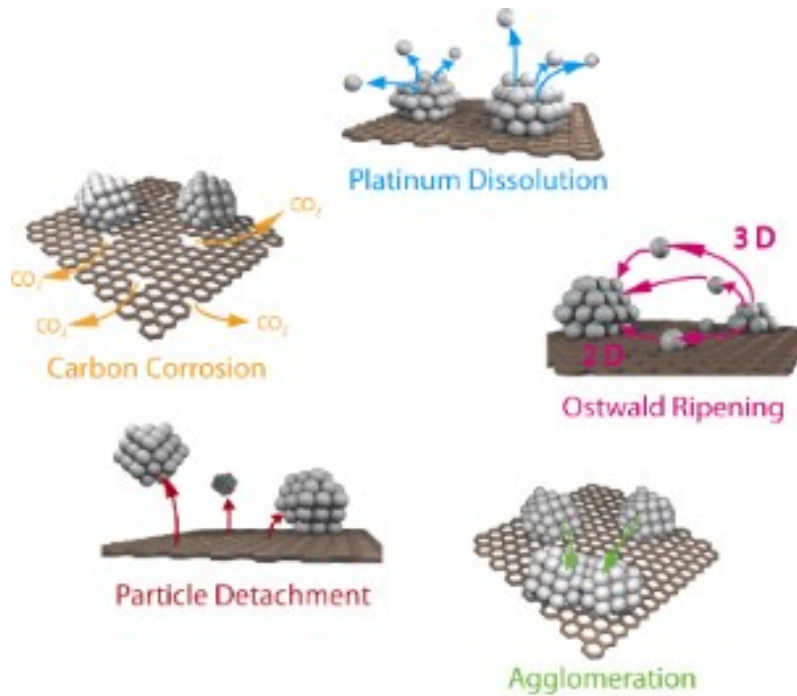


Figura 2.8: Meccanismi di degradazione per catalizzatori Pt/C [40].

2.8.1 Degradazione del carbonio

La degradazione del supporto carbonioso rappresenta uno dei meccanismi di degradazione più critici al catodo. La sua ossidazione comporta un progressivo decadimento delle prestazioni del catalizzatore, determinando la perdita di ECSA, riduzione della conduttività elettrica e modifiche nella struttura dei pori [41].

L'analisi delle curve di equilibrio del carbonio [30] evidenzia come la sua degradazione dipenda in modo significativo dal potenziale elettrochimico e dal pH.

Tabella 2.2: Curve di equilibrio del carbonio

$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_{2(g)} + 4H^+ + 4e^-$	(1.19)
$E^0 = 0,207 - 0,0591pH + 0,0148 \log(P_{CO_2})$	
$C + H_2O \leftrightarrow CO_{(g)} + 2H^+ + 2e^-$	(1.20)
$E^0 = 0,518 - 0,0591pH + 0,0295 \log(P_{CO})$	
$CO_{(g)} + H_2O \leftrightarrow CO_{2(g)} + 2H^+ + 2e^-$	(1.21)
$E^0 = -0,103 - 0,0591pH + 0,0295 \log\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)$	

Dal punto di vista termodinamico, il potenziale standard di equilibrio della coppia CO₂/C è pari a 0,207 V vs. NHE, rendendo l'ossidazione del carbonio termodinamicamente possibile già a potenziali bassi (1.19). Dalle espressioni del potenziale di equilibrio si osserva, inoltre, che l'aumento del pH comporta un'ulteriore diminuzione del potenziale di ossidazione, rendendo possibile la corrosione anche a valori inferiori a 0,207 V vs. NHE.

Al di sopra di questo valore il carbonio può ossidarsi direttamente a CO_2 tramite trasferimento di quattro elettroni.

A potenziali superiori a 0,518 V vs. NHE (a 25 °C), indicati dalla linea tratteggiata in Figura 2.9, il meccanismo procede attraverso il trasferimento a due elettroni con la formazione intermedia di CO (1.20) e un'ulteriore ossidazione a CO_2 (1.21), portando alla degradazione preferenziale dei domini amorfi del carbonio. Tuttavia, l'ossidazione a CO_2 in questo caso non è termodinamicamente favorita a causa del potenziale di ossidazione negativo (-0,103 V vs. NHE) come visto nella reazione (1.21).

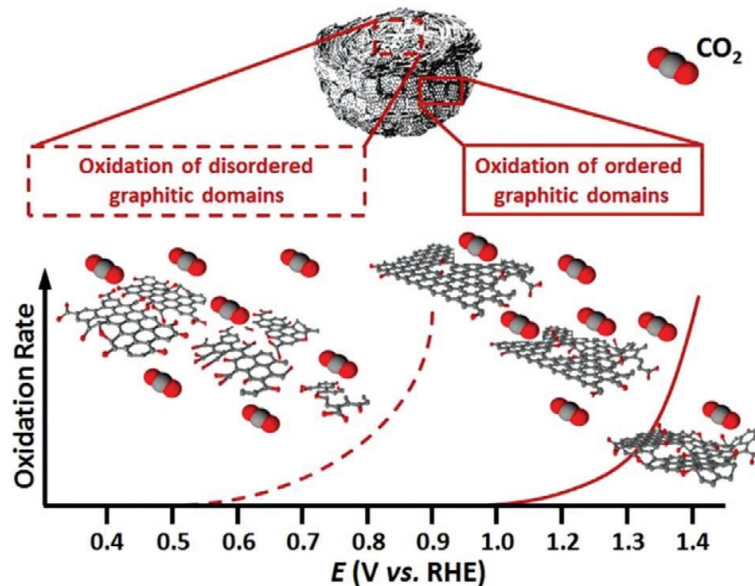


Figura 2.9: Illustrazione schematica dell'ossidazione del supporto di carbonio nelle PEMFC [41]. La linea tratteggiata descrive la degradazione selettiva dei domini amorfi mentre la linea continua rappresenta un deterioramento strutturale più esteso della matrice carboniosa.

In condizioni operative reali, la corrosione del supporto diventa particolarmente rilevante durante eventi avvio/arresto o in condizioni di carenza di H_2 , in cui il potenziale catodico può raggiungere valori prossimi a 1,5 V vs. NHE.

In tali condizioni si verifica una perdita di integrità strutturale dei supporti di carbonio con riduzione della conducibilità elettrica, porosità alterata e indebolimento dell'interazione particella-supporto, favorendo il distacco e la perdita delle nanoparticelle di platino [41] (linea continua Figura 2.9).

2.8.2 Degradazione del platino

Sebbene il platino sia uno dei metalli più stabili in ambiente acido, studi sperimentali hanno dimostrato la presenza di specie di platino disciolte nei flussi d'acqua in uscita dalle celle a combustibile, a conferma della sua parziale dissoluzione durante il funzionamento [40].

La stabilità termodinamica di varie specie di platino a diversi potenziali e pH in un elettrolita acquoso può essere visualizzata mediante diagrammi di Pourbaix [42] (Figura 2.10).

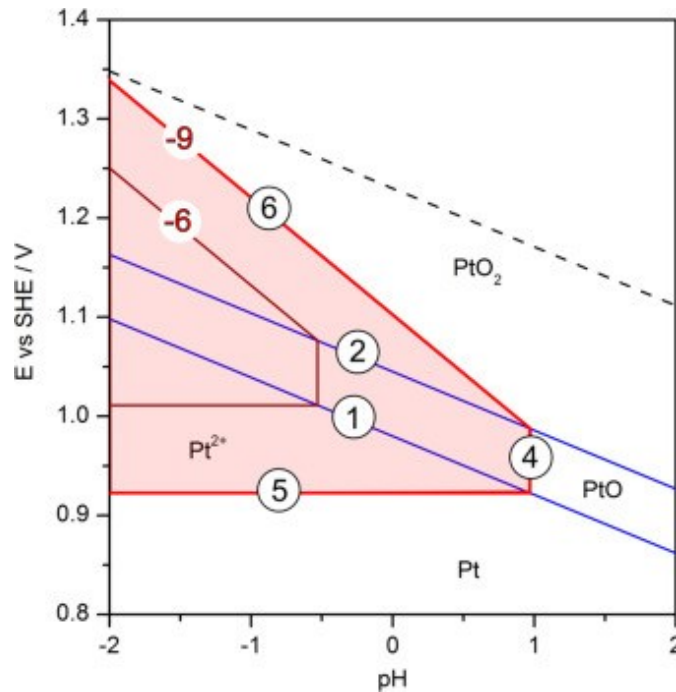


Figura 2.10: Diagramma di Pourbaix per il sistema platino-acqua a $T=298\text{ K}$ [42]. Qui, i numeri cerchiati rappresentano in ordine le reazioni corrispondenti nelle equazioni (1.22), (1.23), (1.24), (1.25), (1.26), (1.27) descritte in seguito, mentre -6 e -9 sono i logaritmi decimali della concentrazione di Pt^{2+} disciolto in condizioni standard.

Il diagramma di Pourbaix mostra che, in condizioni acide e a potenziali anodici, si possono formare ossidi superficiali (PtO , PtO_2) e, in determinate condizioni, specie ioniche quali Pt^{2+} . Le equazioni che definiscono le curve di equilibrio rappresentate nel diagramma di Pourbaix in Figura 2.10 sono rappresentate in seguito:

Tabella 2.3: Curve di equilibrio del sistema platino-acqua.

Ossidazione / Riduzione		
(1)	$\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PtO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E^0(\text{Pt}/\text{PtO}) = 0,980 - 0,0591\text{pH}$	(1.22)
(2)	$\text{PtO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E^0(\text{PtO}/\text{PtO}_2) = 1,045 - 0,0591\text{pH}$	(1.23)
(3)	$\text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PtO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E^0(\text{PtO}_2/\text{PtO}_3) = 2,000 - 0,0591\text{pH}$	(1.24)
Dissoluzione / Deposizione		
(4)	$\text{PtO} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pt}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ $E^0(\text{Pt}/\text{PtO}) = -7,06 - 2\text{pH}$	(1.25)
(5)	$\text{Pt} \leftrightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$ $E^0(\text{Pt}/\text{PtO}_2) = 1,188 - 0,0295\text{pH}$	(1.26)
(6)	$\text{PtO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^0(\text{PtO}_2/\text{PtO}_3) = 0,837 - 0,0118\text{pH}$	(1.27)

Le particelle di dimensioni nanometriche risultano particolarmente vulnerabili alla dissoluzione a causa dell'elevata energia superficiale (effetto Gibbs-Thompson) [40], che ne abbassa il potenziale effettivo di dissoluzione rispetto al platino in massa.

Inoltre, il platino disciolto può successivamente ridepositarsi su particelle maggiori o all'interno della membrana, innescando processi di crescita delle particelle come la maturazione di Ostwald o l'agglomerazione [40].

2.8.3 Degradazione delle leghe di platino

La lega di Pt con elementi metallici non nobili rappresenta una delle soluzioni più promettenti per aumentare le prestazioni catalitiche e ridurre i costi del catalizzatore.

Sebbene sia stato dimostrato che i catalizzatori di leghe a base di Pt come Pt-Cu, Pt-Ni, Pt-Co e Pt-Fe possiedono un'attività catalitica verso l'ORR maggiore rispetto a quella del Pt puro [43], la loro applicazione pratica è ancora ostacolata a causa della scarsa durabilità nelle condizioni di lavoro altamente corrosive delle PEMFC.

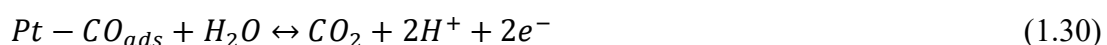
Durante il funzionamento prolungato possono verificarsi fenomeni di segregazione dei metalli di transizione non nobili [44]. In particolare, la presenza di intermedi di reazione adsorbiti come O*, HO* e HOO*, possono favorire la migrazione dei metalli di transizione non nobili dallo strato sottosuperficiale verso la superficie, dove risultano più esposti alla dissoluzione nell'elettrolita acido.

Infatti, in ambienti fortemente acidi e in condizioni di potenziale elevato, tipiche del comparto catodico durante l'ORR, i metalli di transizione meno nobili presenti nella lega risultano termodinamicamente meno stabili rispetto al platino e tendono pertanto a ossidarsi e a dissolversi nell'elettrolita [33].

Oltre a questo, la dissoluzione del metallo di transizione può avvenire per altre cause quali: un eccesso di metallo depositato, un grado di alligazione incompleto dovuto a trattamenti termici insufficienti durante la sintesi e l'instabilità termodinamica intrinseca della lega nelle condizioni operative della cella.

2.8.4 Distaccamento delle particelle

È stato ampiamente accertato che la fase di evoluzione della CO₂ sia accelerata in presenza di platino (equazioni (1.29) e (1.20)). In particolare, gli ossidi di carbonio superficiali (CO_{surf}) si riversano dal substrato di carbonio alle nanoparticelle di platino adiacenti, dove il CO_{surf} viene catalizzato prima in CO e successivamente in CO₂, a potenziali inferiori rispetto a quelli richiesti in assenza del metallo nobile.



Il platino agisce quindi da catalizzatore per l'ossidazione delle specie carboniose superficiali, promuovendo la corrosione del supporto [42].

Si ritiene inoltre che un indebolimento dell'interazione tra particella e supporto dovuto alla corrosione del carbonio sia la causa del distacco osservato di intere particelle di platino dal supporto [42].

2.8.5 Maturazione di Ostwald

La maturazione di Ostwald è un meccanismo di sinterizzazione nel quale il platino si dissolve preferenzialmente dalle nanoparticelle più piccole e si rideposita su quelle più grandi.

Questo fenomeno, guidato dalla differenza di energia superficiale [42], determina un aumento della dimensione media delle particelle, con conseguente riduzione dei siti attivi e dell'ECSA.

Per indebolire questo indesiderato fenomeno, la dimensione del catalizzatore più comunemente utilizzato è solitamente di 3-5 nm: particelle troppo piccole risultano instabili, mentre particelle troppo grandi riducono l'efficienza di utilizzo nella PEMFC.

2.8.6 Agglomerazione

L'agglomerazione è un tipico processo di degradazione, distinto dalla maturazione di Ostwald.

Esso si verifica quando le nanoparticelle migrano sulla superficie del supporto e coalescono in seguito a collisioni fra più particelle, oppure si avvicinano a seguito del restringimento del supporto in carbonio conseguente a processi degradativi del materiale [40].

Anche in questo caso si osserva una perdita di superficie attiva e un deterioramento delle prestazioni elettrocatalitiche, mitigabili con l'impiego di nanoparticelle di platino di dimensioni comprese tra i 3 e i 5 nanometri.

2.8.7 Degradazione della membrana

Sebbene il NafionTM abbia mostrato elevata efficacia e prestazioni stabili nelle applicazioni elettrochimiche, la prova della degradazione del polimero si distingue dopo diverse ore di lavoro in condizioni operative [31].

La degradazione della membrana in NafionTM è principalmente di natura chimica ed è indotta da specie reattive dell'ossigeno (Reactive Oxygen Species, ROS), quali i radicali idrossilici (OH*) e idroperossilici (OOH*), spesso generati dalla decomposizione del H₂O₂ e catalizzata dalla presenza di inquinanti metallici [31].

Tali specie radicaliche attaccano sia la catena principale perfluorurata, sia le catene laterali contenenti i gruppi solfonici, provocando l'assottigliamento, la scissione della catena e la formazione di gruppi terminali degradati [45] (Figura 2.11).

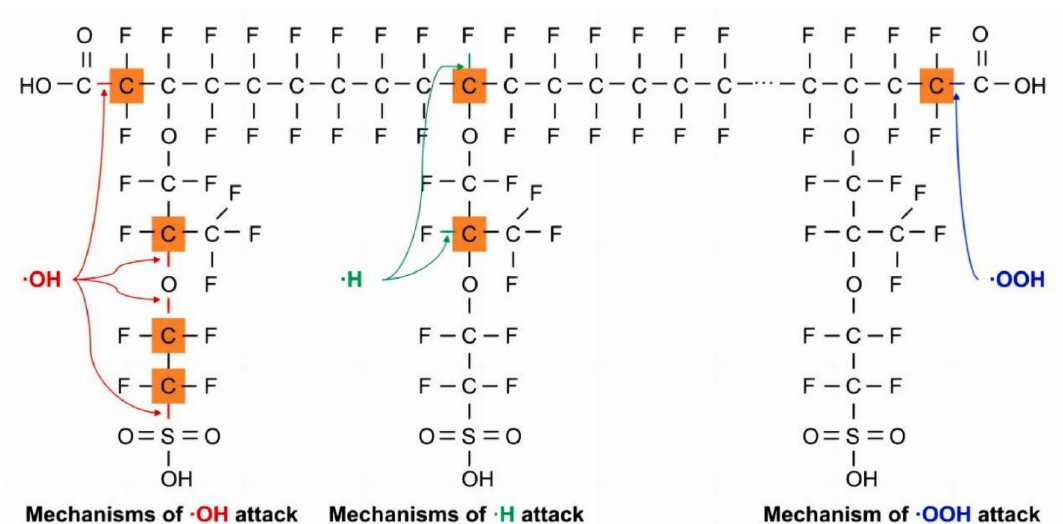


Figura 2.11: Meccanismi di attacco chimico alla struttura del Nafion™ [46].

Sanjaya et al. [25] ha condotto uno studio computazionale utilizzando la Teoria del funzionale della densità (Density Functional Theory, DFT) per approfondire i meccanismi di degradazione delle membrane Nafion™. Lo studio ha evidenziato che i radicali OH^* , OOH^* e H^* avviano la degradazione attaccando la catena principale del Nafion™, con conseguente formazione di gruppi terminali degradati come $-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CF}=\text{CF}_2$ e $-\text{COOH}$.

Tra questi, il ruolo del radicale OH^* (freccie rosse) nella formazione del gruppo $-\text{CF}=\text{CF}_2$ è risultato particolarmente significativo, con la reazione che mostrava l'energia relativa più bassa, indicando un processo altamente spontaneo ed energeticamente favorevole. Al contrario, i radicali idrogeno H^* (freccie verdi Figura 2.11) erano meno distruttivi, con le loro reazioni associate che mostravano valori di energia relativa più elevati, come $-0,114$ eV per la formazione del gruppo $\text{H}-\text{CF}_2$.

Lo stress elettrochimico e le fluttuazioni di potenziale accelerano ulteriormente tali processi, determinando un aumento del rapporto tra fluoro e carbonio nel sistema $(\text{CF}_2)_n$ con conseguente rottura del polimero [31].

2.9 Ossidi di manganese

Gli ossidi di manganese rappresentano una classe particolarmente interessante di ossidi di metalli di transizione. Il manganese può assumere molteplici stati di ossidazione (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}), dando luogo a numerose forme cristalline e stechiometrie differenti [47].

Dal punto di vista applicativo, il manganese è il dodicesimo elemento più abbondante nella crosta terrestre, caratteristica che ne favorisce l'impiego in tecnologie su larga scala e a costi contenuti.

Tra gli ossidi più comuni si annoverano il MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 e MnO_2 , corrispondenti rispettivamente agli stati di ossidazione Mn (II), Mn (III) e Mn (IV) [48]. In ambienti ricchi di ossigeno, l' Mn_3O_4 risulta termodinamicamente tra le fasi più stabili, con un'entalpia di formazione pari a circa $-2,055$ eV/atomo, seguito da MnO e Mn_2O_3 con entalpie di formazione rispettivamente di $-1,996$ e $-1,988$ eV/atomo [47].

Nonostante le promettenti proprietà catalitiche, l'impiego di ossidi di metalli non nobili in tecnologie elettrochimiche operanti in ambiente acido, quali PEMFC ed elettrolizzatori, è

fortemente limitato dalla loro instabilità a basso pH. Ossidi di metalli di transizione della prima serie come Fe, Co e Ni, mostrano attività catalitiche elevate per ORR in ambiente alcalino, ma risultano instabili in condizioni acide [48].

Gli ossidi di manganese presentano una stabilità relativamente maggiore rispetto a tali sistemi, potendo anche raggiungere un equilibrio dissoluzione-rideposizione in ambiente moderatamente acido [48]; tuttavia, in presenza di acidi forti e durante il funzionamento prolungato, anch'essi subiscono corrosione e disattivazione [48].

2.9.1 Stabilità degli ossidi di manganese in ambiente acido

Per valutare la stabilità chimica degli ossidi di manganese è stata studiata una libreria di dodici composti comprendenti differenti strutture cristalline, composizioni e stati di ossidazione: MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, LiMnO₂, LaMnO₃, La_{0,75}Sr_{0,25}MnO₃, LiMn₂O₄, Ba₆Mn₅O₁₆ e i polimorfi α , β , δ e λ -MnO₂ (Figura 2.12a).

La cinetica di dissoluzione è stata valutata esponendo i materiali a HNO₃ 0,5 M a temperatura ambiente e quantificando la concentrazione di Mn disciolto mediante la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS). L'entità della dissoluzione dell'ossido è stata quindi calcolata confrontando la concentrazione di ioni Mn nell'acido con la quantità di Mn negli ossidi. Le concentrazioni di equilibrio e le velocità di dissoluzione iniziali sono state ottenute integrando modelli cinetici ai profili di dissoluzione.

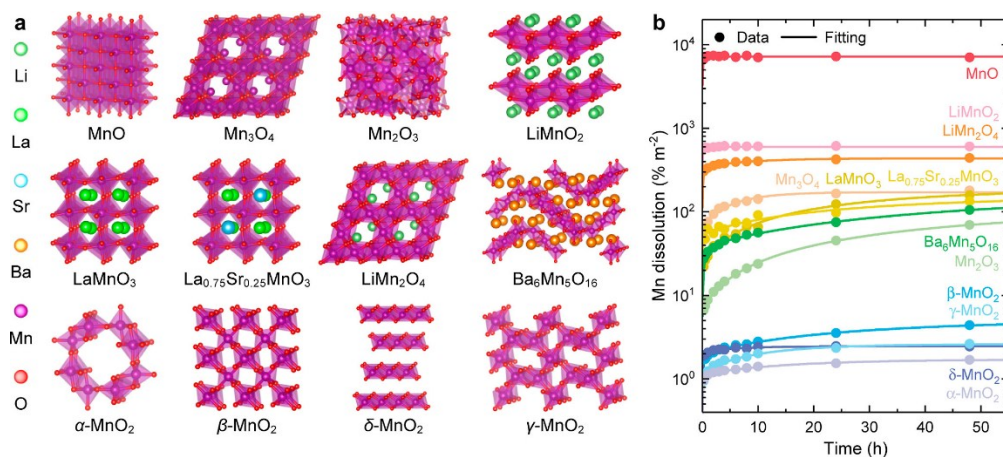


Figura 2.12: (a) Strutture cristalline dei 12 ossidi di manganese studiati sperimentalmente. (b) Profili di dissoluzione dipendenti dal tempo degli ossidi di manganese in acido [48].

Come evidenziato in Figura 2.12b, dopo 48h, la velocità di dissoluzione decresce secondo l'ordine: MnO > LiMnO₂ > LiMn₂O₄ > Mn₃O₄ > LaMnO₃ ~ La_{0,75}Sr_{0,25}MnO₃ ~ Ba₆Mn₅O₁₆ > Mn₂O₃ > α -MnO₂ ~ β -MnO₂ ~ δ -MnO₂ ~ λ -MnO₂. In particolare, l'MnO [Mn(II)] ha mostrato la cinetica più rapida, mentre i quattro polimorfi di MnO₂ [(Mn(IV))] sono risultati gli ossidi più stabili agli acidi. Ciò evidenzia una chiara correlazione tra lo stato di ossidazione del manganese e la stabilità in ambiente acido.

2.9.2 Vacanze di ossigeno negli ossidi di manganese nanoparticellari

La presenza delle vacanze di ossigeno negli ossidi di manganese nanostrutturati è legata a parametri elettronici e strutturali del materiale. In particolare, la diminuzione dello stato di ossidazione del Mn comporta un indebolimento della covalenza Mn-O, effetto riconducibile all'aumento occupazionale degli orbitali d e alla maggiore schermatura elettronica, che riduce la capacità attrattiva del catione Mn.

Quando un atomo di ossigeno viene rimosso dal reticolo, il sistema deve riallocare gli elettroni precedentemente coinvolti nei legami Mn-O. La rimozione di O^{2-} lascia infatti due elettroni nel solido e la stabilità della vacanza dipende da quanto energeticamente costoso sia redistribuire questi elettroni sugli stati elettronici disponibili del materiale.

Questo costo energetico è strettamente correlato alla struttura elettronica dell'ossido e, in particolare, alla posizione del centro della banda O 2p rispetto al livello di Fermi. Se il centro della banda O 2p è molto al di sotto del livello di Fermi, come tipicamente avviene in ossidi più ionici, la rimozione di ossigeno comporta una significativa perturbazione della distribuzione di carica.

Inoltre, gli elettroni lasciati nella vacanza devono occupare stati Mn 3d relativamente più alti in energia, con una marcata riorganizzazione elettronica. Questa penalizzazione energetica aumenta l'energia di formazione della vacanza di ossigeno.

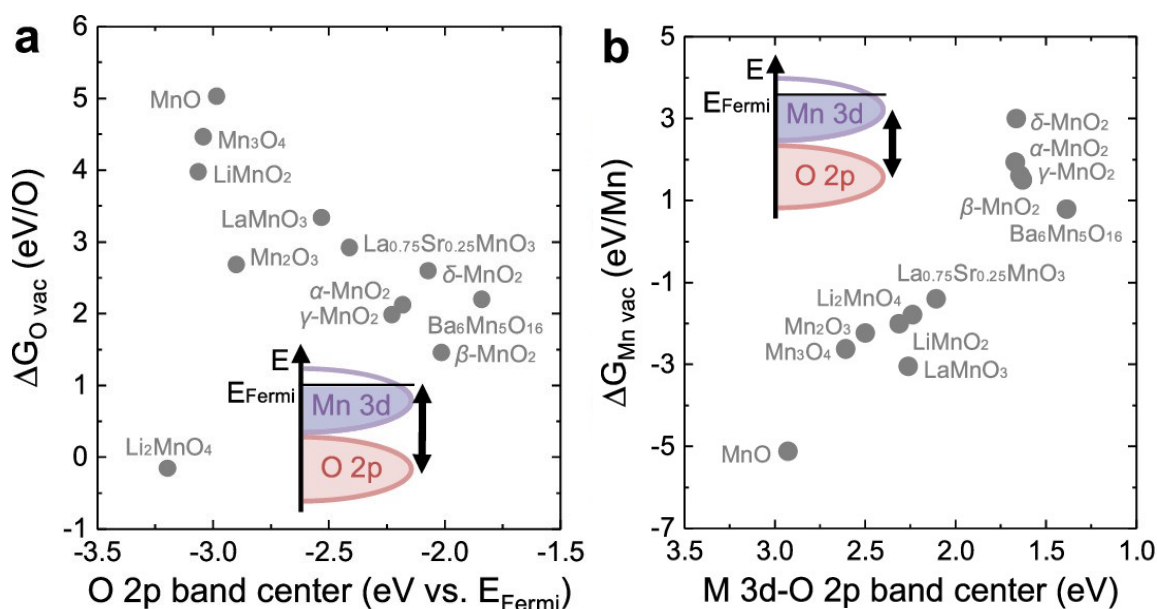


Figura 2.13: (a) Correlazione tra il centro della banda O 2p, la barriera energetica per la formazione di vacanze di ossigeno e la protonazione degli anioni di ossigeno per formare acqua ($\Delta_{O\text{ vac}}$) [48]. (b) Correlazione tra la covalenza Mn-O (stimata in base alla differenza di energia tra i centri della banda Mn 3d e O 2p e la barriera energetica per la formazione di lacune di Mn negli ossidi e la solvatazione dei cationi Mn ($\Delta_{Mn\text{ vac}}$))

Come illustrato nella Figura 2.13a, nel sistema MnO, il manganese è nello stato Mn^{2+} e il legame Mn-O è relativamente più ionico, con un centro della banda O 2p situato più in basso rispetto al livello di Fermi. Quando si crea una vacanza di ossigeno, i due elettroni residui devono essere redistribuiti sui cationi Mn adiacenti; tuttavia, poiché questi stati

elettronici si trovano a livelli energetici relativamente distanti tra loro, la redistribuzione di carica risulta energeticamente onerosa (Figura 2.13b).

Al contrario, nel β - MnO_2 il manganese è presente come Mn^{4+} e il legame Mn-O è più covalente; il centro della banda O 2p è più vicino al livello di Fermi (Figura 2.13a). In questo caso, la rimozione di un ossigeno richiede una redistribuzione di carica meno onerosa dal punto di vista energetico, poiché gli stati elettronici coinvolti sono già energeticamente più prossimi (Figura 2.13b). Di conseguenza, l'energia di formazione delle vacanze di ossigeno risulta inferiore rispetto al MnO.

La presenza di vacanze di ossigeno sulla superficie del MnO_2 nanostrutturato contribuisce al miglioramento dell'attività e della stabilità del platino verso ORR, favorendo fenomeni di spillover dell' O_2 nei pressi dei siti catalitici di Pt.

2.9.3 Funzione di radical scavenger

Per migliorare la stabilità chimica delle membrane a scambio protonico, catalizzatori a base di ossidi di metalli di transizione, quali manganese (MnO_x), ceria (CeO_x) e zirconio (ZrO_x), sono stati ampiamente utilizzati come scavenger di radicali liberi con l'obiettivo di mitigare la degradazione ossidativa indotta dalle specie radicaliche [49].

Tra questi, il CeO_x è stato riconosciuto dal Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) come uno dei più efficaci scavenger di radicali liberi, grazie al quale si può conferire alla PEMFC una durata prolungata [49].

L'efficacia di tali materiali è legata alla presenza di stati di valenza multipli e facilmente interconvertibili, che consentono cicli redox capaci di intercettare e neutralizzare specie radicaliche.

In particolare, gli ossidi del manganese hanno suscitato notevole interesse per il miglioramento della durabilità delle PEMFC, grazie alla loro spiccata capacità di decomporre H_2O_2 e di eliminare radicali reattivi [49].

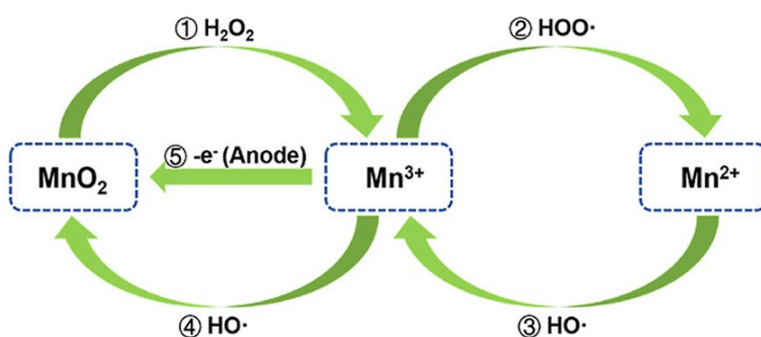


Figura 2.14: Ciclo di valenza di MnO_x nel sistema a cella singola [49].

Come mostrato in figura, durante il funzionamento della cella a combustibile, le specie Mn ad alta valenza possono essere ridotte a Mn^{2+} e Mn^{3+} da H_2O_2 e dal radicale idroperossilico (OOH^*). Successivamente Mn^{2+} e Mn^{3+} vengono riossidati dai radicali ossidrilici (OH^*), rigenerando le specie a valenza più elevata e completando così il ciclo redox del manganese. Contestualmente, le specie radicaliche e il H_2O_2 vengono convertiti in prodotti meno

dannosi, prevalentemente acqua. Di conseguenza, l' MnO_x non solo intercetta efficacemente i radicali liberi, ma contribuisce anche alla rimozione del loro precursore, l' H_2O_2 .

La reversibilità del ciclo redox del manganese consente pertanto un'azione scavenger prolungata nel tempo, favorendo un'elevata durabilità chimica della membrana.

La semplice incorporazione di scavenger di radicali liberi nelle PEMFC è stata impiegata per migliorare la stabilità chimica della membrana. Tuttavia, questo approccio presenta anche ulteriori sfide, tra cui una diminuzione della conduttività protonica, la migrazione degli scavenger all'interno della membrana e un aumento della resistenza interna della cella a penalizzazione delle prestazioni complessive della PEMFC.

3. Caratterizzazione chimico-fisica

3.1 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica analitica non distruttiva e senza contatto, ampiamente impiegata per la caratterizzazione chimica e fisica di campioni biologici, chimici e farmaceutici, nonché di semiconduttori, gemme, catalizzatori, minerali, polimeri.

Essa si basa sull'interazione tra radiazione monocromatica e materia, consentendo di analizzare le vibrazioni molecolari e di ottenere informazioni sulla polimorfia, cristallinità e disordine strutturale del campione.

Gli spettri Raman si ottengono irradiando il campione con una potente sorgente laser di radiazione monocromatica visibile o infrarossa. La radiazione diffusa viene raccolta ad un determinato angolo mediante uno spettrometro.

La radiazione diffusa può essere suddivisa in tre componenti, denominati Stokes, anti-Stokes e Rayleigh, rappresentati nella seguente figura:

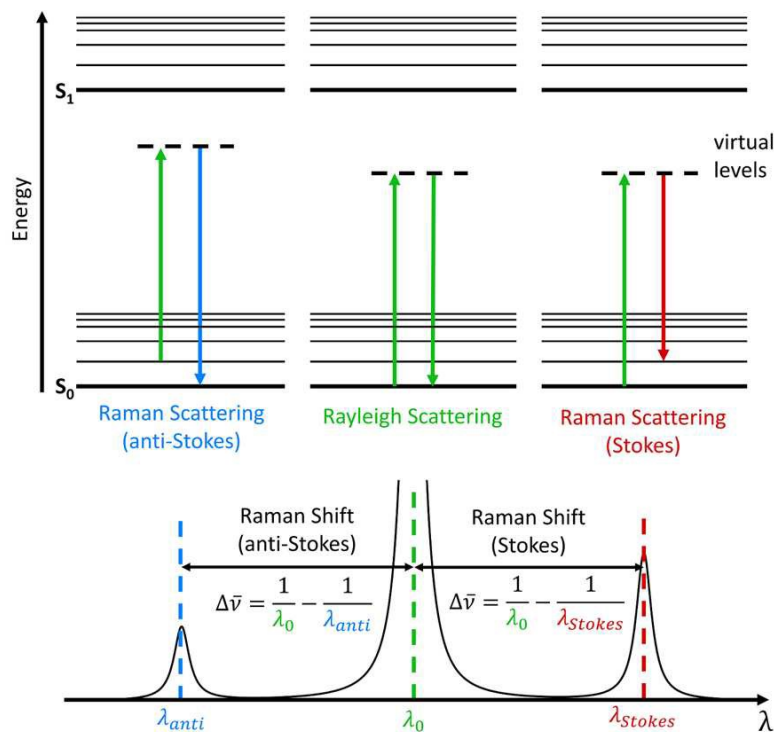


Figura 3.1: Scattering Raman e generazione dei segnali di Rayleigh, Stokes e anti-Stokes [50].

Dal punto di vista energetico, l'interazione tra la radiazione incidente e la molecola comporta una transizione dello stato vibrazionale fondamentale S_0 a un livello virtuale S_1 .

Con riferimento alla Figura 3.1, se il sistema ritorna allo stesso livello vibrazionale iniziale, si osserva diffusione Rayleigh (processo elastico). Se invece il sistema termina in uno qualunque degli infiniti stati virtuali, incrementando la sua energia di un valore $h\nu$, si ha diffusione anelastica, distinguibile in contributi Stokes e anti-Stokes.

In particolare, nell'emissione di Stokes, la lunghezza d'onda della radiazione incidente è maggiore della lunghezza d'onda della radiazione emessa (l'energia emessa non torna allo stato fondamentale ma assume il primo stato elettronico eccitato). Quando la lunghezza d'onda della radiazione incidente, invece, è minore della lunghezza d'onda della radiazione emessa, si parla di emissione anti-Stokes (l'energia emessa torna allo stato fondamentale).

A temperatura ambiente, il livello vibrazionale fondamentale è il più popolato, rendendo l'intensità delle bande Stokes generalmente superiore rispetto a quelle anti-Stokes.

Uno spettro Raman è solitamente rappresentato in funzione dello spostamento Raman (Raman shift, $\Delta\nu$), espresso in cm^{-1} , definito come la differenza tra il numero d'onda della radiazione incidente e quello della radiazione diffusa (3.1). Tale rappresentazione rende lo spettro indipendente dalla lunghezza d'onda del laser utilizzato. La rappresentazione energetica del fenomeno Raman e spettro risultante sono riportate in Figura 3.2.

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_S = \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda_S} \quad (3.1)$$

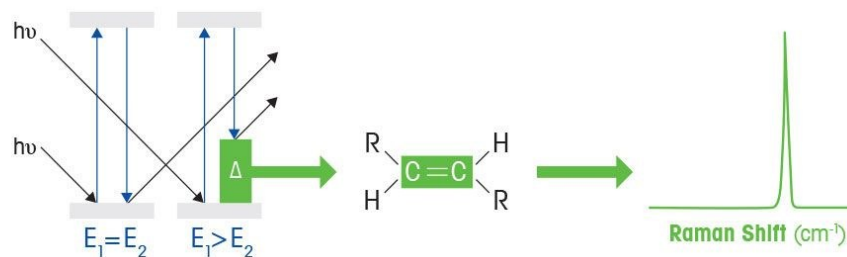


Figura 3.2: Rappresentazione energetica del fenomeno Raman e spettro risultante [51].

I valori positivi di $\Delta\nu$ corrispondono alle bande Stokes, mentre quelli negativi alle bande anti-Stokes.

Per i materiali oggetto di studio in questa tesi, la spettroscopia Raman non fornisce informazioni dirette sullo stato chimico del Pt; tuttavia, può risultare utile nell'identificazione delle diverse fasi di ossidi di manganese eventualmente presenti nel materiale.

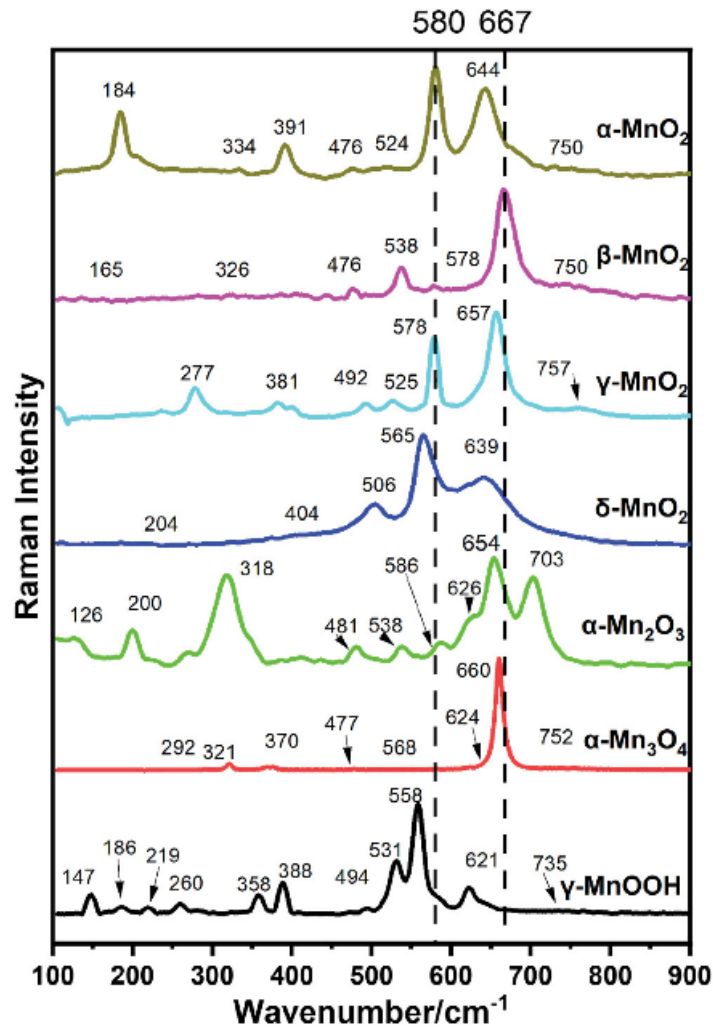


Figura 3.3: Spettri Raman dei principali ossidi di manganese [52].

Questo può essere fatto tenendo conto di una serie di limitazioni: gli ossidi di manganese presentano spettri Raman caratteristici di debole intensità e talvolta simili tra loro, rendendo complessa la loro identificazione come mostrato nella Figura 3.3. Inoltre, tali materiali possono subire trasformazioni di fase o alterazioni strutturali a causa del riscaldamento indotto dal laser [53]. A temperature elevate ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$), la maggior parte delle fasi MnO_x tende a trasformarsi in strutture più compatte, quali hausmannite (Mn_3O_4) o bixbyite (Mn_2O_3) [54].

In generale, lo spettro Raman degli ossidi di manganese può essere suddiviso in tre principali regioni spettrali: tra 200 e 450 cm^{-1} si osservano vibrazioni reticolari collettive; tra 450 e 550 cm^{-1} predominano le modalità di deformazione dei ponti Mn-O-Mn; tra 550 e 750 cm^{-1} si riscontrano prevalentemente vibrazioni di stretching del legame Mn-O [55]. È opportuno considerare la presenza di variazioni negli spettri degli ossidi di manganese tra campioni naturali e sintetici.

3.1.1 Procedura sperimentale per Spettroscopia Raman

Gli spettri Raman sono stati acquisiti mediante uno spettrometro i-Raman[®] Plus (BWS465-532H, BWTEK - Metrohm Group Company), equipaggiato con sorgente laser a 532 nm e potenza nominale massima di 30 mW.

I campioni in polvere sono stati depositati su un vetrino portaoggetti e posizionati in corrispondenza del punto focale del fascio laser.

Per ciascun campione, lo spettro finale riportato è stato ottenuto come media di tre acquisizioni consecutive, ciascuna con un tempo di integrazione pari a 720 s, al fine di migliorare il rapporto segnale/rumore. Durante le misure è stata impiegata una potenza laser pari al 20% di quella nominale, così da minimizzare eventuali effetti di riscaldamento locale o alterazioni strutturali indotte dall'irraggiamento.

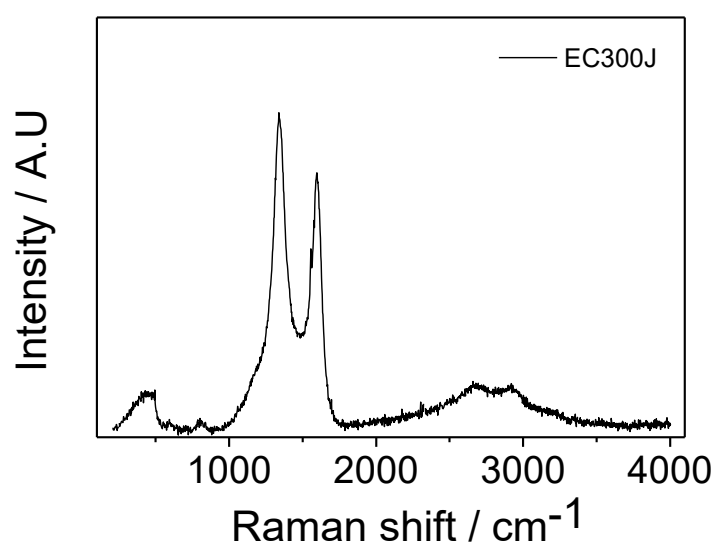


Figura 3.4: Esempio di spettro Raman del carbon black Ketjenblack EC300J.

I picchi presenti negli spettri Raman sotto i 1000 cm⁻¹ non evidenziati mediante simbolo ■, sono rumore di fondo prodotto dalla fibra ottica che collega lo spettrometro Raman al punto focale del fascio laser.

3.2 Diffrazione ai raggi X

La diffrazione ai raggi X su polveri (X-ray Diffraction, XRD) è una tecnica impiegata per determinare i parametri di cella, identificare le fasi cristalline e valutare il grado di cristallinità di un materiale.

Il principio fisico si basa sull'interferenza costruttiva tra raggi X monocromatici prodotta da un campione cristallino o semicristallino.

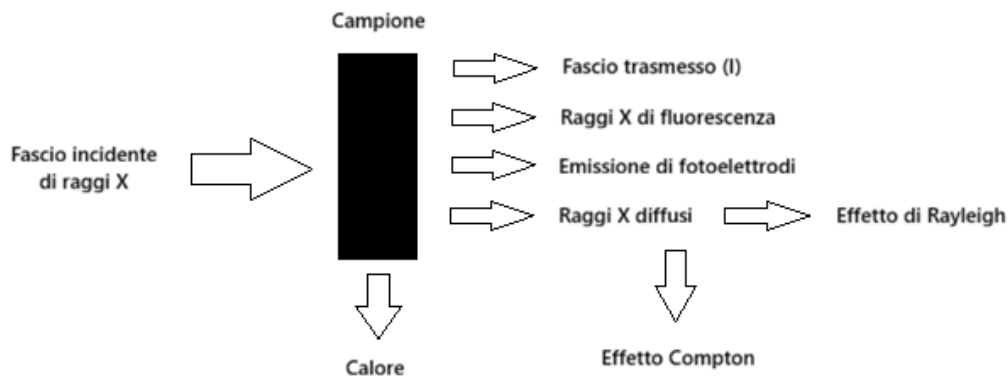


Figura 3.5: Processo di interazione dei raggi X con la materia.

Quando un fascio di raggi X incontra un solido, possono verificarsi diversi processi:

- diffusione elastica (Rayleigh): deviazione del fascio senza perdita di energia e senza variazione della lunghezza d'onda. Questo processo è responsabile della diffrazione coerente;
- diffusione anelastica (Compton): deviazione con perdita parziale di energia. Il fotone diffuso presenta lunghezza d'onda maggiore. Questo processo è responsabile della diffrazione incoerente ed è generalmente secondario nei solidi cristallini.
- assorbimento: i fotoni incidenti vengono assorbiti dagli atomi del materiale, con conseguente attenuazione del fascio trasmesso. L'assorbimento può avvenire tramite effetto fotoelettrico, dominante per energie inferiori a circa 100 KeV [56], o dare luogo a fluorescenza X. Nell'effetto fotoelettrico l'energia del fotone incidente viene trasferita agli elettroni del nucleo degli elementi assorbenti, causandone l'espulsione; il successivo riassetamento elettronico genera radiazione X caratteristica.

Nella diffrazione a raggi X si considera esclusivamente la diffusione elastica coerente, in cui esiste una relazione di fase ben definita tra radiazione incidente e diffusa. I contributi incoerenti (Compton e assorbimento) costituiscono il rumore di fondo nel diffrattogramma.

3.2.1 Legge di Bragg

La diffrazione può essere descritta considerando la riflessione dei raggi X su famiglie di piani reticolari paralleli, separati da una distanza interplanare d_{hkl} .

Considerando un fascio di raggi X paralleli e monocromatici, di lunghezza d'onda λ , incidente su un piano reticolare, si potrà verificare un'interferenza costruttiva solo quando l'angolo di incidenza (ϑ_1) è uguale all'angolo di riflessione (ϑ_2).

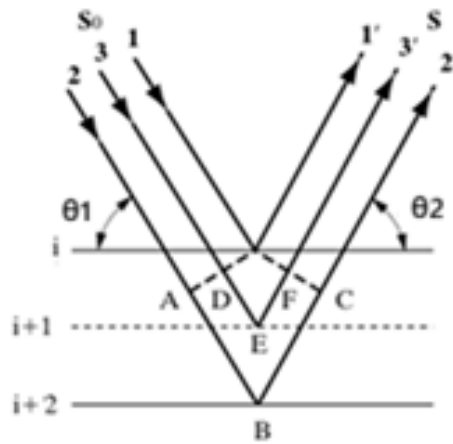


Figura 3.6: Rappresentazione grafica della legge di Bragg [57].

Essendo i cristalli relativamente trasparenti ai raggi X la riflessione avviene anche sui successivi piani reticolari, sottostanti al primo.

Il raggio riflesso dal piano più profondo percorre un cammino più lungo rispetto a quello riflesso dal piano superiore. In figura:

- per il piano 2, la differenza di cammino è data dai segmenti DE + EF;
- per il piano 3, la differenza di cammino è data dai segmenti AB + BC.

Questa differenza di cammino è responsabile dell'interferenza tra le onde diffuse dai diversi piani.

Si ha interferenza costruttiva solo se la differenza di cammino ottico fra i raggi riflessi è uguale ad un multiplo intero della lunghezza: $DE + EF = n1\lambda$ dal piano 2; $AB + BC = n2\lambda$ dal piano 3.

Con semplici considerazioni matematiche applicate alle espressioni precedenti, si ottiene la legge di Bragg [57] nella sua formula più classica:

$$n\lambda = 2d_{hkl} * \sin \theta \quad (3.2)$$

dove:

- n è l'ordine di diffrazione (intero positivo);
- λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente [\AA];
- d_{hkl} è la distanza interplanare associata alla famiglia di piani identificata dagli indici di Miller (hkl) [\AA];
- θ è l'angolo di Bragg [$^\circ$].

Se la relazione non è soddisfatta, le onde diffuse interferiscono distruttivamente e non si osserva alcun picco.

Nel diffrattogramma, l'intensità diffratta viene riportata in funzione dell'angolo 2θ , che rappresenta l'angolo tra fascio incidente e fascio diffratto. Ogni picco corrisponde a una specifica famiglia di piani hkl che soddisfa la legge di Bragg.

Nel caso di campioni policristallini a orientazione casuale, per ogni valore di 2θ esistono sempre cristalliti orientati correttamente per soddisfare la condizione di diffrazione. Questo rende l'analisi delle polveri particolarmente adatta all'identificazione di fase.

La posizione dei picchi dipende esclusivamente dai parametri reticolari della fase cristallina (a meno di errori sistematici strumentali), mentre le intensità relative dipendono dalla struttura cristallina e da fattori strutturali.

3.2.2 Identificazione di fase e dimensione dei cristalliti

Le posizioni angolari (2θ) e le relative intensità dei picchi (I) registrate durante l'analisi vengono convertite, tramite la legge di Bragg [57], nei corrispondenti valori di distanza interplanare d_{hkl} . La lista di coppie (d_{hkl} , I) così ottenuta viene confrontata con database cristallografici per identificare le fasi presenti nel campione.

Nel sistema cubico, la distanza interplanare è legata al parametro di cella a dalla relazione:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} = [\text{Å}] \quad (3.3)$$

dove:

- a è il parametro della cella cubica [Å];
- h, k, l sono gli indici di Miller di un certo piano cristallografico [-].

Dalla posizione dei picchi è possibile ricavare i parametri di cella e verificare eventuali variazioni dovute a sostituzioni isomorfe, difetti o stress. Inoltre, l'analisi della forma e dell'allargamento dei picchi fornisce informazioni sulla dimensione dei cristalli. In particolare, la larghezza del picco aumenta al diminuire della dimensione dei domini di diffrazione coerente.

Supponendo che la dimensione del cristallite coincida con la dimensione della nanoparticella, l'equazione di Debye-Scherrer [57], valida solo per un sistema cubico, permette di determinare la dimensione media della nanoparticella $\langle D_{hkl} \rangle$ relativa a una riflessione specifica a all'angolo θ :

$$\langle D_{hkl} \rangle = K \frac{\lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta)} = [\text{Å}] \quad (3.4)$$

dove:

- λ è la lunghezza d'onda del fascio incidente in angstrom (1,5418 Å);
- β_{hkl} è la linea che si allarga a metà larghezza al massimo, espressa in radianti (FWHM);
- θ è l'angolo di Bragg espresso in radianti;
- K è il fattore di forma adimensionale (uguale a 0,9 assumendo una forma sferica del cristallite).

L'FWHM (Full Width at Half Maximum) è calcolato tramite funzione peak analyzer su OriginPro come segue:

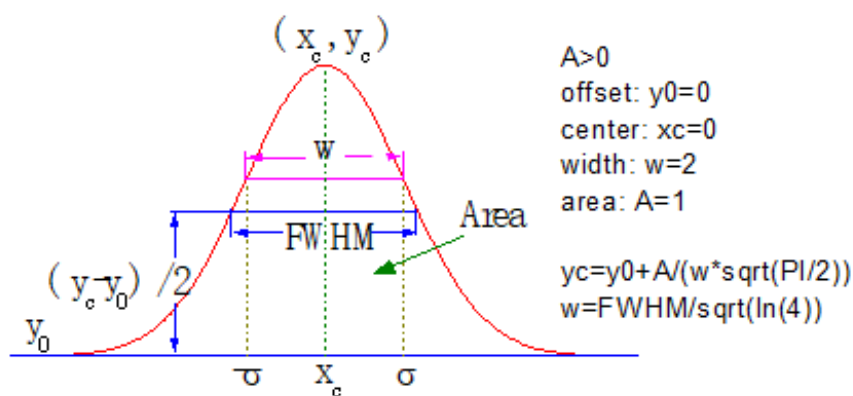


Figura 3.7: Calcolo di FWHM.

Supporre che la dimensione del cristallite coincida con la dimensione della nanoparticella ne sottostima il valore; tuttavia, questo aiuta ad avere un ordine di grandezza utile a comparare le dimensioni delle nanoparticelle nei vari campioni.

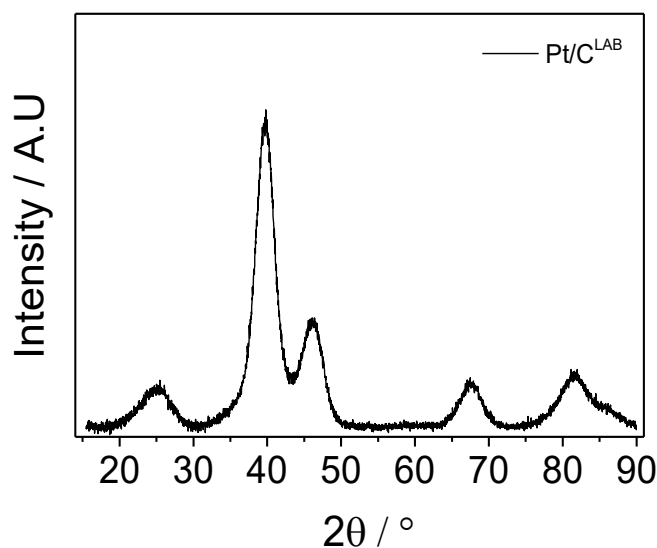


Figura 3.8: Esempio di un diffrattogramma di un catalizzatore Pt/C.

3.2.3 Procedura sperimentale per XRD

Le polveri sono state caricate in un portacampione per analisi XRD in geometria Bragg-Brentano realizzato in silice amorfa (SiO_2), quindi inserite in un diffrattometro Bruker AXS D8 ADVANCE Plus equipaggiato con tubo a raggi X ad anodo di rame ($\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, 40 mA). L'utilizzo di un supporto in silice amorfa consente di minimizzare i contributi diffrattivi del portacampione, riducendo il fondo strumentale.



Figura 3.9: Corpo metallico circolare e portacampione di silice. Al centro il catalizzatore da analizzare.

I campioni sono stati livellati mantenendo la superficie della polvere leggermente al di sotto dell'altezza nominale della sede ribassata, al fine di evitare errori di disallineamento (sample displacement) che potrebbero alterare la posizione e l'intensità dei picchi di diffrazione.

I diffrattogrammi sono stati acquisiti nell'intervallo angolare 15° - 90° in 2θ , con passo angolare di $0,020^{\circ}$ (2θ) e tempo di conteggio di 0,85 s per passo.

I diffrattogrammi ottenuti sono poi confrontati con i pattern di riferimento presenti nel database DIFRAC.EVA^R per il riconoscimento delle specie chimiche presenti nel campione.

4. Sintesi e caratterizzazione dei materiali

Come discusso nei precedenti capitoli, il biossido di manganese (MnO_2) rappresenta, tra gli ossidi di manganese investigati, il composto più funzionale per la reazione di riduzione dell'ossigeno in PEMFC.

Ciò è motivato dalla sua maggiore stabilità in ambiente acido, dalla sua funzione di scavenger di radicali perossidici e dalla presenza di vacanze di ossigeno nell'ossido nanoparticellare, fattori che contribuiscono alla mitigazione dei meccanismi degradativi.

In una prima fase è stata studiata la sintesi di MnO_x su supporto carbonioso (Ketjenblack EC-300J Conductive Carbon Black), di qui in avanti indicato come EC300J, mediante vari approcci:

- Sintesi in stato solido (Solid State, SS);
- Sintesi idrotermale (Hydrothermal Synthesis, HS);
- Sintesi idrotermale assistita da microonde (Microwave-Assisted Hydrothermal, MHA);
- Sintesi in stato solido post sintesi idrotermale (MHA-HS/SS).

Nei campioni in cui è stata evidenziata la formazione di MnO_2 si è proceduto allo step successivo, con il deposito del platino tramite sintesi in stato solido mediante il precursore $\text{Pt}(\text{acac})_2$.

In alcuni casi, anche in assenza di una chiara evidenza della presenza di MnO_2 mediante analisi XRD, il platino è stato comunque depositato al fine di valutare le modifiche composizionali indotte dall'introduzione della fase nobile.

Tutti i campioni sono stati preparati mantenendo la seguente composizione per la sintesi di 100 mg di catalizzatore:

- 65 wt. % C;
- 30 wt. % Pt;
- 5 wt. % MnO_2 .

I catalizzatori sintetizzati sono stati analizzati successivamente mediante spettroscopia Raman e XRD per determinare l'effettiva formazione di MnO_2 (o di altre specie chimiche) sul supporto in carbonio

4.1 Materiali e reagenti chimici impiegati

- Milli-Q (acqua ultrapura, resistività: 18.2 $\text{M}\Omega$ cm, Purelab Flex 4)
- EC-300J (Ketjenblack EC-300J Conductive Carbon Black)
- Platino(II) Acetilacetato ($\text{Pt}(\text{acac})_2$, MaTecK GmbH)
- Manganese(III) Acetilacetato ($\text{Mn}(\text{acac})_3$, Sigma-Aldrich)
- Manganese Solfato Monoidrato ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Carlo Erba)
- Permanganato di Potassio (KMnO_4 , Carlo Erba)

- Acetone (2-Propanone, > 99,5%, Sigma-Aldrich)
- Acido Nitrico (HNO₃, > 96%, Sigma-Aldrich)
- Acido Cloridrico (HCl, > 37%, Sigma Aldrich)
- Ammoniaca (NH₃, 32%, Supelco)
- Acido Etilendiamminotetraacetico (Na₂EDTA, Carlo Erba)
- Acido L-Ascorbico (L-AA, Sigma-Aldrich)
- Nero di Eriocromo T (NET, Merck AG Darmstad)
- Cloruro di Ammonio (NH₄Cl, Fisher Scientific)
- Catalizzatore Pt/C (30 wt. %Pt, 70 wt. %C) (Pt(acac)₂, EC300J) (SS)
- Nanoparticelle β-MnO₂ (~10 nm, Particularmaterials)

4.2 Riferimenti per la caratterizzazione chimico-fisica

Di seguito sono riportati, a scopo comparativo, gli spettri Raman e i diffrattogrammi XRD relativi al supporto carbonioso EC300J, alle nanoparticelle di MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, ai principali polimorfismi del MnO₂ e al catalizzatore Pt/C sintetizzato in laboratorio, indicato in seguito come Pt/C^{LAB}.

Le nanoparticelle (Nanoparticles, NP) di MnO_x utilizzate come riferimento sono state fornite da Particular Materials S.r.l e presentano una dimensione media compresa tra i 10 e 25 nm [58].

La sintesi in stato solido del campione Pt/C^{LAB} è stata condotta a 250 °C in atmosfera inerte (N₂) secondo le medesime procedure adottate per i catalizzatori sviluppati nel presente lavoro di tesi; ciò consente un confronto coerente con i campioni oggetti di studio.

Nei grafici riportati le intensità sono state normalizzate rispetto al picco di massima intensità.

4.2.1 Spettri Raman

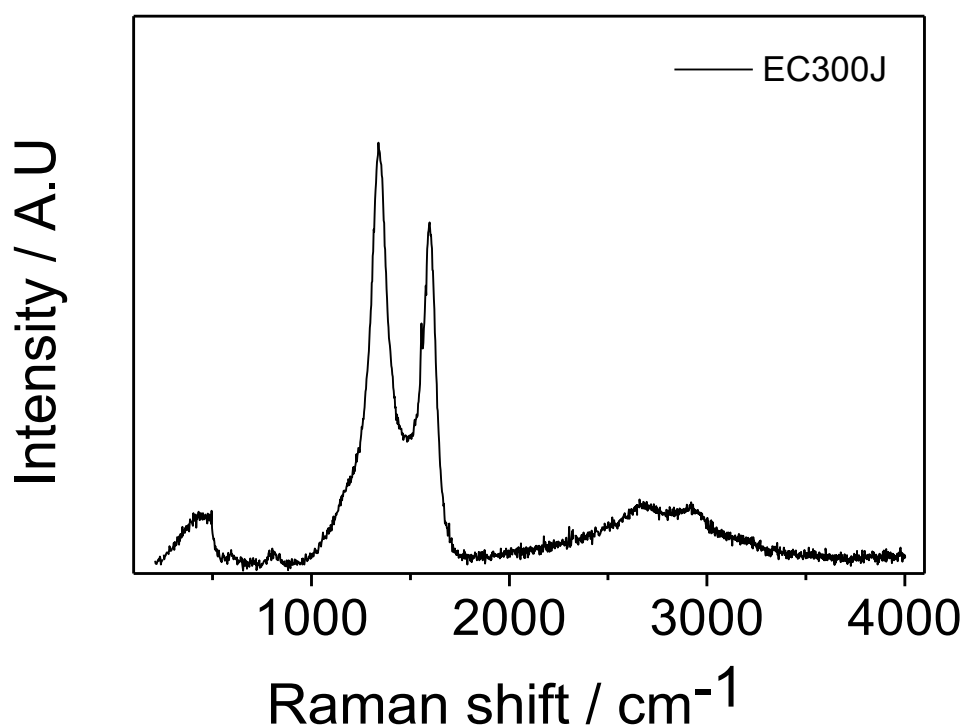


Figura 4.1: Spettro Raman del carbon black Ketjenblack EC300J.

Il carbon black Ketjenblack EC300J è stato utilizzato per tutte le sintesi presenti in questo lavoro sperimentale. Il suo spettro Raman mostra le tipiche bande del carbonio disordinato:

- banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), associata a difetti strutturali e disordine sp^2 ;
- banda G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), attribuibile alla vibrazione del reticolo grafitico;
- bande di secondo ordine ($2\text{D} \sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, $2\text{G} \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$).

La regione del secondo ordine contiene gli overtone delle bande della prima regione ovvero vibrazioni che si verificano a una frequenza che è circa un multiplo intero di una frequenza fondamentale.

Un incremento della banda D è generalmente associato a un aumento dei difetti e a processi degradativi.

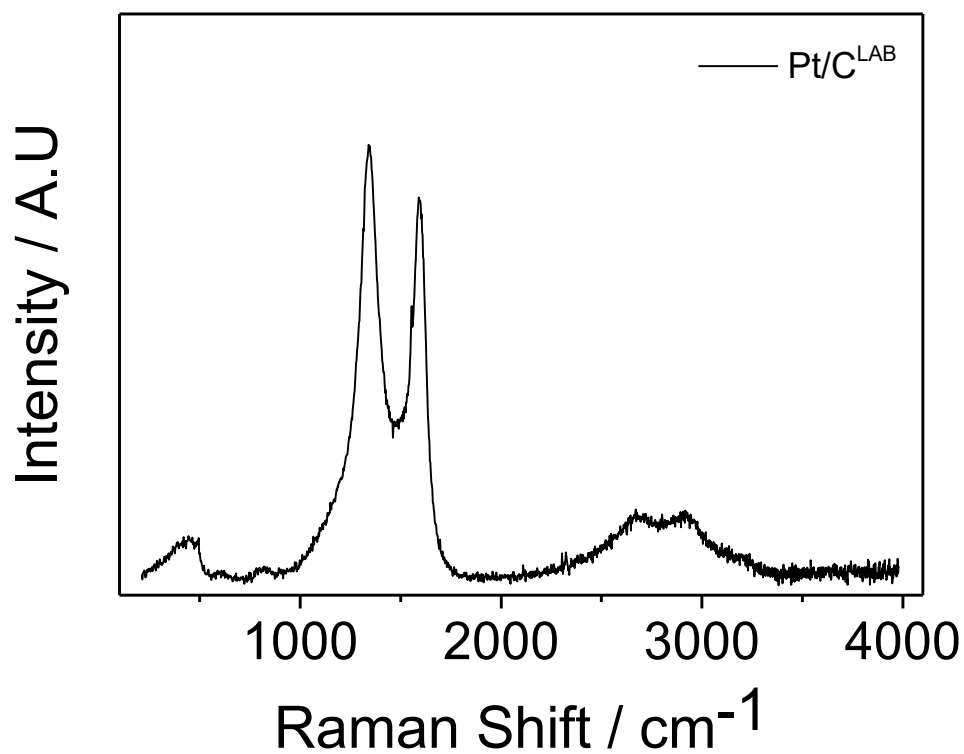


Figura 4.2: Spettro Raman del catalizzatore Pt/C^{LAB}.

Il platino metallico non presenta modi vibrazionali Raman-attivi; pertanto, nei catalizzatori Pt/C lo spettro è dominato dal contributo del supporto carbonioso (Figura 4.2).

Di seguito vengono riportati gli spettri Raman dei principali ossidi di manganese impiegati come riferimento.

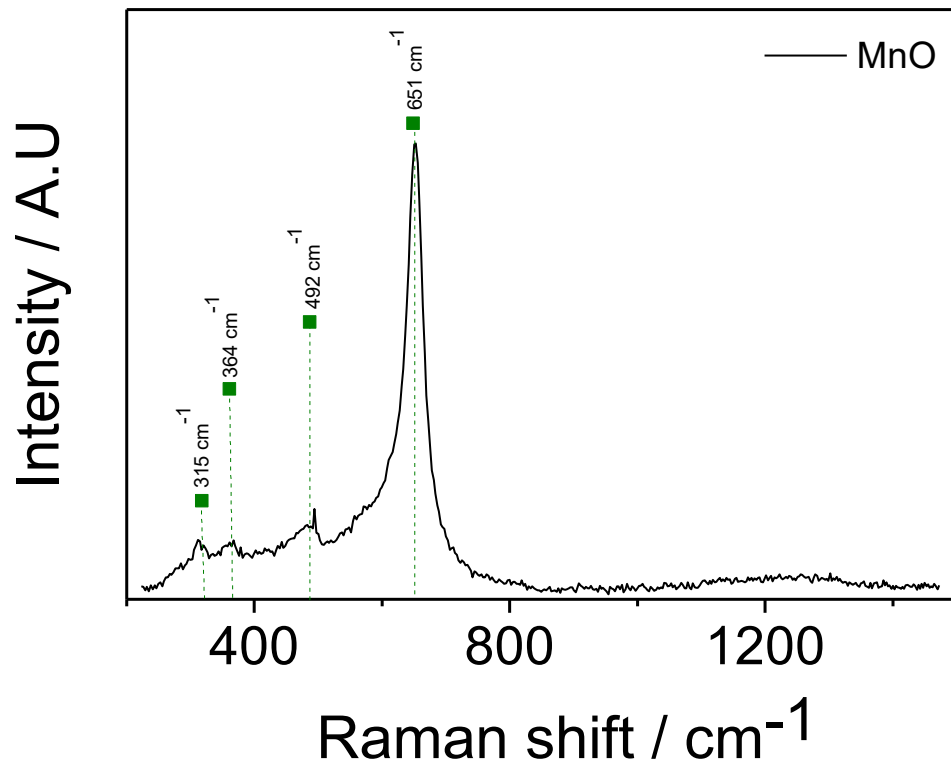


Figura 4.3: Spettro Raman delle nanoparticelle MnO commerciali. In verde i suoi picchi caratteristici.

Lo spettro Raman attribuito al MnO mostra, in realtà, caratteristiche compatibili con la fase Mn₃O₄. Come riportato in letteratura, l'MnO tende a ossidarsi spontaneamente all'aria formando Mn₃O₄, fase termodinamicamente più stabile [47]. Lo spettro evidenzia picchi caratteristici a circa 315, 364, 492 e 651 cm⁻¹, attribuibili alla fase Mn₃O₄ (Figura 4.4) e compatibili con la parziale ossidazione del Mn²⁺ a Mn³⁺.

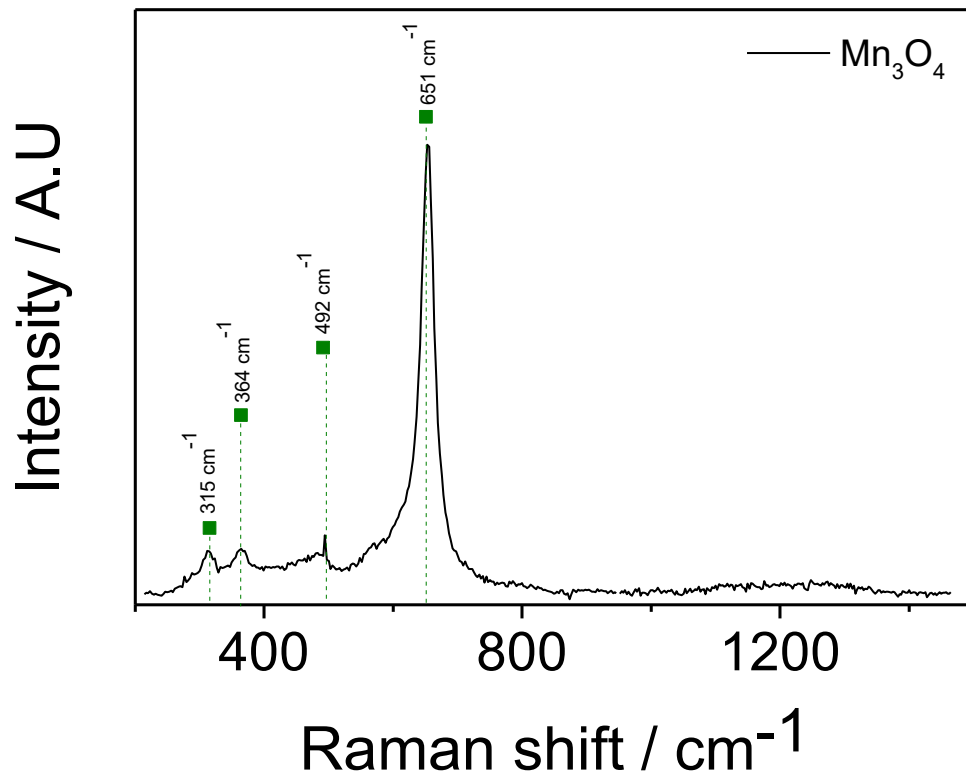


Figura 4.4: Spettro Raman delle nanoparticelle commerciali di Mn_3O_4 . In verde i suoi picchi caratteristici.

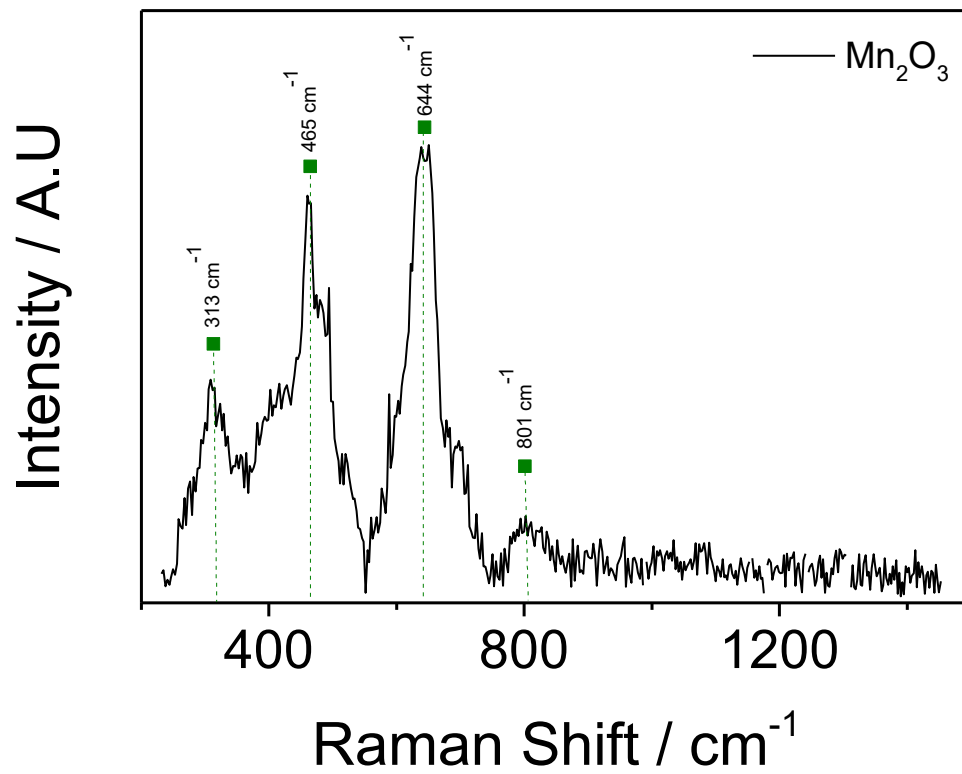


Figura 4.5: Spettro Raman delle nanoparticelle commerciali di Mn_2O_3 . In verde i suoi picchi caratteristici.

Per l' Mn_2O_3 (Figura 4.5) si osservano picchi principali a circa 313, 465, 644 e 801 cm^{-1} .

È importante sottolineare che gli spettri Raman degli ossidi di manganese risultano spesso parzialmente sovrapposti e talvolta di bassa intensità, rendendo complessa un'identificazione univoca, specialmente in presenza del supporto carbonioso, che tende a mascherarne i segnali.

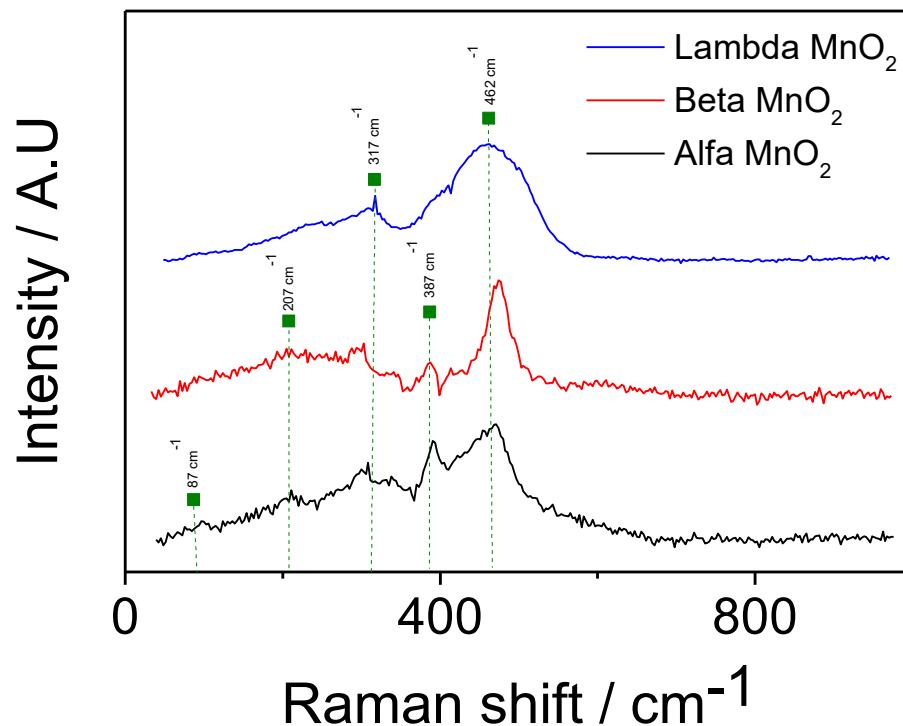


Figura 4.6: Spettri Raman delle nanoparticelle commerciali dei polimorfi dell' MnO_2 . In nero lo spettro Raman dell' α - MnO_2 . In rosso lo spettro Raman del β - MnO_2 . In blu lo spettro Raman del λ - MnO_2 . In verde i picchi caratteristici.

I principali polimorfismi dell' MnO_2 mostrano bande a circa 87, 207, 317, 387 e 462 cm^{-1} . Tuttavia, tali picchi risultano spesso di bassa intensità e fortemente sovrapponibili tra le diverse strutture cristalline, rendendo difficoltosa la discriminazione tra le fasi esclusivamente mediante spettroscopia Raman.

Per tale motivo, si è proceduto con l'analisi mediante diffrazione ai raggi X.

4.2.2 XRD

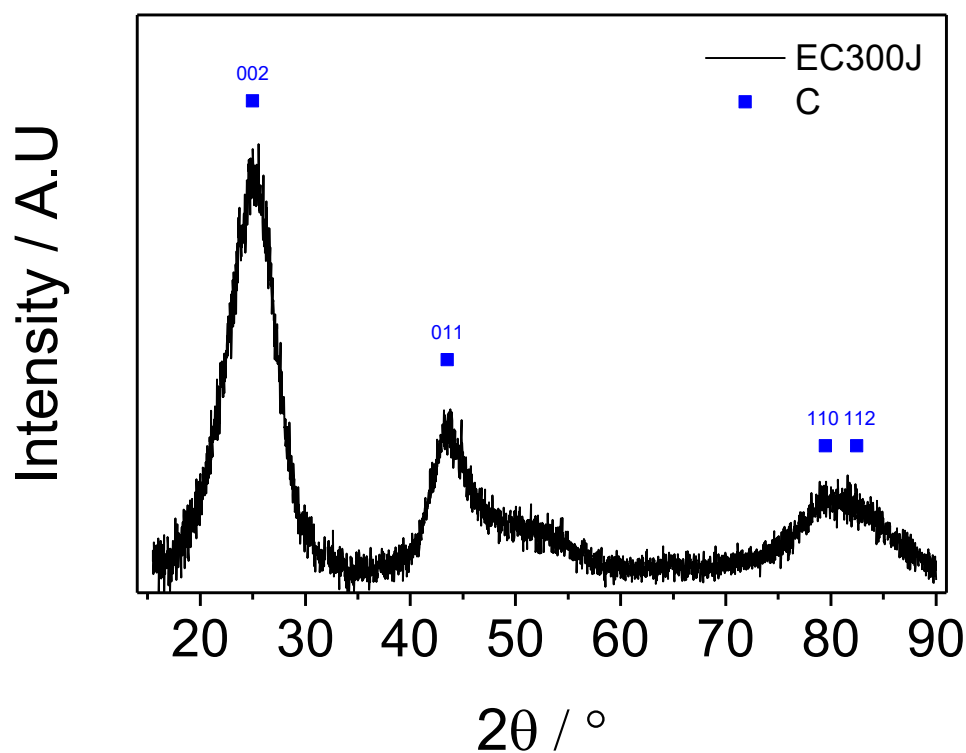


Figura 4.7: Diffattogramma del carbon black Ketjenblack EC300J. In blu i piani cristallografici del carbonio.

Il diffattogramma del carbon black EC300J è stato analizzato per identificare i picchi caratteristici del carbonio, così da poter distinguere, nei campioni catalitici, i contributi dovuti al platino e agli ossidi di manganese.

I principali segnali sono osservabili a circa 25°, 43°, 79° e 82° (29).

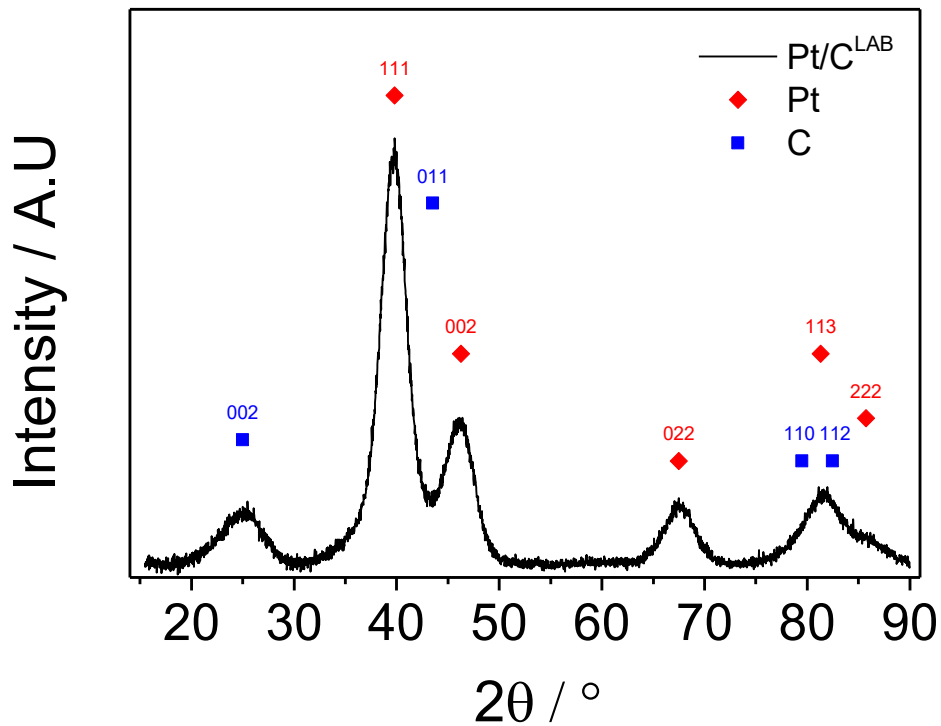


Figura 4.8: Diffrattogramma del catalizzatore Pt/C^{LAB}. In rosso i piani cristallografici del platino. In blu i piani cristallografici del carbonio.

Nel diffrattogramma del Pt/C^{LAB} sono evidenziati:

- in rosso, i picchi attribuibili al platino metallico con i relativi piani cristallografici (il piano 111 risulta il più intenso);
- in blu, i picchi caratteristici del carbonio, parzialmente sovrapposti al segnale del platino.

La dimensione media delle nanoparticelle di Pt è stata calcolata mediante l'equazione di Debye-Scherrer (3.4), utilizzando il picco a $2\theta \approx 67^\circ$, ottenendo un valore di circa 2,3 nm.

Rispetto alla spettroscopia Raman, l'analisi XRD ha permesso una migliore discriminazione delle fasi cristalline degli ossidi di manganese, risultando fondamentale per la loro identificazione nei campioni sintetizzati.

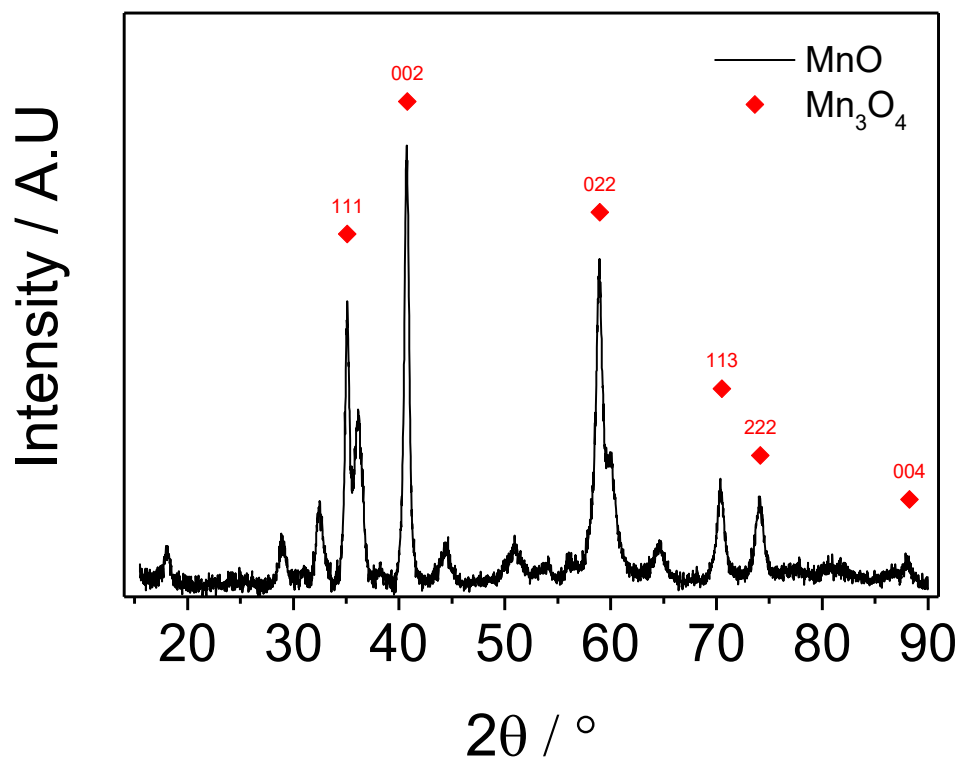


Figura 4.9: Diffrattogramma delle nanoparticelle MnO commerciali. In rosso i piani cristallografici caratteristici dell'Mn₃O₄.

Nel diffrattogramma in Figura 4.9 sono osservabili picchi attribuibili sia alla fase MnO sia alla fase Mn₃O₄ a conferma della parziale ossidazione del MnO per reazione con l'ossigeno atmosferico, in accordo con quanto osservato negli spettri Raman [47].

Il diffrattogramma delle nanoparticelle Mn₃O₄ commerciali è rappresentato di seguito:

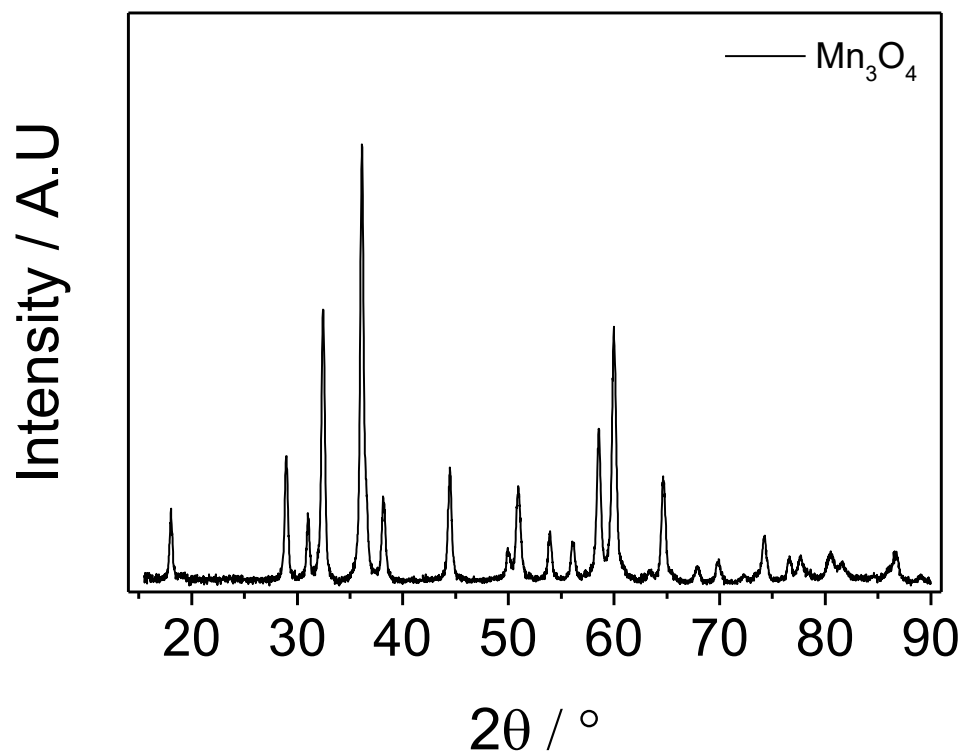


Figura 4.10: Diffrattogramma delle nanoparticelle commerciali di Mn₃O₄.

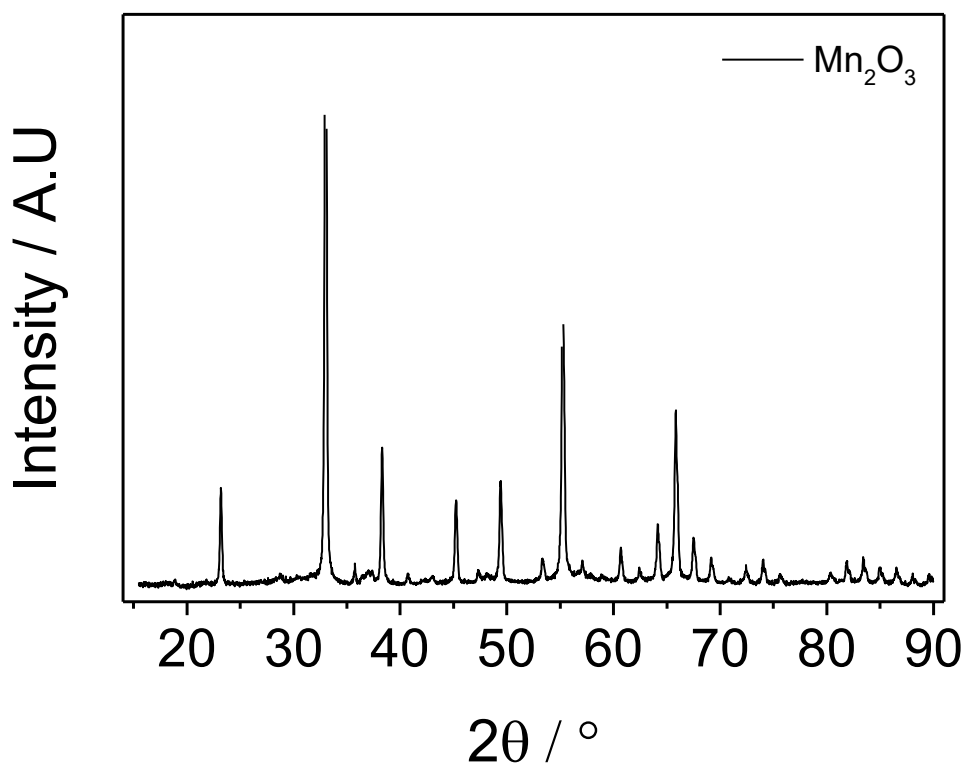


Figura 4.11: Diffrattogramma delle nanoparticelle commerciali di Mn₂O₃.

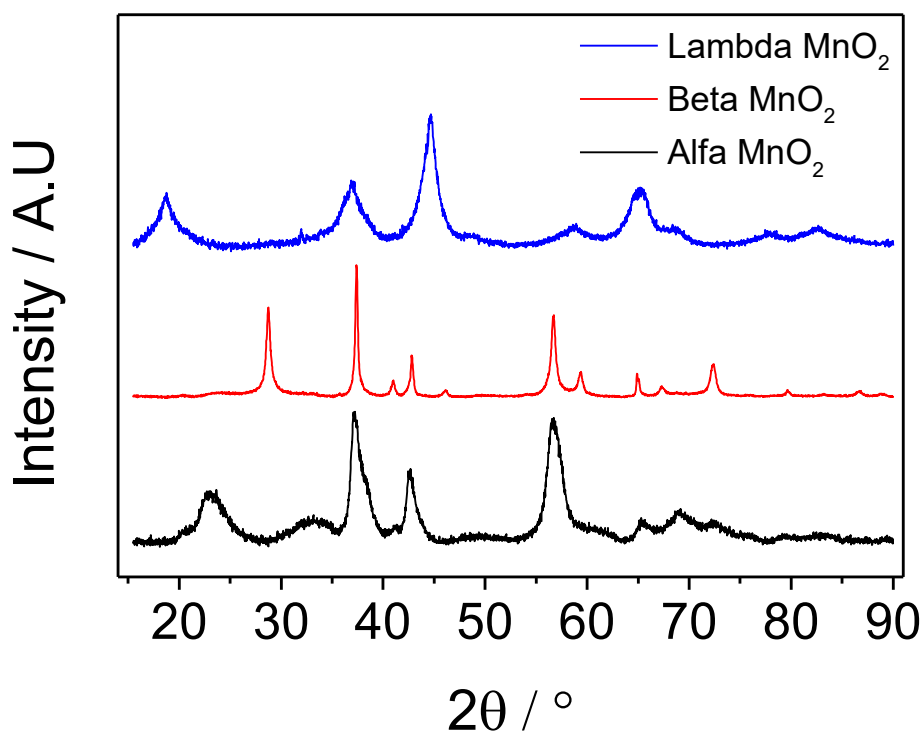


Figura 4.12: Diffratogrammi delle nanoparticelle commerciali dei polimorfismi dell'MnO₂. In nero il diffrattogramma dell' α -MnO₂. In rosso il diffrattogramma del β -MnO₂. In blu il diffrattogramma del λ -MnO₂.

I diffrattogrammi dei diversi polimorfismi dell'MnO₂ e del Mn₂O₃ mostrano pattern distintivi e specifici, che permettono una chiara identificazione delle rispettive strutture cristalline.

A differenza della spettroscopia Raman, la diffrazione ai raggi X consente quindi un'identificazione più affidabile delle specie cristalline presenti nel campione.

Si procede pertanto con la descrizione dei metodi di sintesi e delle relative caratterizzazioni chimico-fisiche dei campioni ottenuti. Considerata la limitata capacità della spettroscopia Raman di discriminare in modo univoco le diverse specie ossidiche del manganese in sistemi complessi, l'analisi XRD è stata adottata come tecnica di riferimento per l'identificazione delle fasi, utilizzando i database cristallografici (DIFRAC.EVA^R) e i riferimenti appena analizzati.

4.3 Sintesi in Stato Solido

La sintesi in stato solido rappresenta un approccio semplice, potenzialmente scalabile e caratterizzato dal ridotto impiego di solventi e fasi di post-trattamento (filtrazione, lavaggio, gestione dei reflui), rispetto alle procedure idrotermali comunemente adottate per la preparazione di elettrocatalizzatori ORR.

Il precursore di Mn impiegato è il manganese acetilacetato.

Sebbene MnO₂ non sia il prodotto diretto della degradazione termica del Mn(acac)₃ [59], la sintesi in stato solido si è dimostrata idonea alla preparazione di materiali con attività ORR significativa [60].

4.3.1 Procedure sperimentali

4.3.1.1 Sintesi C/MnO_x (SS)

La serie di sintesi in stato solido dei catalizzatori C/MnO_x e Pt/C/MnO_x è stata condotta secondo la seguente procedura sperimentale riportata da Parnigotto et. al [61].

Dopo la pesatura dei precursori secondo le proporzioni di riferimento, questi sono stati trasferiti in un becher nel quale sono stati aggiunti 20 ml di acetone. Il sistema è stato parzialmente sigillato con parafilm e sottoposto ad agitazione magnetica su piastra riscaldante impostata a 50 °C, fino a completa evaporazione del solvente.

Il solido essiccato è stato successivamente trasferito in un mortaio e sottoposto a macinazione manuale mediante pestello, al fine di garantire un'omogenea miscelazione dei componenti e ridurre eventuali agglomerati (Figura 4.13).

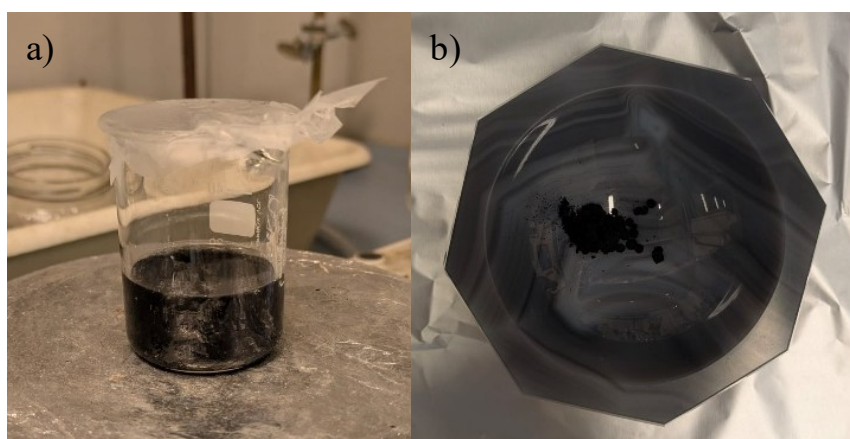


Figura 4.13: (a) Preparazione dei reagenti in acetone. (b) Mortaio usato per la macinazione.

Il campione così ottenuto è stato introdotto in una vial di quarzo, successivamente collocata in un reattore tubolare (Figura 4.14).

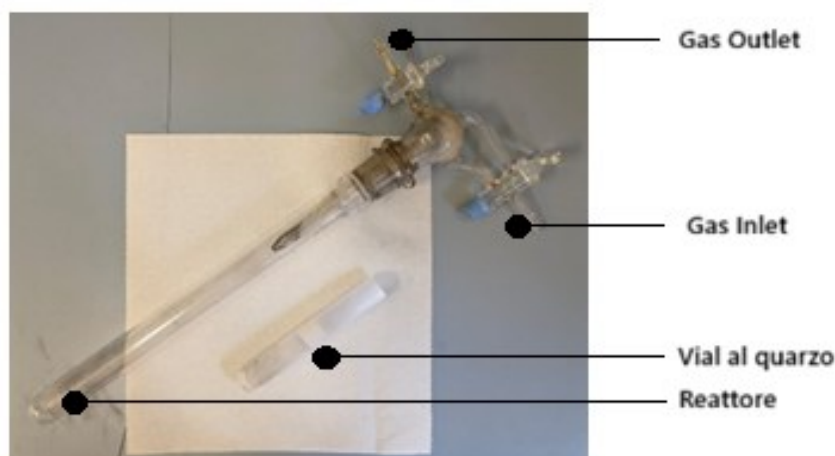


Figura 4.14: Attrezzatura per la sintesi in stato solido.

Il reattore tubolare è stato quindi posizionato su un apposito supporto e collegato a un sistema di alimentazione dei gas con portata controllata pari a 85 sccm (Figura 4.15). Le atmosfere utilizzate sono state: N₂, aria e miscela 95%N₂ - 5%H₂.

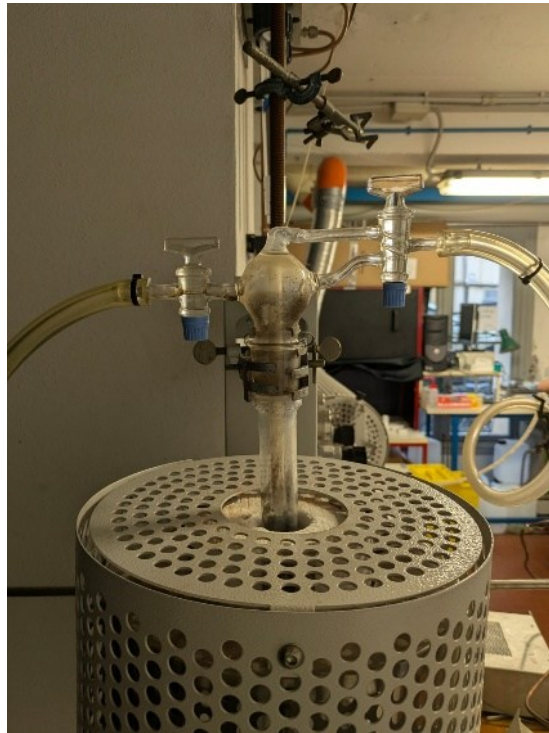


Figura 4.15: Setup della sintesi in stato solido.

Il ciclo termico adottato è il seguente:

1. permanenza a temperatura ambiente per 1 ora (saturazione dell'ambiente di reazione con gas selezionato);
2. rampa di riscaldamento di 10 °C/min fino a 100 °C;
3. mantenimento a 100 °C per 1 ora;
4. rampa di riscaldamento di 10 °C/min fino alla temperatura di sintesi;
5. mantenimento alla temperatura impostata per 3 ore;
6. raffreddamento naturale fino a temperatura ambiente

La rampa controllata di 10 °C/min è stata adottata per prevenire possibili shock termici della vial in quarzo.

Al termine del trattamento, il campione è stato recuperato e sottoposto a caratterizzazione mediante spettroscopia Raman e diffrazione a raggi X.

Di seguito vengono riportati i campioni sintetizzati e le rispettive condizioni di sintesi:

- C/MnO_x da Mn(acac)₃ in atmosfera di N₂ alle temperature 250 °C, 500 °C e 800 °C;
- C/MnO_x da Mn(acac)₃ in atmosfera di aria alle temperature 250 °C e 500 °C;
- C/MnO_x da Mn(acac)₃ in atmosfera riducente (95%N₂ - 5%H₂) alla temperatura 250 °C.

4.3.1.1.1 Caratterizzazione dei materiali ottenuti (C/MnO_x - SS)

I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman e XRD.

Di seguito si possono osservare gli spettri Raman ottenuti:

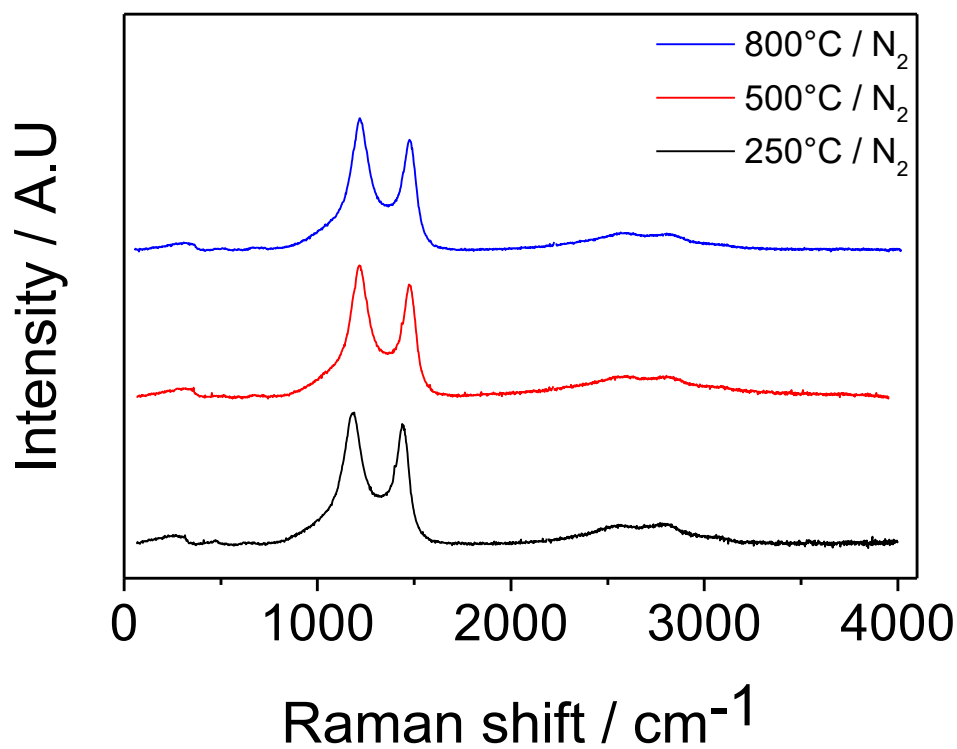


Figura 4.16: Spettri Raman dei catalizzatori (C/MnO_x - SS) sintetizzati in atmosfera di N₂ a 250 °C (spettro nero), 500 °C (spettro rosso) e a 800 °C (spettro blu).

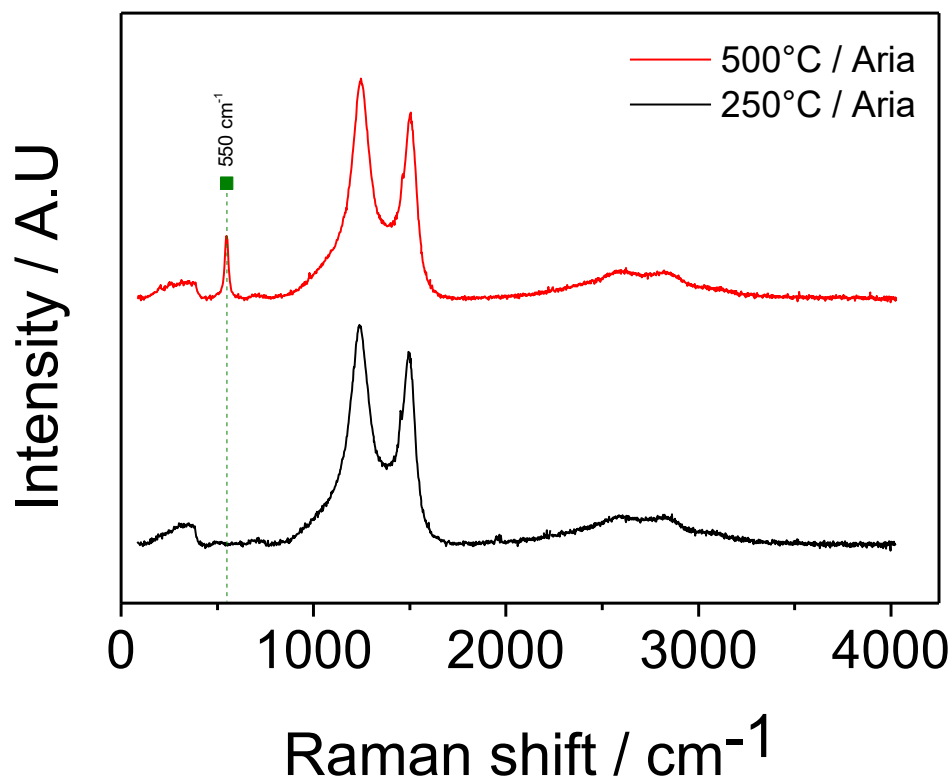


Figura 4.17: Spettri Raman dei catalizzatori (C/MnO_x - SS) sintetizzati in atmosfera di aria. Il punto in verde è un picco Raman non caratterizzante.

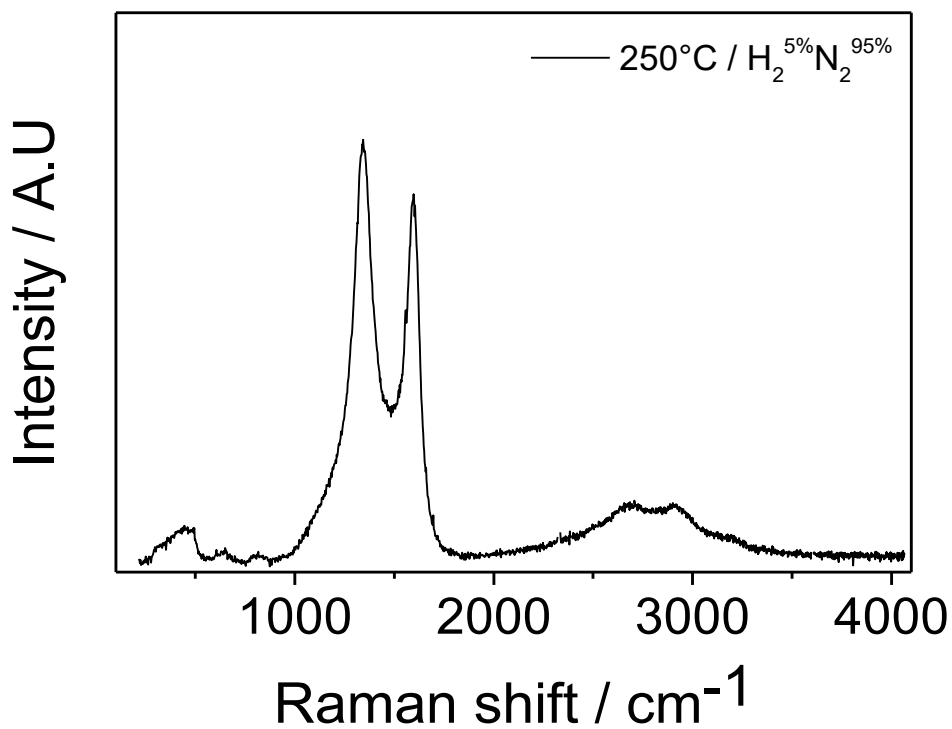


Figura 4.18: Spettro Raman del catalizzatore (C/MnO_x - SS) sintetizzato in atmosfera di 95%N₂ - 5%H₂ a 250 °C.

Gli spettri Raman dei campioni C/MnO_x sintetizzati in atmosfera di N₂, aria e miscela riducente mostrano prevalentemente le bande caratteristiche relative al supporto carbonioso EC300J (Figura 4.1). Si osserva un segnale principale centrato a circa 550 cm⁻¹ esclusivamente nei campioni sintetizzati in aria (Figura 4.17). Tuttavia, il confronto con gli spettri di riferimento delle diverse fasi MnO_x non ha consentito un'identificazione univoca delle specie presenti.

L'analisi XRD ha fornito informazioni strutturali più dettagliate. In particolare:

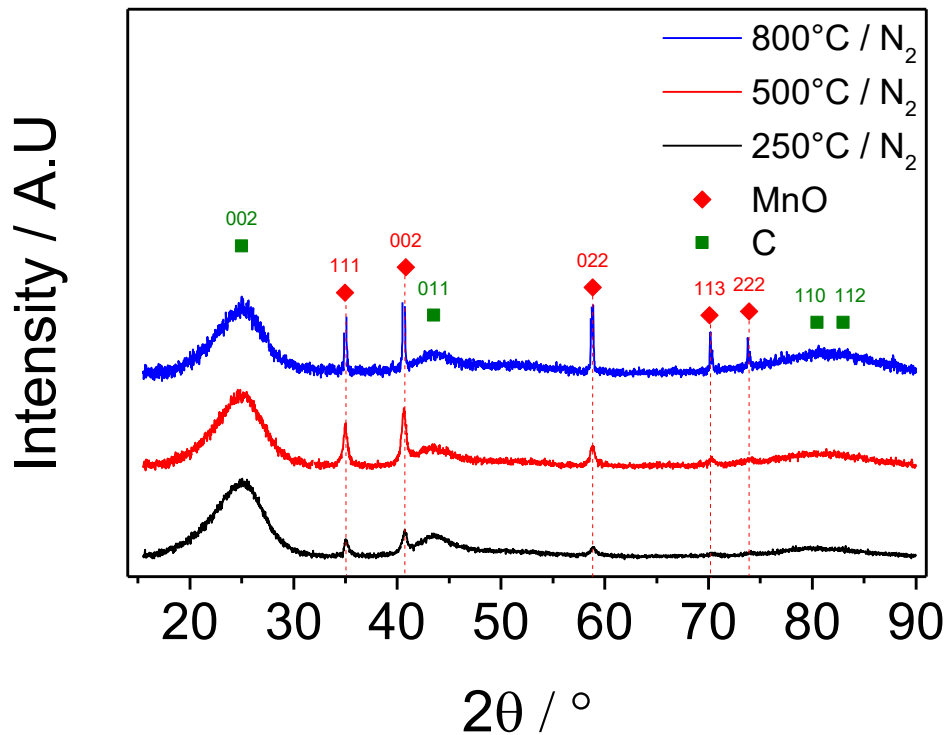


Figura 4.19: Diffattogrammi dei catalizzatori C/MnO_x (SS) sintetizzati in atmosfera di N₂ a 250 °C (diffattogramma nero), a 500 °C (diffattogramma rosso) e a 800 °C (diffattogramma blu). I punti in verde sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio. I punti in rosso sono i piani cristallografici caratteristici dell'MnO.

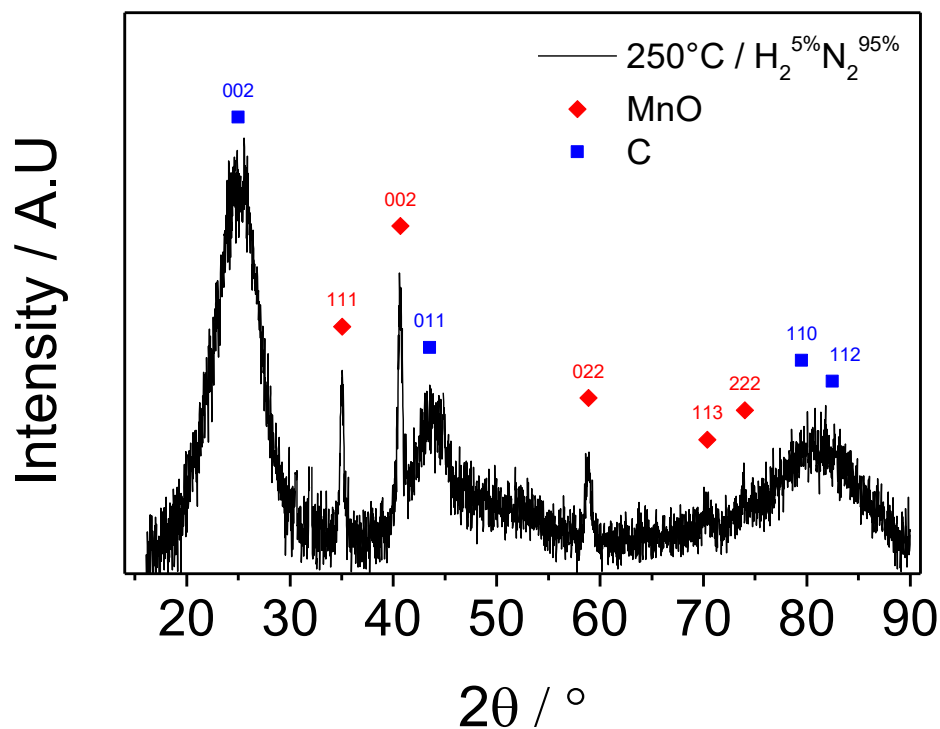


Figura 4.20: Diffrattogramma del catalizzatore C/MnO_x (SS) sintetizzato in atmosfera di 95%N₂ - 5%H₂ a 250 °C. I punti in blu sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio. I punti in rosso sono i piani cristallografici caratteristici dell'MnO.

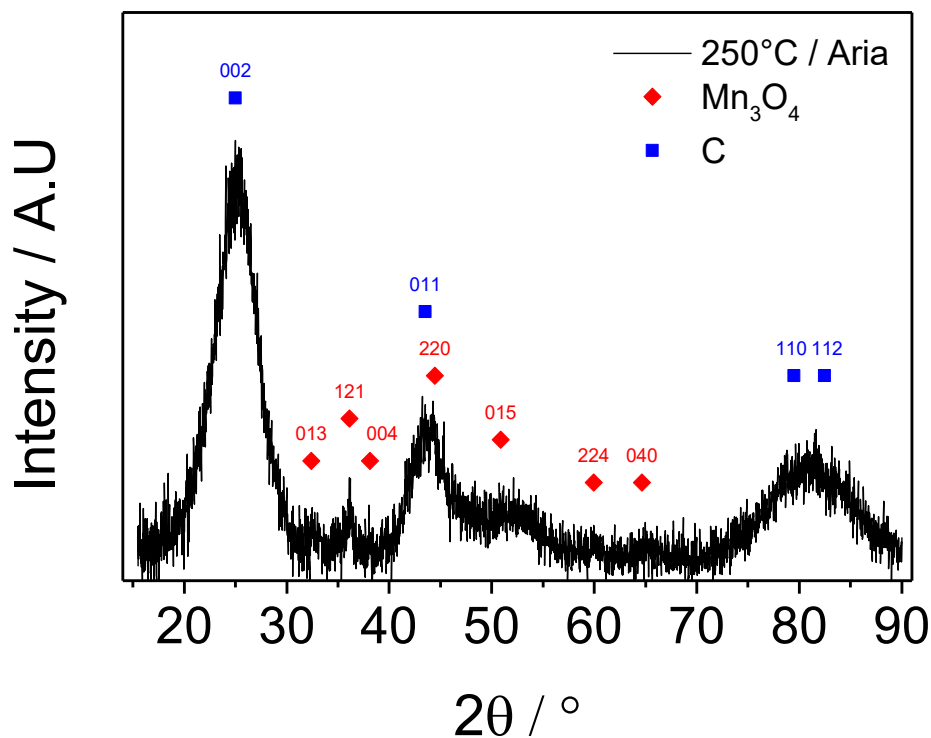


Figura 4.21: Diffrattogramma del catalizzatore C/MnO_x (SS) sintetizzato in atmosfera di aria a 250 °C. I punti in blu sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio. I punti in rosso sono i piani cristallografici caratteristici dell'Mn₃O₄.

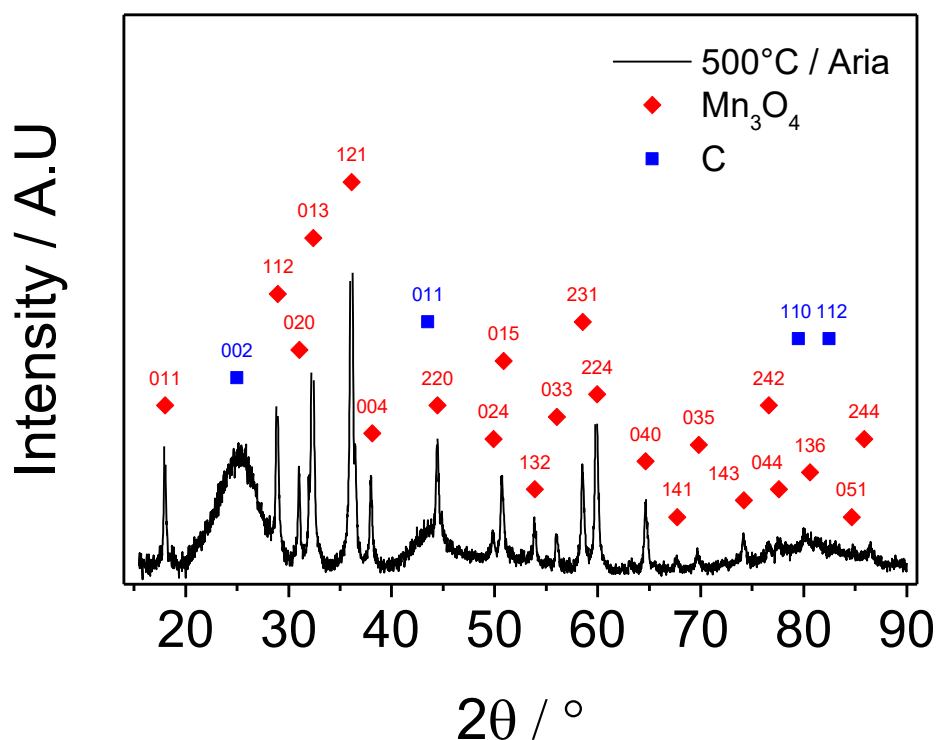


Figura 4.22: Diffattogramma del catalizzatore C/MnO_x (SS) sintetizzato in atmosfera di aria a 500 °C. I punti in blu sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio. I punti in rosso sono i piani cristallografici caratteristici dell'Mn₃O₄.

I risultati dell'analisi cristallografica sono:

- formazione di MnO in atmosfera di N₂ e 95%N₂ - 5%H₂ [62] (Figura 4.19 e 4.20);
- formazione di Mn₃O₄ in atmosfera di aria [63] (Figura 4.21 e Figura 4.22).

Si conclude dicendo che in nessuna delle condizioni investigate è stata rilevata la formazione di MnO₂.

4.3.1.2 Sintesi Pt/C/MnO_x (SS)

Utilizzando la procedura sperimentale descritta precedentemente, sono stati sintetizzati due ulteriori campioni alle seguenti condizioni di sintesi:

1. Pt/C/MnO_x da Mn(acac)₃ + Pt(acac)₂ in atmosfera di N₂ alla temperatura di 250 °C;
2. Pt/C/MnO_x da β-MnO₂ + Pt(acac)₂ in atmosfera di N₂ alla temperatura di 250 °C.

4.3.1.2.1 Caratterizzazione dei materiali ottenuti (Pt/C/MnO_x - SS)

I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman e XRD.

Di seguito si possono osservare gli spettri Raman ottenuti:

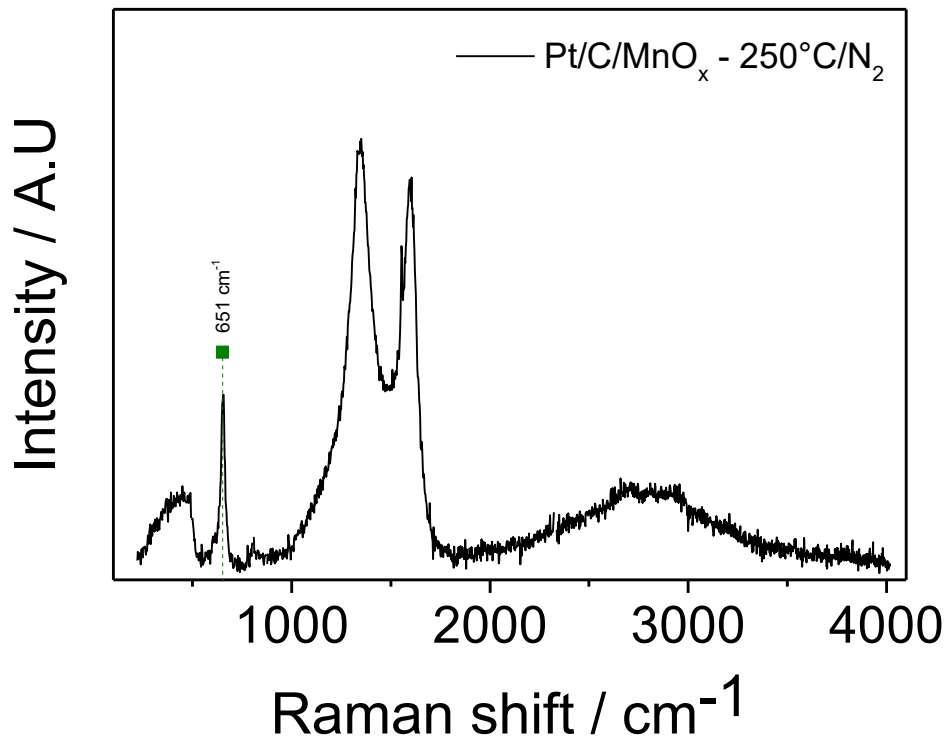


Figura 4.23: Spettro Raman del catalizzatore Pt/C/MnO_x (SS) sintetizzato a 250 °C in atmosfera di N₂. In verde un picco Raman non caratterizzante.

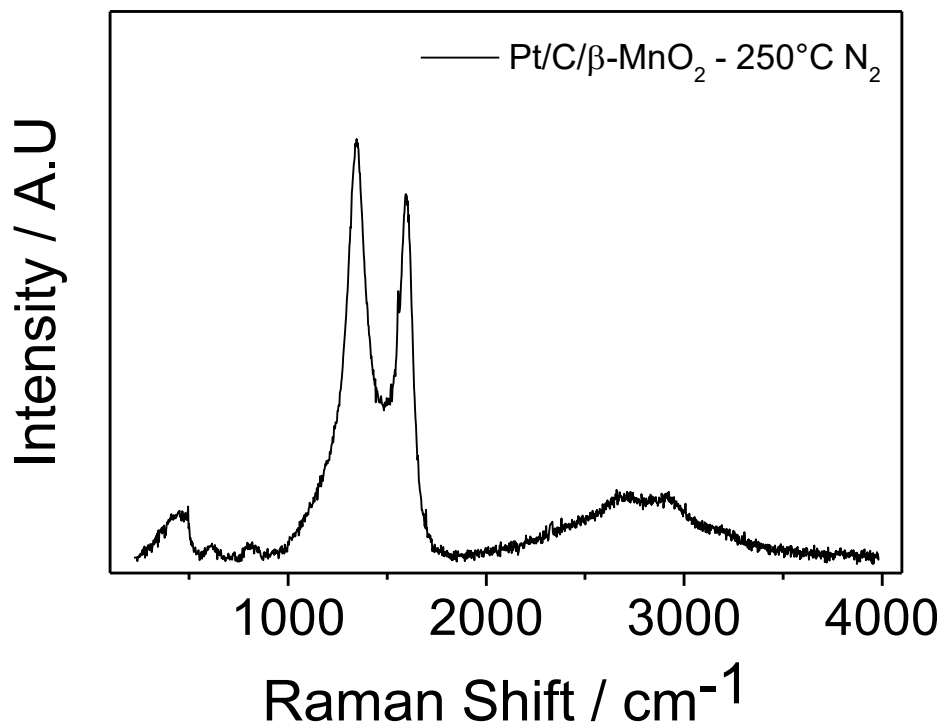


Figura 4.24: Spettro Raman del catalizzatore Pt/C/β-MnO₂ (SS) sintetizzato a 250 °C in atmosfera di N₂.

Gli spettri Raman dei campioni Pt/C/MnO_x sintetizzati in N₂ mostrano principalmente le bande caratteristiche del supporto carbonioso EC300J (Figura 4.1). Nel campione ottenuto da Mn(acac)₃ + Pt(acac)₂ si osserva un picco a circa 651 cm⁻¹, mentre nel campione contenente β-MnO₂ non emergono segnali riconducibili in modo univoco a fasi ossidiche del manganese.

Il confronto con gli spettri di riferimento non ha consentito un'identificazione certa delle specie MnO_x presenti, confermando la limitata capacità discriminante della tecnica Raman in questi sistemi complessi.

L'analisi XRD ha fornito informazioni strutturali più dettagliate. In particolare:

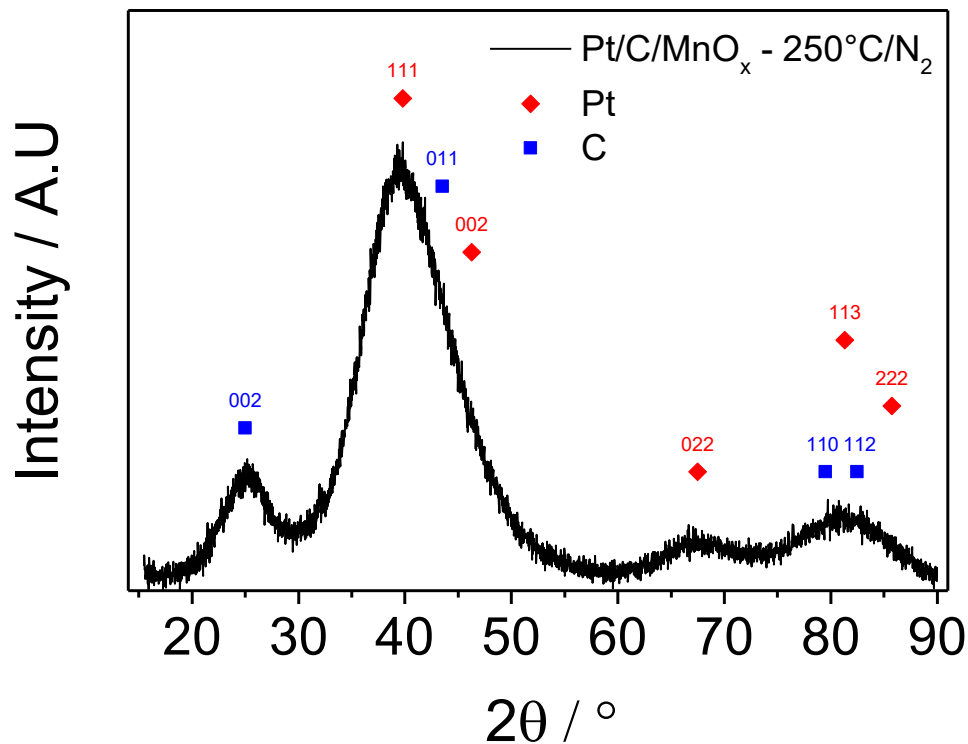


Figura 4.25: Diffratogramma del catalizzatore Pt/C/MnO_x (SS) sintetizzato a 250 °C in atmosfera di N₂. I punti in rosso sono i piani cristallografici caratteristici del platino. I punti in blu sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio.

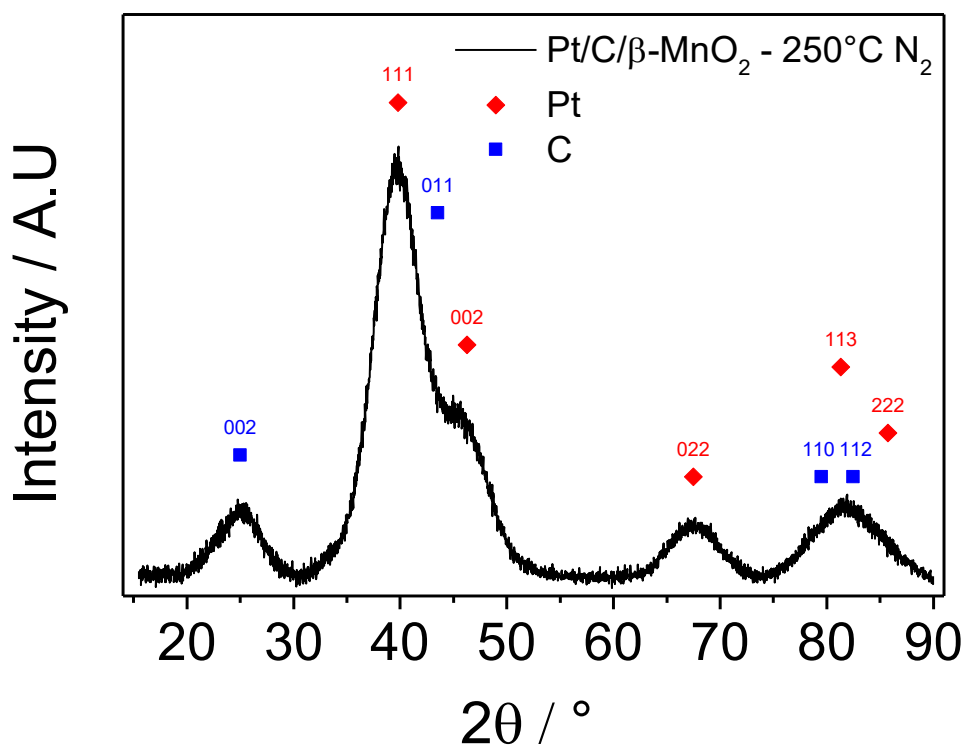


Figura 4.26: Diffratogramma del catalizzatore Pt/C/ β -MnO₂ (SS) sintetizzati in atmosfera di N₂. I punti in rosso sono i piani cristallografici caratteristici del platino. I punti in blu sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio.

L'analisi XRD evidenzia che:

- non si osserva formazione di MnO₂ per nessun campione;
- nel campione contenente Pt(acac)₂ e Mn(acac)₃ (Figura 4.25) non sono più riconoscibili i picchi caratteristici del MnO visibili invece nella Figura 4.19 in assenza di platino;
- i diffratogrammi ottenuti non risultano sovrapponibili a quello del catalizzatore di riferimento Pt/C^{LAB} (Figura 4.8).

La dimensione delle nanoparticelle di platino, calcolata mediante l'equazione di Debye-Scherrer al picco $2\theta \approx 67^\circ$ risulta pari a:

- 0,9 nm per il campione ottenuto da Mn(acac)₃ + Pt(acac)₂;
- 1,4 nm per il campione ottenuto da β -MnO₂ + Pt(acac)₂.

Tali risultati suggeriscono che l'introduzione del precursore del platino modifica in modo significativo l'evoluzione delle fasi del manganese durante il trattamento termico, portando alla formazione di specie ossidiche non riconducibili ai pattern cristallografici di riferimento e potenzialmente associate a leghe Pt-Mn e/o fasi a bassa cristallinità.

Il catalizzatore sintetizzato a partire da Pt(acac)₂ e Mn(acac)₃ sarà di seguito indicato come Pt/C/MnO_x (SS).

4.4 Sintesi Idrotermale

La sintesi idrotermale consente il controllo della morfologia e della dimensione delle nanoparticelle, nonché la modulazione delle fasi cristalline in funzione delle condizioni operative. I materiali ottenuti mediante questo approccio presentano generalmente un'elevata cristallinità. Inoltre, l'ambiente di reazione in fase liquida favorisce una migliore dispersione delle nanoparticelle di platino sul supporto carbonioso [64].

Sono state esplorate diverse sintesi idrotermali, sia assistite da microonde (MHA) sia convenzionali (HS). L'impiego di microonde ha consentito una significativa riduzione dei tempi di reazione e del consumo energetico [64].

Sono stati esplorati differenti sistemi e precursori:

- KMnO_4 ;
- $\text{MnSO}_4/\text{KMnO}_4$ (3:2 mol/mol);
- $\text{MnSO}_4/\text{KMnO}_4$ (3:2 mol/mol) + HNO_3 o HCl .

4.4.1 Procedure sperimentali

4.4.1.1 Sintesi idrotermale C/ MnO_x con KMnO_4 (MHA)

La serie di sintesi è stata condotta seguendo il protocollo riportato da Norkus et al. [65] usando il precursore KMnO_4 per il deposito di MnO_2 sul supporto carbonioso EC300J. Rispetto al lavoro originale è stato usato EC300J in sostituzione della polvere di grafite.

I reagenti sono stati introdotti in una vial di vetro da 30 mL a cui sono stati aggiunti 15 mL di acqua Milli-Q. Il pH, misurato mediante cartina indicatrice, è risultato compreso tra 5 e 6.

La vial, sigillata con tappo in PEEK e setto in silicone rivestito in PTFE (Figura 4.27), è stata inserita in un reattore a microonde (Anton Paar Monowave 300), analogamente a quanto riportato da Norkus [65].



Figura 4.27: Vial di vetro per la sintesi idrotermale assistita da microonde.

Sono stati sintetizzati due campioni a:

- 150 °C per 5 minuti;
- 180 °C per 5 minuti;

con un tempo di riscaldamento di 1 minuto sotto agitazione a 800 rpm.

Al termine della sintesi, il campione è stato raffreddato a 50 °C prima di essere estratto.

Ogni campione è stato filtrato separatamente sottovuoto mediante filtro PVDF (0,1 µm, Durapore^R) e lavato con 200 mL di acqua Milli-Q. Il solido recuperato è stato essiccato in essiccatore (MPM Instruments S.r.L, Type M40-VT) alla pressione di -1 bar per 24 ore prima della caratterizzazione.

Gli andamenti di temperatura, pressione e potenza applicata, acquisiti dal reattore durante le sintesi a microonde, sono riportati nelle seguenti immagini:

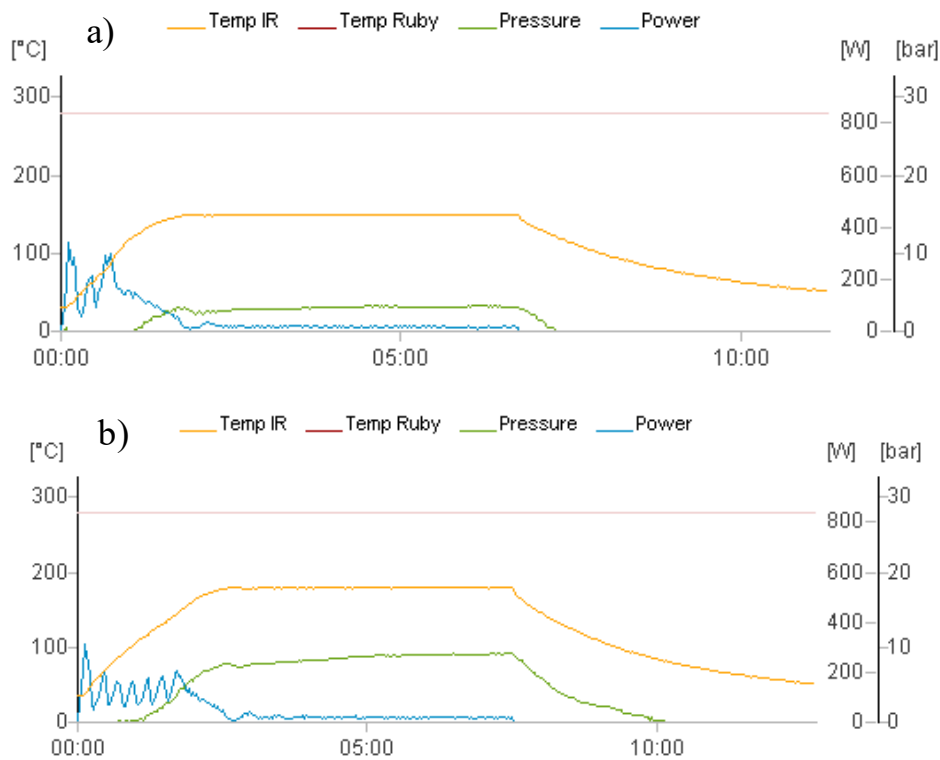


Figura 4.28: Andamenti di T, P, W nelle sintesi idrotermali a (a) 150 °C/5 min, (b) 180 °C/5 min. In verde la pressione.

Dai profili operativi registrati si osserva che la pressione massima raggiunta è pari a circa 4 bar a 150 °C e a circa 8 bar a 180 °C, in accordo con l'aumento della temperatura di esercizio.

4.4.1.1.1 Caratterizzazione dei materiali ottenuti (C/MnO_x MHA)

I catalizzatori C/MnO_x sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman e XRD.

Di seguito si possono osservare gli spettri Raman ottenuti:

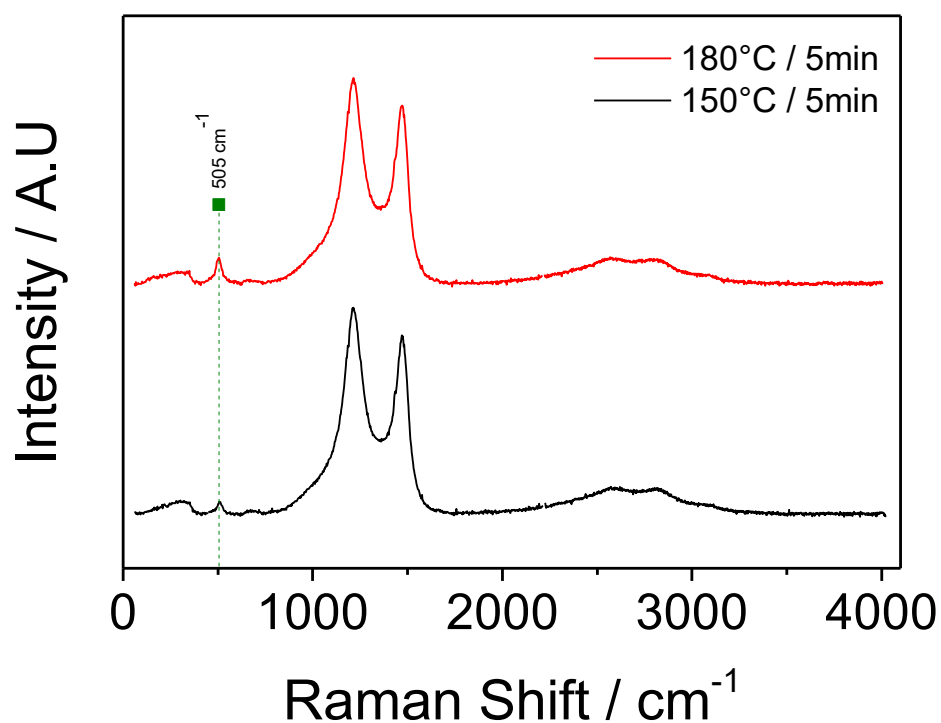


Figura 4.29: Spettri Raman dei catalizzatori C/MnO_x (MHA) sintetizzati a 150 °C/5 min (spettro nero) e 180 °C/5 min (spettro rosso). Il punto in verde è un picco Raman non caratterizzante.

Le analisi Raman dei campioni sintetizzati a 150 °C e 180 °C mostrano esclusivamente le bande caratteristiche del supporto carbonioso (Figura 4.1), con un debole segnale intorno a 505 cm⁻¹ non attribuibile in modo univoco a specifiche fasi MnO_x.

Si è quindi proceduto con l'analisi XRD.

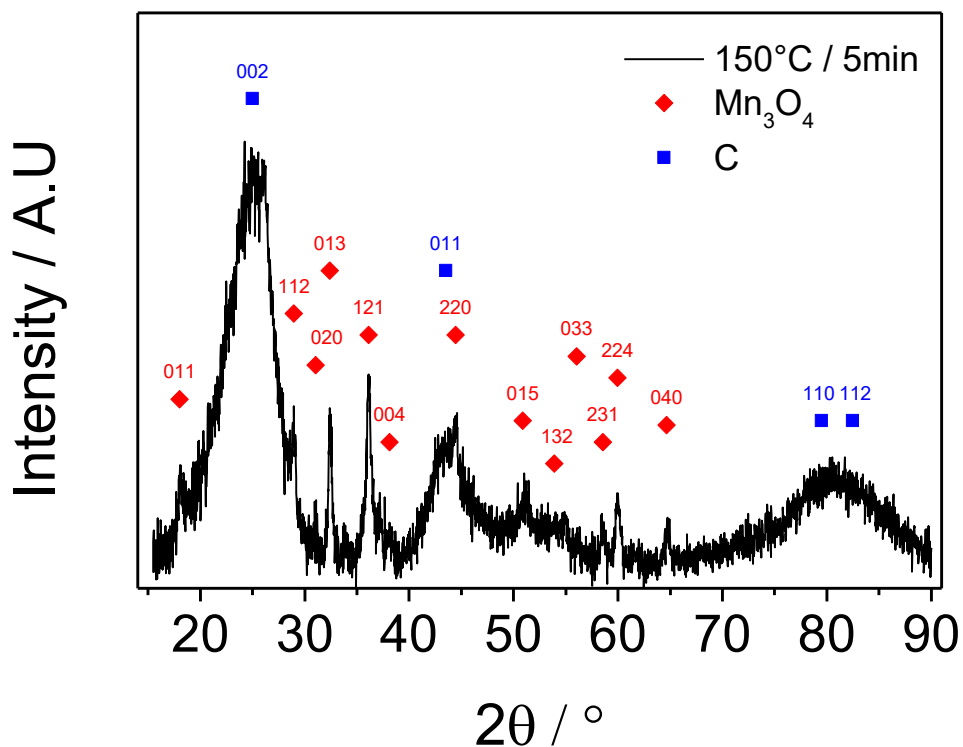


Figura 4.30: Diffratogramma del catalizzatore C/MnO_x (MHA) sintetizzato a 150 °C/5 min. I punti in blu sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio. I punti in rosso sono i piani cristallografici caratteristici dell'Mn₃O₄.

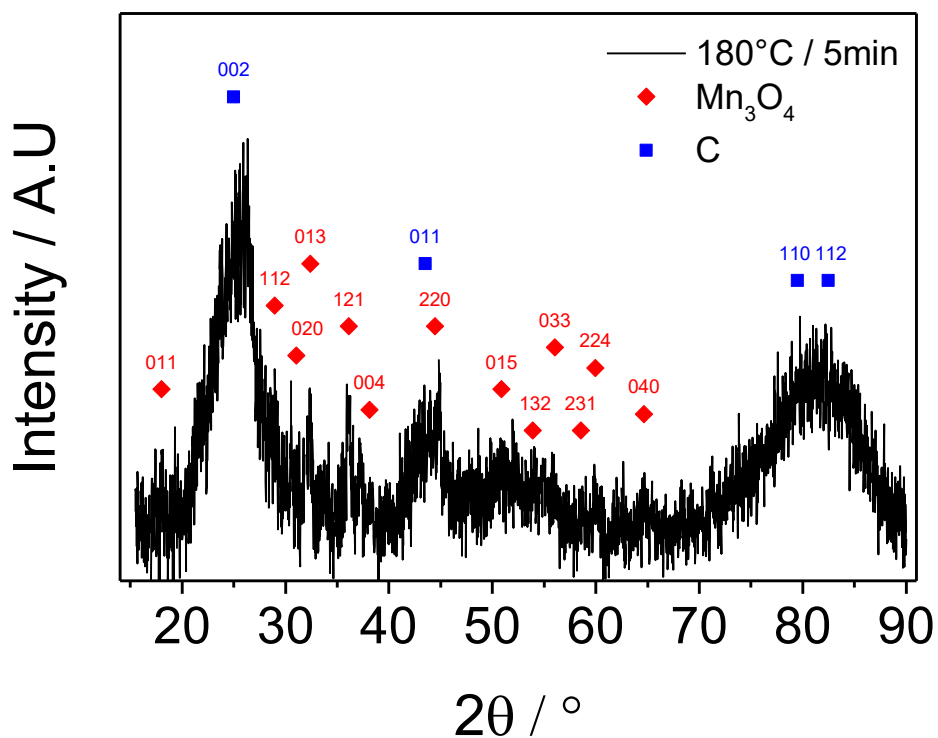


Figura 4.31: Diffratogramma del catalizzatore C/MnO_x (MHA) sintetizzato a 180 °C/5 min. I punti in blu sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio. I punti in rosso sono i piani cristallografici caratteristici dell'Mn₃O₄.

L'analisi XRD evidenzia, per entrambi i campioni, la formazione della fase Mn_3O_4 [63], mentre non si osservano segnali riconducibili al MnO_2 . Pertanto, nelle condizioni investigate, la sintesi non ha portato alla formazione della fase ossidica desiderata, in disaccordo con quanto riportato da Norkus et al. [65]

4.4.1.2 Sintesi C/MnO_x con $MnSO_4/KMnO_4$ (3:2) % mol - MHA e HS

Le sintesi sono state condotte secondo il protocollo di Zhang et al. [66]. I precursori utilizzati per depositare il MnO_2 sul supporto carbonioso EC300J sono stati $MnSO_4$ e $KMnO_4$ in rapporto molare 3:2.

Il protocollo ha seguito due differenti approcci di sintesi idrotermale:

1. sintesi idrotermale assistita da microonde (MHA);
2. sintesi idrotermale convenzionale (HS).

Mentre il metodo HS ha replicato fedelmente la letteratura citata, l'approccio MHA ha impiegato i medesimi reagenti ma diverse condizioni termiche e i tempi di reazione.

Nel protocollo MHA, dopo la pesatura dei reagenti, il $KMnO_4$ è stato preliminarmente disciolto in 10 mL di acqua Milli-Q all'interno di una Falcon da 50 mL. In parallelo, il $MnSO_4$ è stato introdotto in una vial di vetro e disciolto in 5 mL di acqua Milli-Q.

Successivamente, nella vial contenente $MnSO_4$, è stato aggiunto il carbonio EC300J e la soluzione di $KMnO_4$ goccia a goccia.

Il pH della sospensione, misurato con cartina indicatrice, è risultato compreso tra 5 e 6.

La vial, sigillata come precedentemente descritto (tappo in PEEK e setto rivestito in PTFE), è stata inserita nel reattore a microonde.

In seguito, sono state effettuate due sintesi alle seguenti condizioni:

- 120 °C per 5 minuti;
- 150 °C per 5 minuti;

con un tempo di riscaldamento di 1 minuto e agitazione a 800 rpm.

Al termine della sintesi, il sistema è stato raffreddato a 50 °C prima dell'estrazione dal reattore.

Nel protocollo HS, dopo la pesatura dei reagenti, il $KMnO_4$ è stato disciolto in una Falcon da 50 ml con 10 mL di acqua Milli-Q. In una seconda Falcon di pari volume, il $MnSO_4$ è stato sciolto in 5 mL di acqua Milli-Q.

Successivamente, nella soluzione di $MnSO_4$ sono stati aggiunti il carbonio EC300J e la soluzione di $KMnO_4$ goccia a goccia.

La sospensione è stata mantenuta sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per 24 ore.

Al termine delle sintesi, ogni campione è stato filtrato separatamente sottovuoto mediante filtro PVDF (0,1 μm , Durapore^R) e lavato con 200 mL di acqua Milli-Q. Il solido recuperato è stato essiccato in essiccatore alla pressione di -1 bar per 24 ore prima della caratterizzazione.

Gli andamenti di temperatura, pressione e potenza applicata, acquisiti dal reattore durante le sintesi a microonde, sono riportati nelle seguenti immagini:

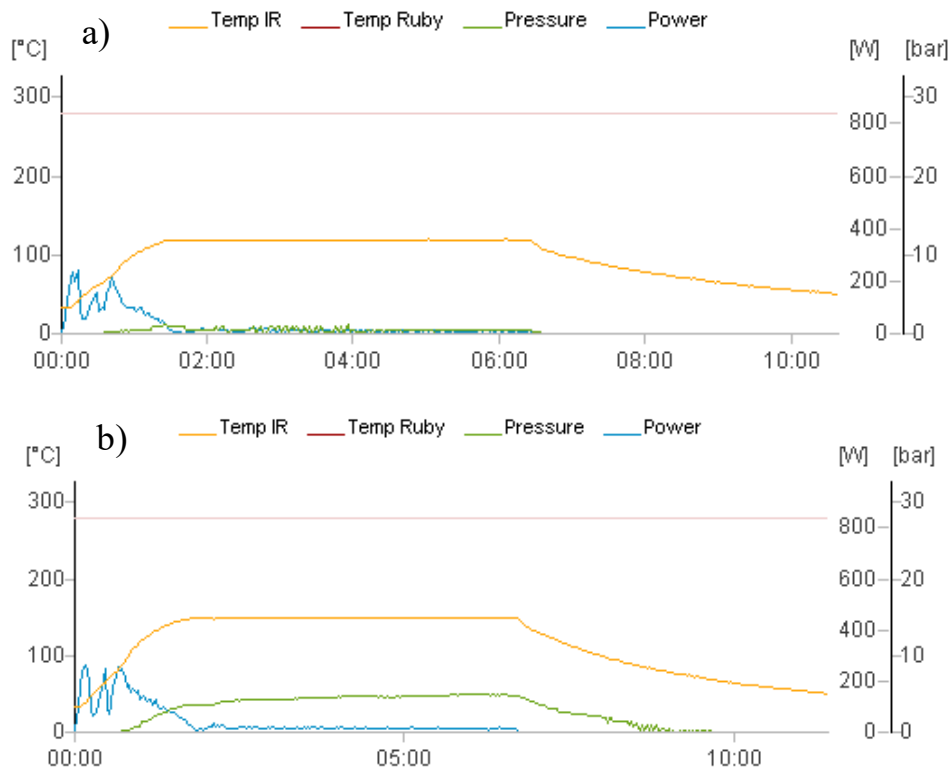


Figura 4.32: Andamenti di T, P, W nelle sintesi idrotermali a (a) 120 °C/5 min, (b) 150 °C/5 min. In verde la pressione.

Le pressioni massime registrate durante MHA sono risultate pari a circa 2 bar (120 °C) e 6 bar (150 °C) in accordo con l'aumento della temperatura di esercizio.

4.4.1.2.1 Caratterizzazione dei materiali ottenuti (C/MnO_x MHA-HS)

I catalizzatori C/MnO_x sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman e XRD.

Di seguito si possono osservare gli spettri Raman ottenuti:

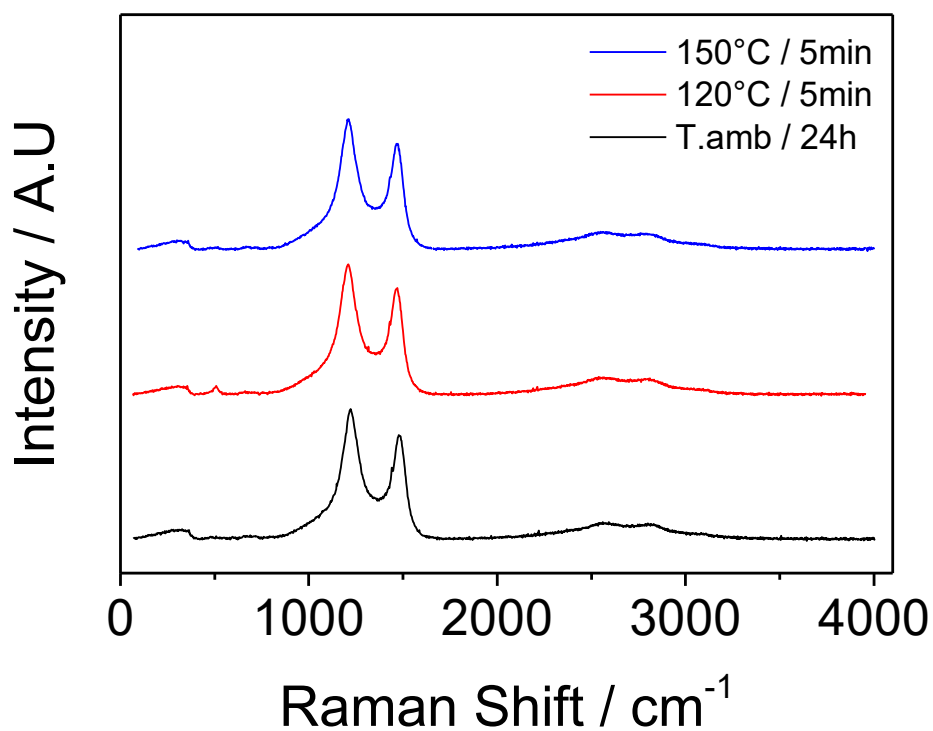


Figura 4.33: Spettri Raman dei catalizzatori C/MnO_x sintetizzati a:
 (a) T.amb/24 h (spettro nero), (b) 120 °C/5 min (spettro rosso), (c) 150 °C/5 min (spettro blu).

Gli spettri Raman dei campioni sintetizzati mostrano esclusivamente le bande caratteristiche relative al supporto carbonioso EC300J (Figura 4.1).

Si è pertanto proceduto con l'analisi diffrattometrica per la ricerca delle eventuali fasi di MnO_x depositate.

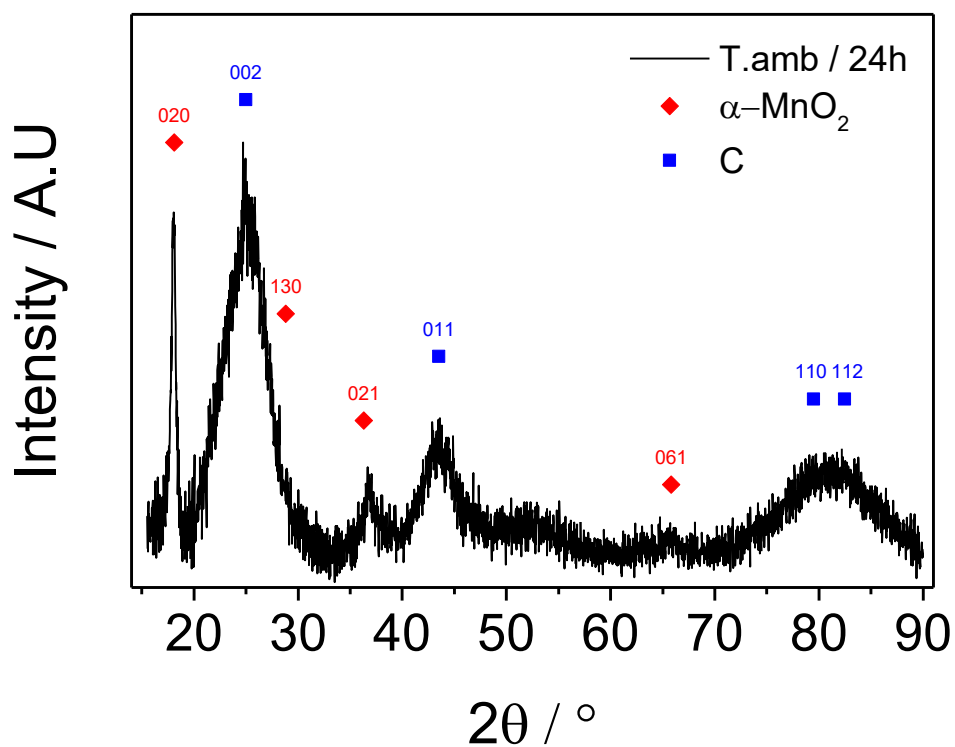


Figura 4.34: DiffrattoGRAMMA del catalizzatore C/MnO_x sintetizzato a T.amb/24 h (HS). I punti in blu sono i piani cristallogRAFICI caratteristici del carbonio. I punti in rosso sono i piani cristallogRAFICI caratteristici dell' α -MnO₂.

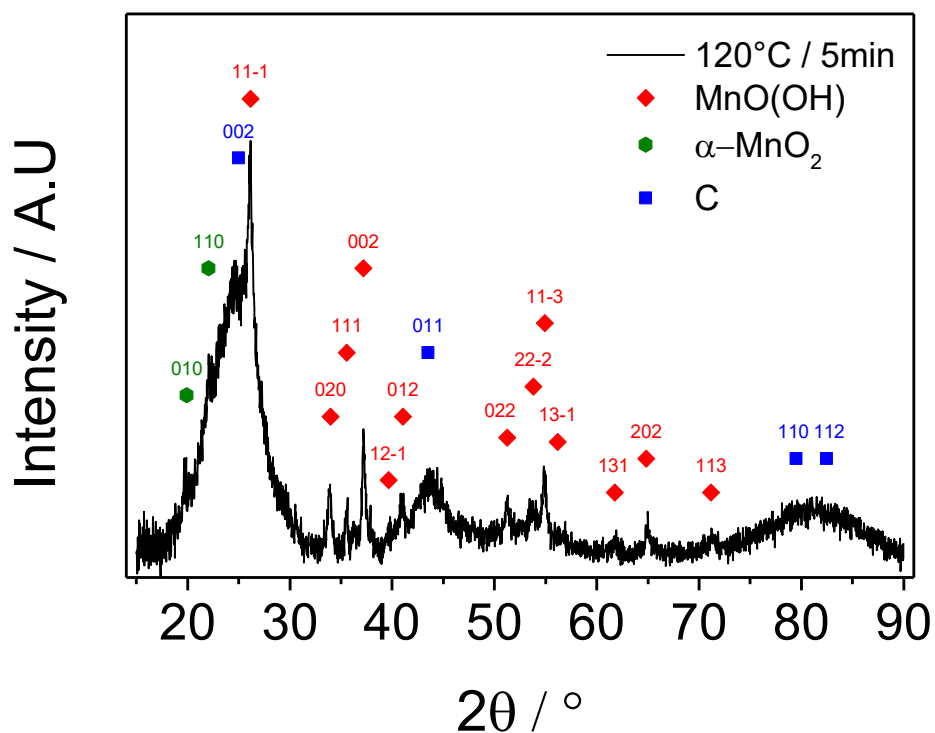


Figura 4.35: DiffrattoGRAMMA del catalizzatore C/MnO_x sintetizzato a 120 °C/5 min (MHA). I punti in blu sono i piani cristallogRAFICI caratteristici del carbonio. I punti in rosso sono i piani cristallogRAFICI caratteristici dell'MnOOH. I punti in verde sono i piani cristallogRAFICI caratteristici dell' α -MnO₂.

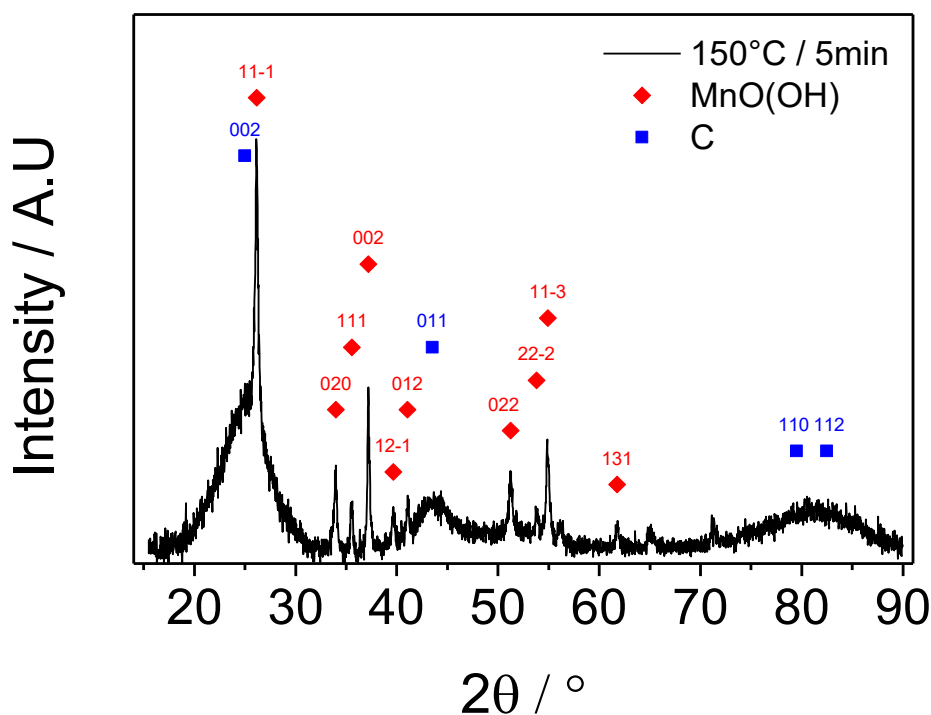


Figura 4.36: Diffattogramma del catalizzatore C/MnO_x sintetizzato a 150 °C/5 min (MHA). I punti in blu sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio. I punti in rosso sono i piani cristallografici caratteristici dell'MnOOH.

I diffattogrammi dei campioni sintetizzati mediante sintesi convenzionale a temperatura ambiente (HS, Figura 4.34) e mediante approccio MHA a 120 °C (Figura 4.35) evidenziano la presenza di alcuni dei picchi di maggiore intensità attribuibili alla fase α -MnO₂ [67], identificati mediante confronto con le librerie diffattometriche.

È plausibile che i picchi di minore intensità risultino parzialmente mascherati dal contributo diffattometrico del supporto carbonioso EC300J, che presenta segnali ampi e sovrapposti nella medesima regione angolare.

Nei campioni sintetizzati a 120 °C e 150 °C si osserva inoltre la formazione di manganite [68] (MnOOH), fase idrata strutturalmente correlata a MnO₂ (Figure 4.35 e 4.36).

Sebbene per le sintesi MHA fosse prevedibile una possibile deviazione rispetto ai risultati riportati da Zhang et al. (Figura 4.37), in ragione delle differenti condizioni operative adottate (tempi ridotti e differenti profili di pressione), si osserva che anche il campione ottenuto mediante sintesi HS, pur seguendo formalmente il protocollo originale, presenta un diffattogramma non completamente sovrapponibile a quello riportato in letteratura. Tale discrepanza potrebbe essere attribuita a differenze nella natura del supporto carbonioso.

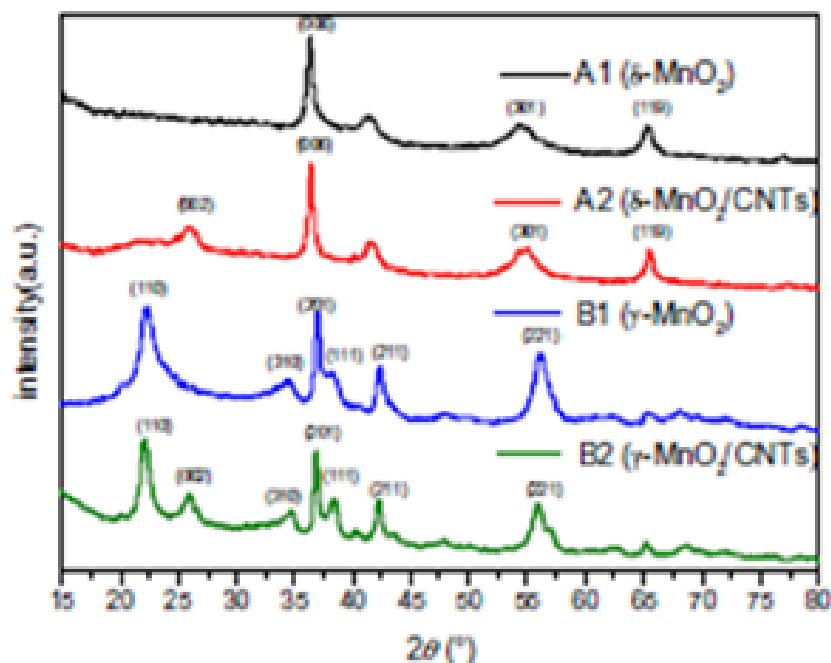


Figura 4.37: Diffrattogramma della sintesi HS effettuata da Zhang et al. [66] mostrata in figura come A2 (diffrattogramma in rosso).

4.4.1.3 Sintesi Pt/C/MnO_x e C/MnO_x con MnSO₄/KMnO₄ (3:2) % mol – MHA-HS/SS

Il campione C/MnO_x ottenuto mediante sintesi idrotermale a temperatura ambiente per 24 ore (HS), nel quale l'analisi XRD aveva evidenziato la presenza di MnO₂, è stato prelevato in quantità 40,1 mg, addizionato con platino acetilacetato in quantità 34,7 mg e successivamente sottoposto a trattamento termico in stato solido (SS) in atmosfera inerte (N₂), seguendo la procedura precedentemente descritta fino alla temperatura di 250 °C.

Il campione C/MnO_x ottenuto precedentemente a 150 °C per 5 minuti (MHA), caratterizzato dalla presenza di manganite (MnOOH), è stato prelevato in quantità 40 mg e suddiviso in due aliquote distinte di 20 mg. I campioni MHA sono stati sottoposti a sintesi in stato solido secondo il protocollo riportato da Peng et al. [69], alle seguenti condizioni:

1. 300 °C per 3 ore in atmosfera di N₂;
2. 300 °C per 3 ore in atmosfera di aria.

4.4.1.3.1 Caratterizzazione dei materiali ottenuti

I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman e XRD.

Di seguito si possono osservare gli spettri Raman ottenuti:

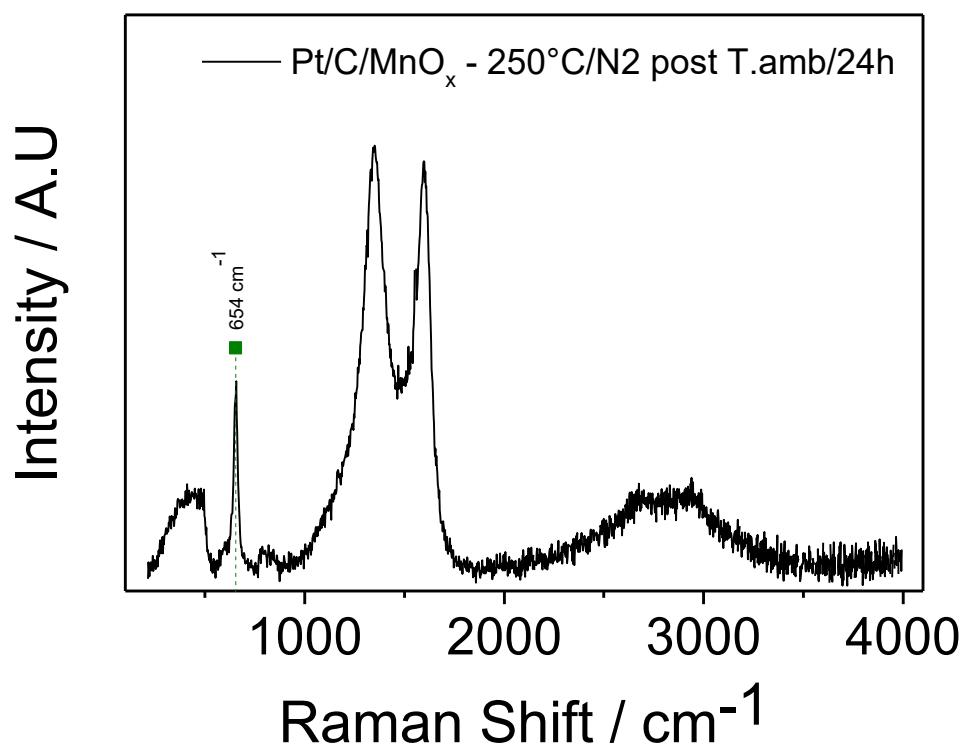


Figura 4.38: Spettro Raman del catalizzatore Pt/C/MnO_x (HS/SS) sintetizzato a 250 °C in atmosfera di N₂ post T.amb/24 h. In verde un picco Raman non caratterizzante

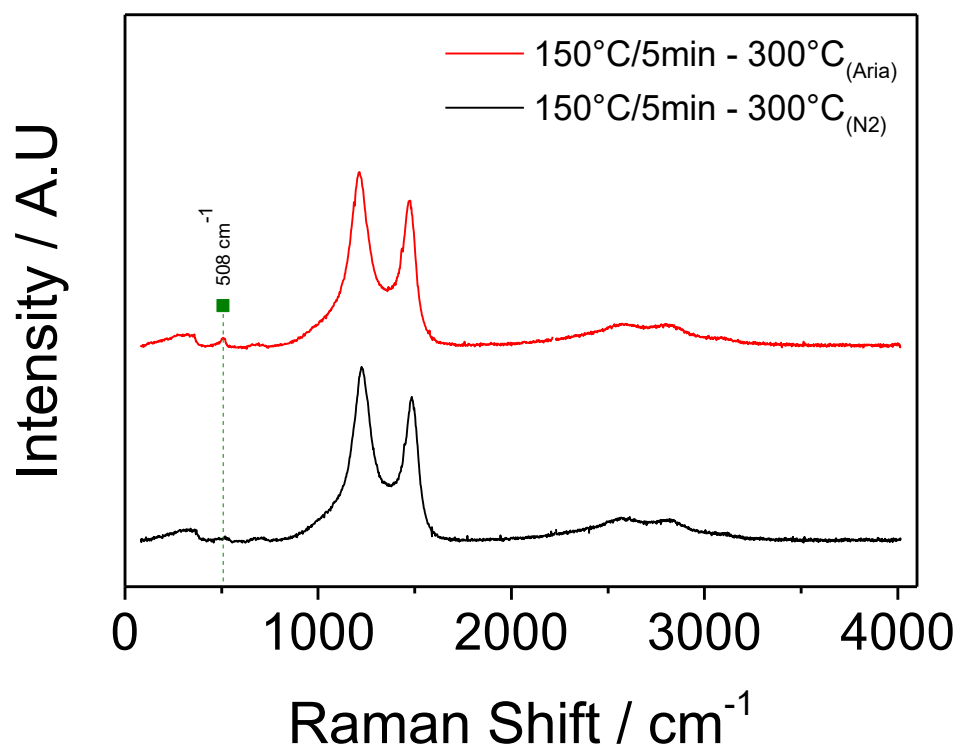


Figura 4.39: Spettri Raman dei catalizzatori C/MnO_x sintetizzati a 300 °C in atmosfera di N₂ per il campione 1 (spettro nero) e a 300 °C in aria (spettro rosso) per il campione 2. Entrambi post sintesi MHA a 150 °C/5 min (MHA/SS). In verde un picco Raman non caratterizzante

Le analisi Raman dei campioni sintetizzati in Figura 4.38 e 4.39 mostrano esclusivamente le bande caratteristiche del supporto carbonioso EC300J (Figura 4.1), con un debole segnale rispettivamente intorno a 654 cm^{-1} per il primo e 508 cm^{-1} per il secondo non attribuibile in modo univoco a specifiche fasi MnO_x .

Si è quindi proceduto con l'analisi XRD.

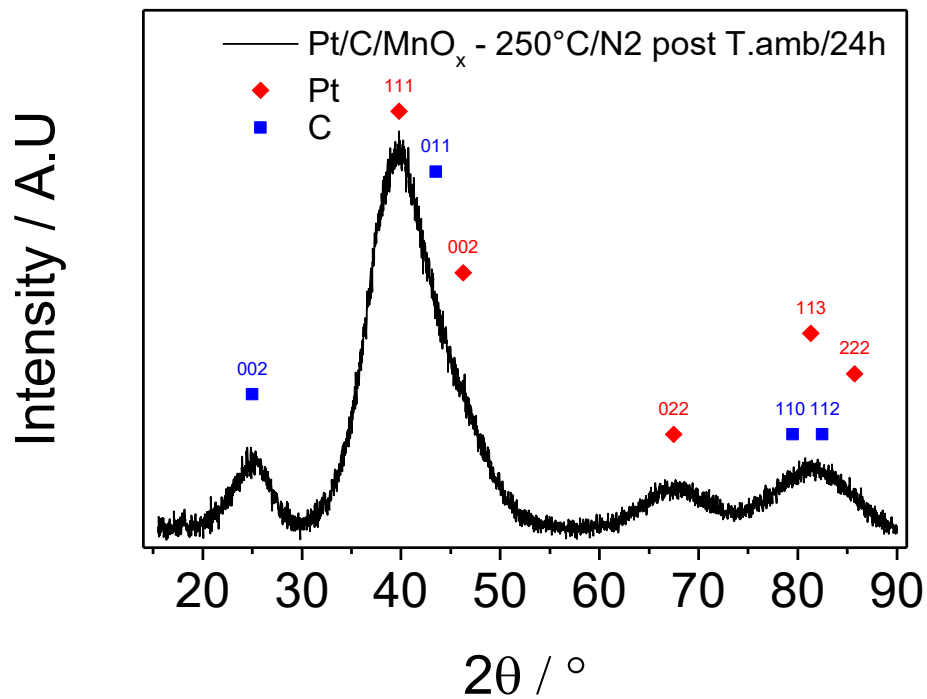


Figura 4.40: Diffratogramma del catalizzatore Pt/C/MnO_x a $250\text{ }^\circ\text{C}$ in atmosfera di N_2 post sintesi HS a T.amb/24 h (HS/SS). I punti in rosso sono i piani cristallografici caratteristici del platino. I punti in blu sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio.

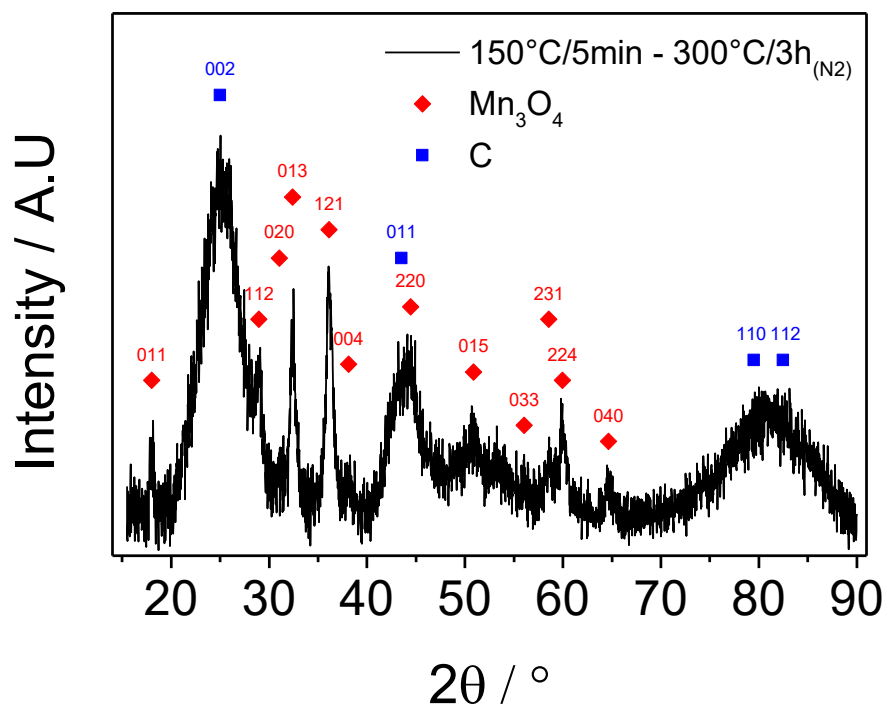


Figura 4.41: Diffrattogramma del catalizzatore sintetizzato a 300 °C in atmosfera di N₂ post sintesi MHA a 150 °C/5 min (MHA/SS). I punti in blu sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio. I punti in rosso sono i piani cristallografici caratteristici dell'Mn₃O₄.

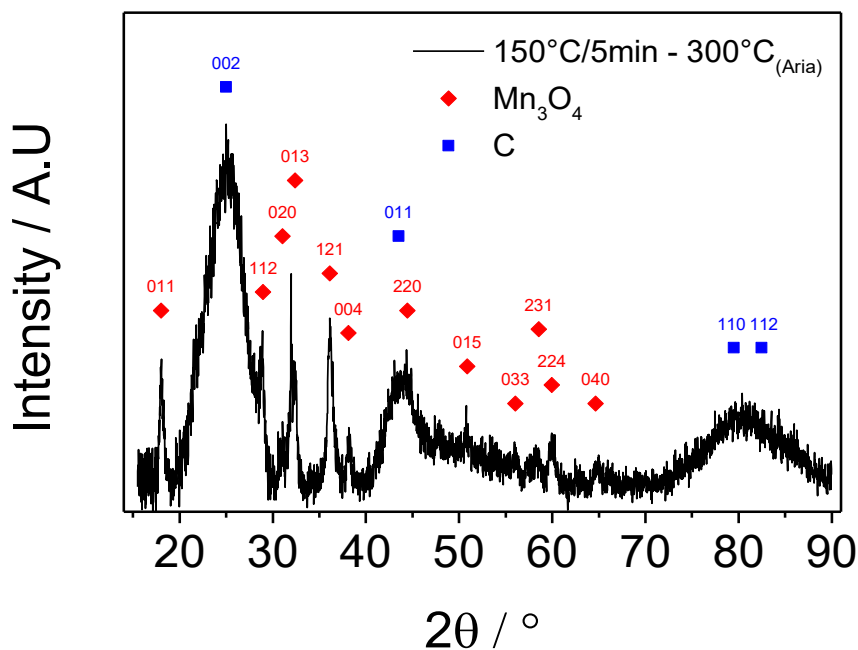


Figura 4.42: Diffrattogramma del catalizzatore sintetizzato a 300 °C in atmosfera di aria post sintesi MHA a 150 °C/5 min (MHA/SS). I punti in blu sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio. I punti in rosso sono i piani cristallografici caratteristici dell'Mn₃O₄.

L'analisi XRD evidenzia che:

- non si osserva formazione di MnO_2 per nessun campione;
- il diffrattogramma ottenuto nella Figura 4.40 non risulta sovrapponibile a quello del catalizzatore di riferimento Pt/C^{LAB} (Figura 4.8). Anche in questo caso l'introduzione del precursore del platino modifica in modo significativo l'evoluzione delle fasi di manganese durante il trattamento termico, portando alla formazione di specie ossidiche non riconducibili ai pattern cristallografici di riferimento e potenzialmente associate a leghe Pt-Mn;
- nei campioni trattati a 300 °C, l'analisi XRD indica la formazione prevalente di Mn_3O_4 , in disaccordo con quanto riportato da Peng et al. [69].

La dimensione delle nanoparticelle di platino, calcolata mediante l'equazione di Debye-Scherrer al picco $2\theta \approx 67^\circ$ risulta pari a ~ 1 nm nel campione sintetizzato a T.amb.

Nel complesso, i risultati confermano che l' Mn_3O_4 rappresenta una fase termodinamicamente favorita in un ampio intervallo di condizioni operative, sia in atmosfera inerte sia ossidante [47], rendendo difficile la formazione della fase MnO_2 mediante successivi trattamenti termici della manganite.

4.4.1.4 Sintesi C/ MnO_x con $\text{MnSO}_4/\text{KMnO}_4$ (3:2) % mol + HNO_3

Questa serie di sintesi è stata condotta seguendo il protocollo di Zhang et al. [66], utilizzando MnSO_4 e KMnO_4 come precursori del manganese in rapporto molare 3:2 su supporto carbonioso EC300J.

Al sistema di reazione sono stati aggiunti 0,1 mL di HNO_3 al fine di portare il pH a circa 1, in accordo con quanto riportato da Adnan et al. [70], con l'obiettivo di favorire la formazione di MnO_2 in ambiente fortemente acido.

Sono stati preparati due campioni mediante approccio idrotermale assistito da microonde (MHA) alle seguenti condizioni:

- 150 °C per 5 minuti;
- 150 °C per 30 minuti;

con un tempo di riscaldamento di 1 minuto e agitazione a 800 rpm.

Al termine del trattamento, i campioni sono stati raffreddati a 50 °C prima dell'estrazione dal reattore a microonde.

Un terzo campione è stato preparato mediante sintesi idrotermale convenzionale (HS) utilizzando gli stessi precursori. I reagenti sono inseriti in una Falcon da 50 mL sotto agitazione magnetica a 85 °C per 24 ore, impiegando un bagno termostato ad olio.

Al termine delle sintesi, ogni campione è stato filtrato separatamente sottovuoto mediante filtro PTFE e lavato con 200 mL di acqua Milli-Q. Il solido recuperato è stato essiccato in essiccatore alla pressione di -1 bar per 24 ore prima della caratterizzazione.

Gli andamenti di temperatura, pressione e potenza applicata, acquisiti dal reattore durante le sintesi a microonde, sono riportati nelle seguenti immagini:

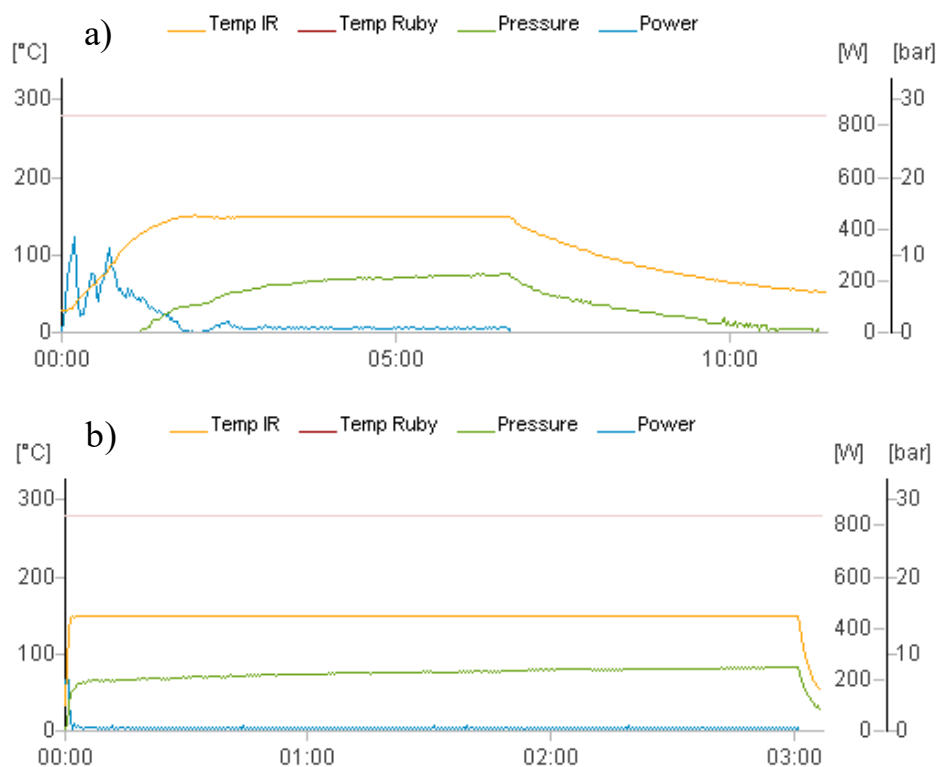


Figura 4.43: Andamenti di T, P, W nelle sintesi idrotermali a (a) 150 °C/5 min, (b) 150 °C/3 h. In verde la pressione.

Come evidenziato dall'andamento della pressione di reazione, nel campione sintetizzato a 150 °C per 5 min si raggiungono valori di circa 6 bar, mentre nel campione trattato a 150 °C per 3 ore la pressione massima si attesta intorno a 8 bar.

La differenza osservata può essere ragionevolmente attribuita a un lieve scostamento nei volumi effettivi introdotti nella vial durante la preparazione delle sintesi, che influenza il volume di testa disponibile e, conseguentemente, la pressione interna sviluppata nel corso del trattamento idrotermale.

4.4.1.4.1 Caratterizzazione dei materiali ottenuti

I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman e XRD.

Di seguito si possono osservare gli spettri Raman ottenuti:

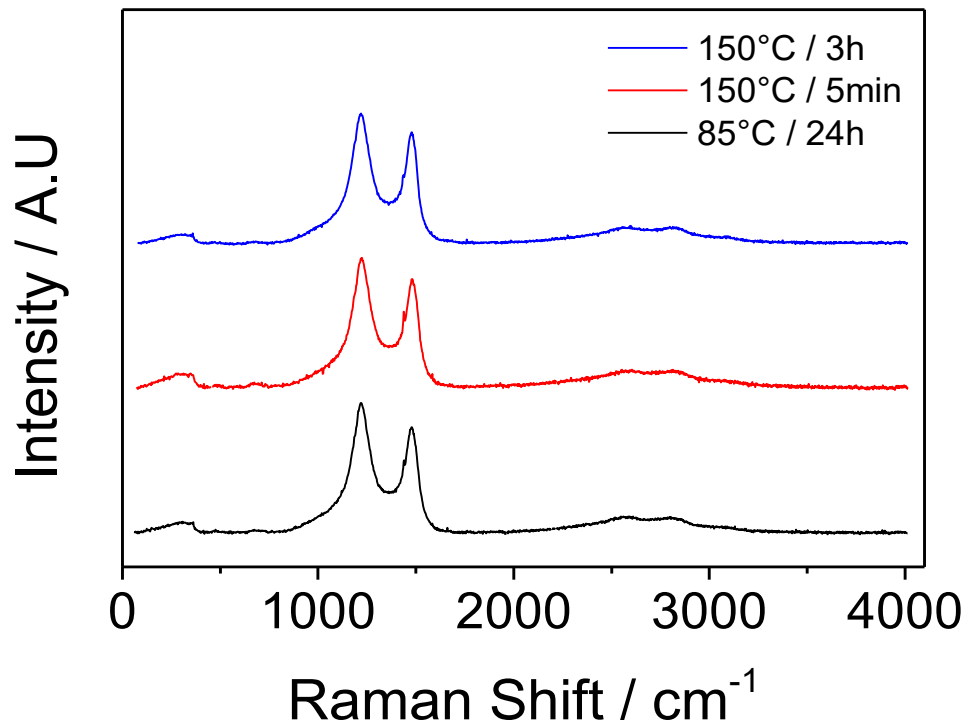


Figura 4.44: Spettri Raman dei catalizzatori sintetizzati a 85 °C/24 h (spettro nero), 150 °C/5 min (spettro rosso), 150 °C/3 h (spettro blu).

Gli spettri Raman dei campioni sintetizzati mostrano esclusivamente le bande caratteristiche relative al supporto carbonioso EC300J (Figura 4.1).

Si è pertanto proceduto con l'analisi diffrattometrica per la ricerca di eventuali fasi di MnO_x depositate.

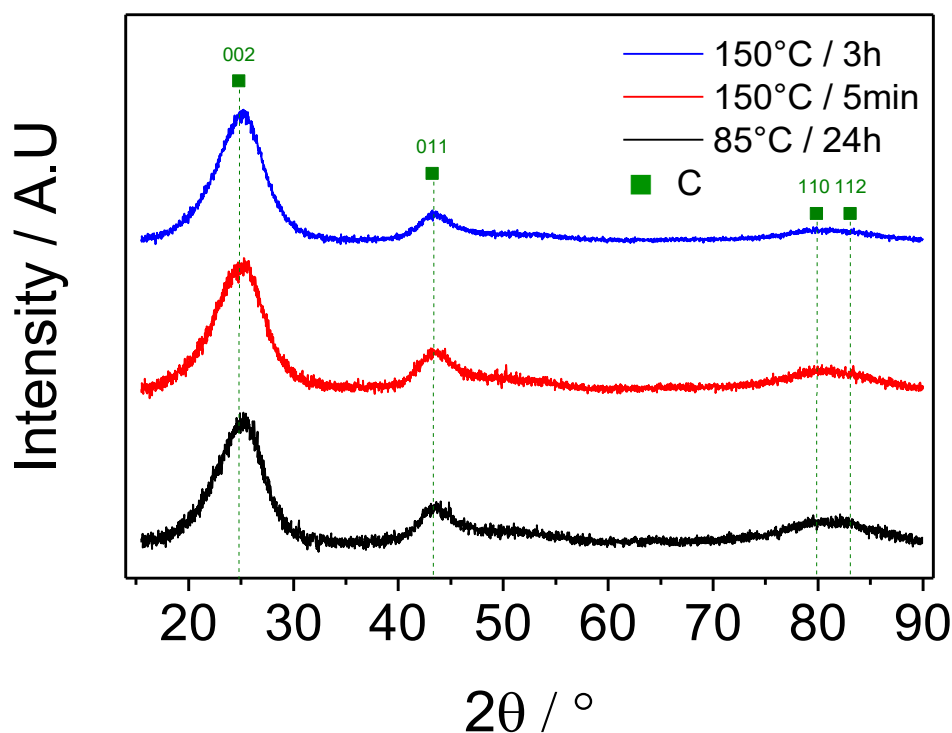


Figura 4.45: Diffattogrammi dei catalizzatori sintetizzati a 85 °C/24 h (diffattogramma nero), 150 °C/5 min (diffattogramma rosso), 150 °C/3 h (diffattogramma blu). I punti in verde sono i piani cristallografici caratteristici del carbonio.

I diffattogrammi indicano che nessuna delle condizioni di sintesi investigate ha portato alla formazione di MnO_2 né di altre fasi cristalline di ossidi di manganese identificabili mediante confronto con le librerie standard.

L'assenza di segnali attribuibili a MnO_x suggerisce una bassa cristallinità del materiale formato oppure una quantità depositata inferiore alla soglia di sensibilità strumentale.

4.4.1.5 Sintesi C/MnO_x con $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$

Questa tipologia di sintesi è stata condotta seguendo le indicazioni di Bello et al. [71], utilizzando il KMnO_4 come unico precursore del manganese su supporto carbonioso EC300J.

Dopo la pesata, il permanganato di potassio è stato introdotto in una vial di vetro contenente 15 mL di acqua Milli-Q. Al sistema di reazione sono stati aggiunti 0,1 mL di HCl al fine di portare il pH a circa 1, con l'obiettivo di favorire la formazione di MnO_2 in ambiente fortemente acido.

La sintesi è stata eseguita mediante approccio idrotermale assistito da microonde (MHA). Sono stati preparati due campioni alle seguenti condizioni operative:

- 110 °C per 30 minuti;
- 150 °C per 30 minuti;

con un tempo di riscaldamento pari a 1 minuto e agitazione a 800 rpm.

Al termine del trattamento, i campioni sono stati raffreddati a 50 °C prima dell'estrazione dal reattore a microonde.

Al termine delle sintesi, ogni campione è stato filtrato separatamente sottovuoto mediante filtro PTFE e lavato con 200 mL di acqua Milli-Q. Il solido recuperato è stato essiccato in essiccatore alla pressione di -1 bar per 24 ore prima della caratterizzazione.

Gli andamenti di temperatura, pressione e potenza applicata, acquisiti dal reattore durante le sintesi a microonde, sono riportati nelle seguenti immagini:

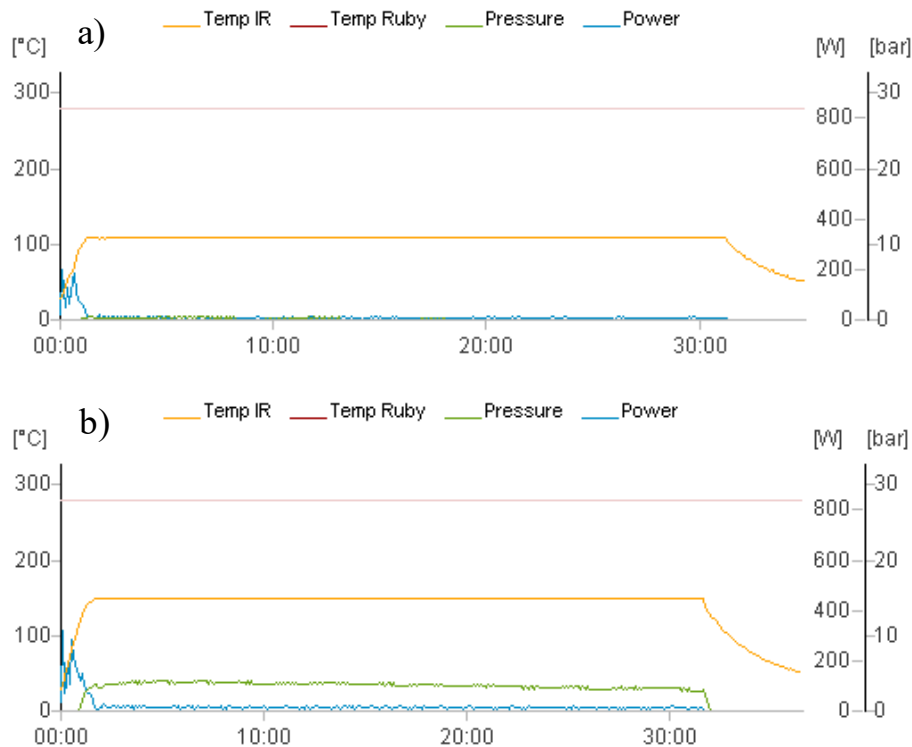


Figura 4.46: Andamenti di T, P, W nelle sintesi idrotermali a a) 110 °C/30 min, b) 150 °C/30 min. In verde la pressione.

Dai profili operativi registrati si osserva che la pressione massima raggiunta è pari a circa 1 bar a 110 °C e a circa 3 bar a 150 °C, in accordo con l'aumento della temperatura di esercizio.

4.4.1.5.1 Caratterizzazione dei materiali ottenuti

I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman e XRD.

Di seguito si possono osservare gli spettri Raman ottenuti:

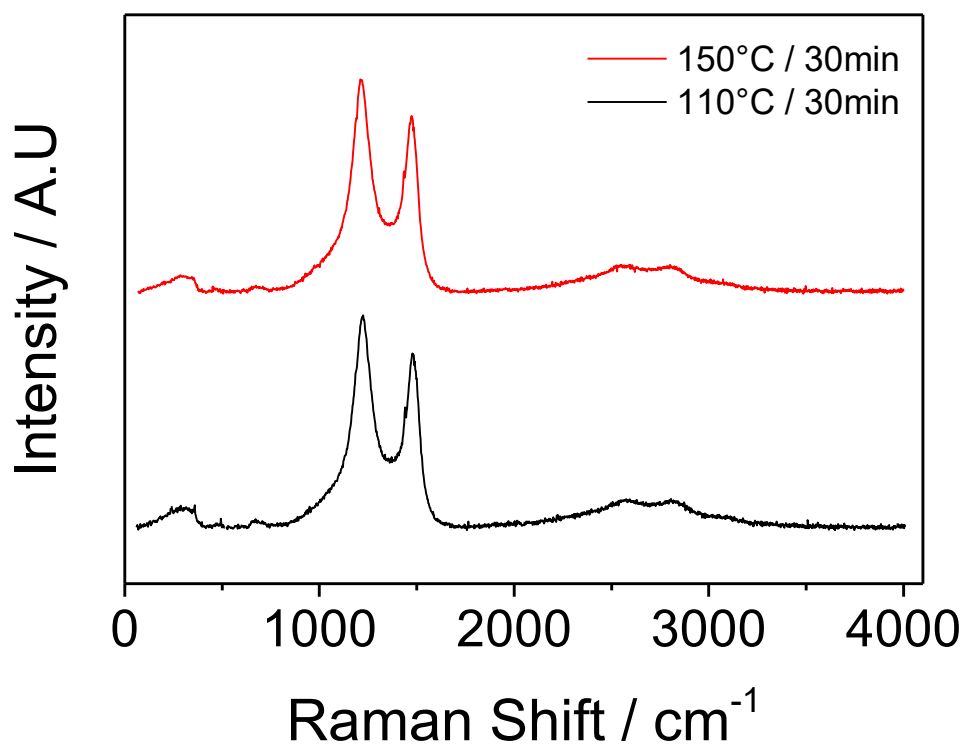


Figura 4.47: Spettri Raman dei catalizzatori sintetizzati a 110 °C/30 min (spettro nero), 150 °C/30 min (spettro rosso).

Gli spettri Raman dei campioni sintetizzati mostrano esclusivamente le bande caratteristiche relative al supporto carbonioso EC300J (Figura 4.1).

Si è pertanto proceduto con l'analisi diffrattometrica per la ricerca delle eventuali fasi di MnO_x depositate.

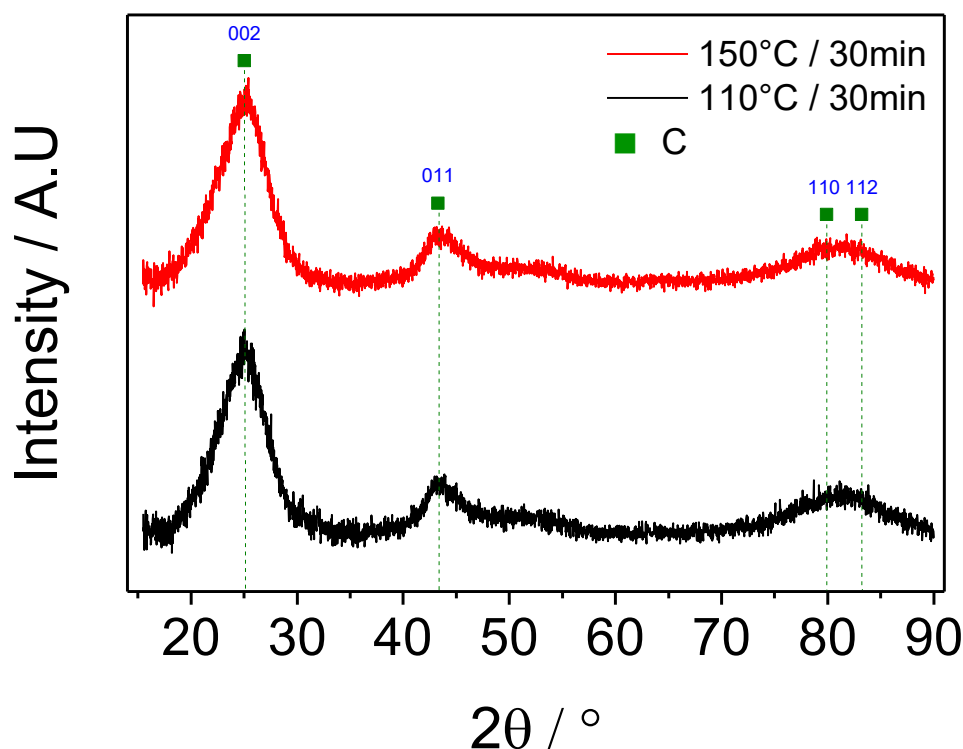


Figura 4.48: Diffattogrammi dei catalizzatori sintetizzati a 110 °C/30 min (diffattogramma nero), 150 °C/30 min (diffattogramma rosso).

I diffattogrammi non evidenziano la presenza di MnO_2 né di altre fasi cristalline di ossidi di manganese identificabili tramite confronto con le librerie standard.

La mancata formazione di ossidi di manganese può essere attribuita alle differenti condizioni operative rispetto a quelle riportate da Bello et al., in particolare alla pressione di esercizio (~80 bar) indicata nel lavoro originale. Tali condizioni di pressione non sono raggiungibili con la strumentazione impiegata nel presente studio (Figura 4.46) e potrebbero rappresentare il parametro discriminante per la formazione delle fasi ossidiche osservate in letteratura.

4.4.1.6 Titolazione complessometrica con EDTA post-sintesi

Al fine di verificare se l'assenza di segnali XRD nei campioni sintetizzati in ambiente fortemente acido fosse imputabile a un contenuto di manganese inferiore alla soglia di sensibilità strumentale, è stata effettuata una titolazione complessometrica delle soluzioni post-reazione dei seguenti campioni:

- C/ MnO_x con $\text{MnSO}_4/\text{KMnO}_4$ (3:2 molare) + HNO_3 , 150 °C/5 min (MHA)
- C/ MnO_x con KMnO_4 + HCl , 150 °C/30 min (MHA)
- C/ MnO_x con $\text{MnSO}_4/\text{KMnO}_4$ (3:2 molare), T.amb/24 h (HS)

Il terzo campione, ottenuto in condizioni debolmente acide e per il quale era stata evidenziata la presenza di MnO_x depositato, è stato utilizzato come riferimento comparativo.

La soluzione post-sintesi è stata prelevata dalle vial/Falcon mediante siringa dotata di filtro, così da separare la fase liquida da quella solida.

La determinazione del manganese è stata eseguita secondo la procedura Metrohm [72], con l'obiettivo di quantificare la concentrazione di ioni Mn^{2+} residui in soluzione.

4.4.1.6.1 Procedura analitica

La determinazione del manganese in soluzione è stata condotta mediante titolazione complessometrica con EDTA come agente chelante, operando in ambiente tamponato a pH 10 e impiegando il Nero di Eriocromo T come indicatore metallocromico.

È stata preparata una soluzione di Na_2EDTA a concentrazione 0,1 M sciogliendo 3,722 g del sale disodico biidrato in acqua Milli-Q, aggiungendo 1 ml di NaOH 1 M per favorire la completa solubilizzazione e, infine, portando a volume in un matraccio tarato da 100 mL.

A partire da questa soluzione è stata ottenuta la soluzione titolante 0,001 M mediante diluizione di 1:100. La soluzione diluita è stata successivamente trasferita in un contenitore in PP al fine di minimizzare possibili contaminazioni dovute al contatto prolungato con il vetro.

La soluzione indicatrice di Nero di Eriocromo T (1 g/L) è stata preparata sciogliendo 25 mg di materiale con acqua Milli-Q in un matraccio tarato da 25 ml. La soluzione così ottenuta è stata conservata al buio per prevenirne la degradazione.

Il tampone NH_3/NH_4Cl a pH 10 è stato preparato sciogliendo 5,4 g di NH_4Cl in acqua Milli-Q, aggiungendo 23,44 ml di NH_3 al 32% (m/m) e, infine, portando a volume in matraccio tarato da 100 ml. Tale tampone assicura il mantenimento del pH nel range ottimale per la formazione del complesso Mn-EDTA e per il corretto funzionamento dell'indicatore metallocromico.

Per ciascuna analisi, nel becher di titolazione, è stato introdotto:

- 1 mL di campione, successivamente diluito con 50 mL di acqua Milli-Q;
- 0,1 g di acido ascorbico, impiegato come agente riducente al fine di prevenire interferenze ossidative;
- 10 mL di tampone pH 10 NH_3/NH_4Cl ;
- 0,15 mL di soluzione indicatrice.

Il campione è stato titolato con Na_2EDTA 0,001 M sotto agitazione costante. Il punto finale è stato individuato visivamente in corrispondenza del viraggio dell'indicatore da rosa (complesso metallo-indicatore) a blu (indicatore libero), superando leggermente il primo viraggio netto per assicurare il raggiungimento dell'equivalenza stechiometrica (Figura 4.26).

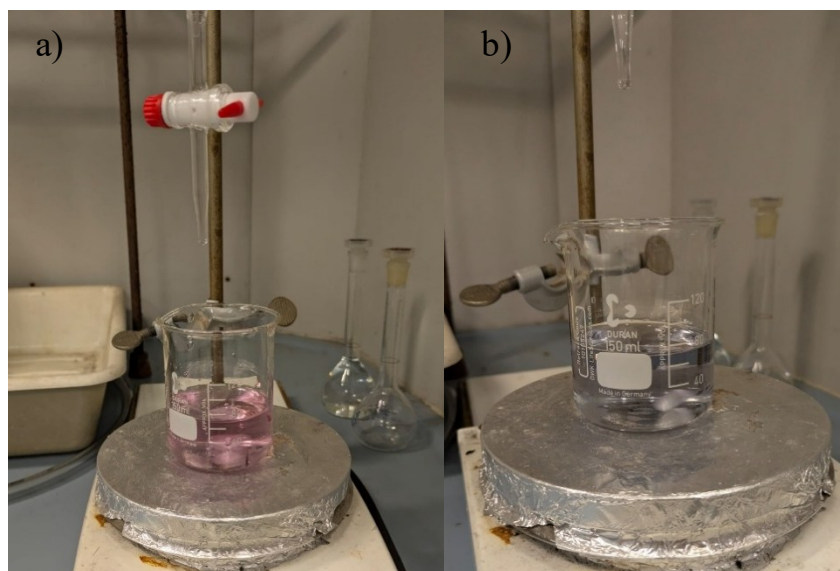


Figura 4.49: (a) Colore del complesso metallo indicatore. (b) Viraggio al punto equivalente.

Per ogni campione sono state effettuate tre repliche, al fine di ottenere un valore medio affidabile.

Il metodo si basa sulla formazione di un complesso chelato stabile con rapporto stechiometrico 1:1 tra Mn^{2+} ed EDTA.

4.4.1.6.2 Risultati

I passaggi matematici sono riportati integralmente nella sezione “informazioni di supporto” (capitolo 10) del presente lavoro di tesi mentre i risultati della titolazione sono evidenziati nella seguente tabella:

Tabella 4.2: Riassunto dei risultati della titolazione complessometrica. In azzurro è riportata la massa di manganese espressa come Mn^{2+} rimasta in soluzione; in arancione è indicata l'efficacia della sintesi, definita come percentuale di manganese depositato rispetto a quello inizialmente introdotto; in grigio è riportata la percentuale di manganese effettivamente presente nel catalizzatore finale.

Campione	Massa Mn^{2+} in 15ml [mg]	% Mn depositato	%Mn depositato vs. C
$MnSO_4/KMnO_4 (3:2)_n + HNO_3$	4,71	5,78%	0,41%
$KMnO_4 + HCl$	4,7	6,06%	0,43%
$MnSO_4/KMnO_4 (3:2)_n$ NO ACIDO	1,62	67,59%	4,83%

L'analisi ha consentito di quantificare la frazione di manganese residua in soluzione (in azzurro) e, per differenza, di stimare la quantità effettivamente depositata sul supporto carbonioso (in grigio).

Nei campioni sintetizzati in ambiente fortemente acido (HNO_3 e HCl), la quantità di manganese depositata sul carbonio risulta pari a circa 0,41-0,43 wt.%. Tale valore è estremamente contenuto ed è coerente con l'assenza di segnali attribuibili a MnO_x nei

diffattogrammi XRD, risultando verosimilmente al di sotto della soglia di rilevabilità della tecnica.

Al contrario, il campione sintetizzato a temperatura ambiente per 24 ore mostra una percentuale di deposizione sensibilmente più elevata, compatibile con la presenza di segnali riconducibili a fasi di MnO_x nell'analisi diffrattometrica.

4.4.1.7 Sintesi di MnO_2 da Mn_3O_4

Questa sintesi è stata condotta seguendo la procedura riportata da Sartale et. al [73].

In particolare, un quantitativo di 20 mg del catalizzatore C/ MnO_x , ottenuto mediante sintesi idrotermale a 150 °C/5 min (Capitolo 4.4.1.1) secondo il protocollo di Norkus et al. [65], è stato sottoposto ad un trattamento in acido con 15 mL di HCl 2 M per 150 min in una Falcon da 50 mL.

Al termine del trattamento il campione è stato filtrato sottovuoto mediante filtro PTFE e lavato con 200 mL di acqua Milli-Q. Il solido recuperato è stato essiccato in essiccatore alla pressione di -1 bar per 24 ore prima della caratterizzazione.

4.4.1.7.1 Caratterizzazione dei materiali ottenuti

I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman e XRD.

Di seguito si possono osservare gli spettri Raman ottenuti:

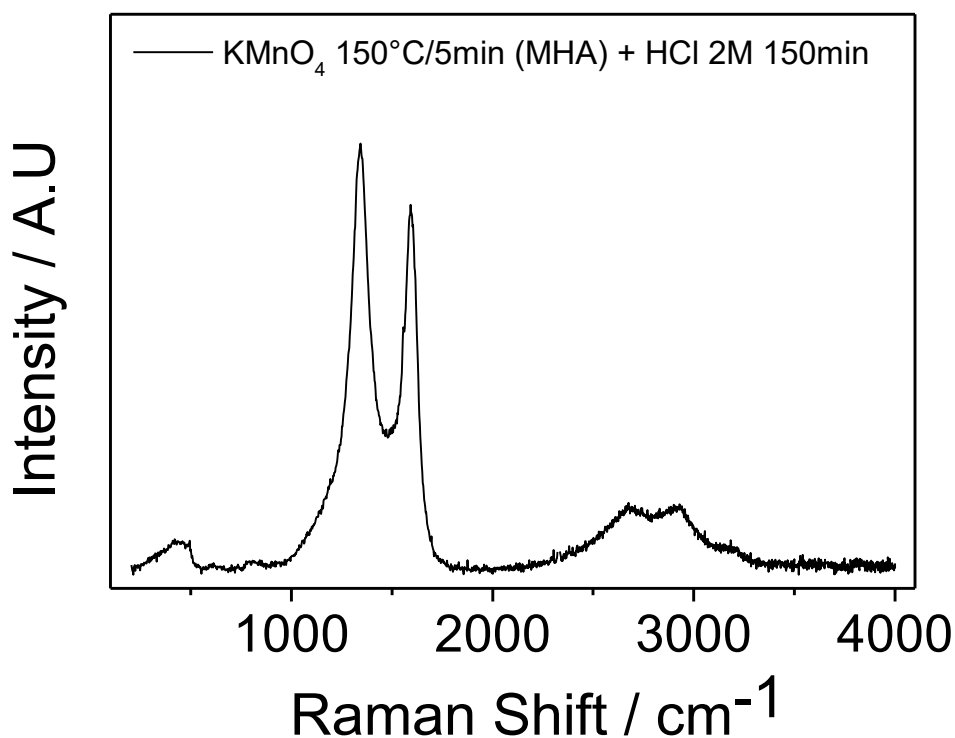


Figura 4.50: Spettro Raman del catalizzatore C/ MnO_x sintetizzato a 150 °C/5 min (MHA) e successivo trattamento con HCl 2 M/150 min.

Lo spettro Raman del campione sintetizzato ha mostrato esclusivamente le bande caratteristiche relative al supporto carbonioso EC300J (Figura 4.1).

Si è pertanto proceduto con l'analisi diffrattometrica per la ricerca delle eventuali fasi di MnO_x depositate.

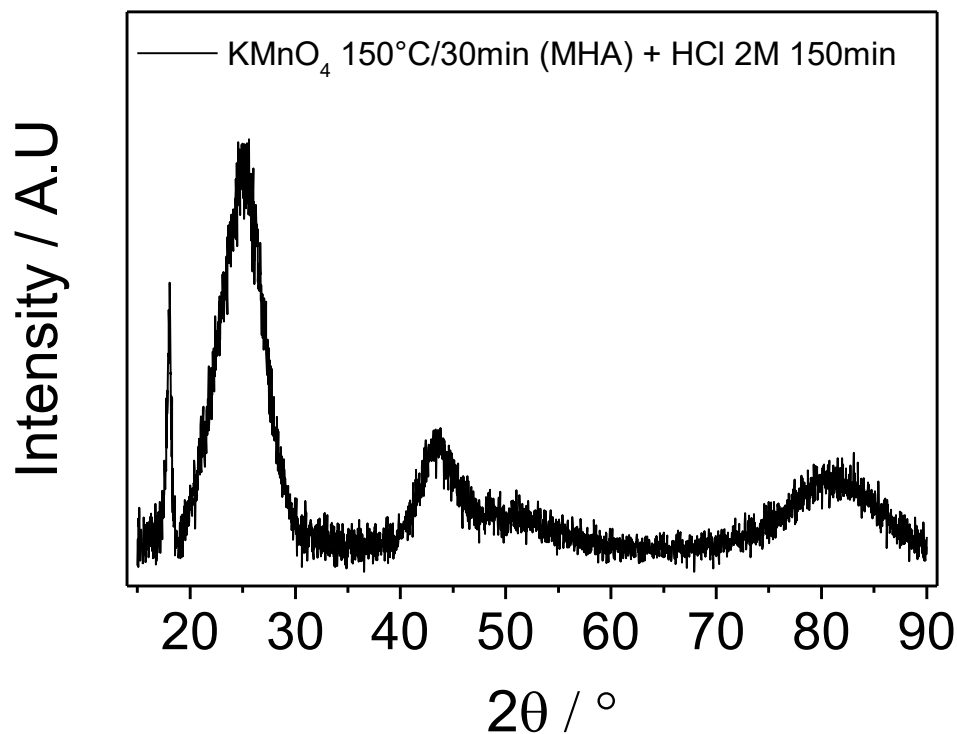


Figura 4.51: Diffrattogramma del catalizzatore C/ MnO_x sintetizzato a 150 °C/5 min (MHA) e successivo trattamento HCl 2 M/150 min.

I diffrattogrammi mostrano che il trattamento acido non ha portato alla formazione di MnO_2 , né di altre fasi cristalline riconducibili agli ossidi di manganese presenti nelle librerie di riferimento.

In particolare, non si osservano i picchi attribuibili ai piani cristallografici (010), (020) e (110), caratteristici della fase α - MnO_2 , escludendone la presenza. Anche il confronto con il campione C/ MnO_x ottenuto con $MnSO_4/KMnO_4$ (3:2 molare) a temperatura ambiente per 24 ore non evidenzia segnali compatibili con il seguente diffrattogramma (Figura 4.34).

4.5 Considerazioni finali

Il presente capitolo ha avuto come obiettivo la sintesi e la caratterizzazione di sistemi C/ MnO_x e Pt/C/ MnO_x mediante approcci in stato solido, idrotermali (MHA e HS) e trattamenti combinati MHA-HS/SS, al fine di ottenere selettivamente la fase MnO_2 supportata su carbonio EC300J e valutare l'evoluzione strutturale delle fasi del manganese in differenti condizioni operative.

4.5.1 Sintesi in stato solido

Le sintesi C/MnO_x condotte in atmosfera controllata hanno evidenziato una forte dipendenza della fase cristallina dall'ambiente di trattamento:

- in N₂ e in 95%N₂ - 5%H₂ si è osservata la formazione di MnO (Figura 4.19 e 4.20);
- in aria si è osservata la formazione di Mn₃O₄ (Figura 4.21 e 4.22);
- in nessuna delle condizioni investigate è stata rilevata la formazione di MnO₂.

L'introduzione del precursore del platino (Pt(acac)₂) ha modificato significativamente l'evoluzione delle fasi manganese durante il trattamento termico. I diffrattogrammi dei campioni Pt/C/MnO_x (Figura 4.25) non sono risultati sovrapponibili né ai sistemi C/MnO_x privi di Pt né al catalizzatore di riferimento Pt/C^{LAB} (Figura 4.8), suggerendo:

- possibile formazione di leghe Pt-Mn;
- possibile presenza di fasi a bassa cristallinità.

La dimensione delle nanoparticelle di platino è risultata nell'ordine di 0,9 nm.

Anche in presenza di β-MnO₂ commerciale (Figura 4.26), il trattamento in SS non ha preservato la fase MnO₂, confermando la sua instabilità nelle condizioni termiche adottate. In questo caso si sono ottenute nanoparticelle di Pt di dimensioni maggiori pari a ~1,4 nm

4.5.2 Sintesi idrotermali

L'approccio idrotermale è stato esplorato con diversi sistemi precursori:

- KMnO₄;
- MnSO₄/KMnO₄ (3:2 mol/mol);
- MnSO₄/KMnO₄ (3:2 mol/mol) in ambiente fortemente acido (HNO₃ o HCl).

Nel caso del solo KMnO₄ (MHA), contrariamente a quanto riportato in letteratura, non è stata osservata la formazione di MnO₂ ma la fase Mn₃O₄ (Figura 4.30 e 4.31).

L'utilizzo dei precursori MnSO₄/KMnO₄ (3:2) %_{mol} ha mostrato:

- in alcune condizioni (HS a T.amb. e MHA a 120 °C), segnali compatibili con la presenza di α-MnO₂, sebbene non sempre in modo pienamente sovrapponibile ai pattern di riferimento (Figura 4.34 e 4.35);
- la formazione di manganite (MnOOH) alle temperature più elevate (Figura 4.35 e 4.36).

Tuttavia, anche replicando fedelmente il protocollo di Zhang et al., i diffrattogrammi ottenuti non sono risultati perfettamente coincidenti con quelli riportati in letteratura.

4.5.2.1 Sintesi in stato solido post MHA/HS

I campioni contenenti MnO₂ (HS, T.amb./24 h) o MnOOH (MHA, 150 °C/5 min) sono stati sottoposti a successivi trattamenti in stato solido:

- Pt/C/MnO_x (250 °C, N₂) a partire dal campione HS (Figura 4.40);

- C/MnO_x (300 °C, N₂/aria) a partire dal campione MHA contenente MnOOH (Figura 4.41 e 4.42).

In tutti i casi:

- non si è osservata la formazione o la stabilizzazione di MnO₂;
- nei campioni trattati a 300 °C si è rilevato esclusivamente l'Mn₃O₄, in entrambe le atmosfere;
- nel campione contenente platino il diffrattogramma è risultato diverso rispetto allo standard Pt/C^{LAB} (Figura 4.8), suggerendo la formazione di leghe Pt-Mn.

Tali risultati hanno indicato che, anche laddove il MnO₂ fosse inizialmente presente, il successivo trattamento termico ne ha favorito la trasformazione verso la fase Mn₃O₄, confermandone la maggiore stabilità termodinamica [47].

Le dimensioni delle nanoparticelle di platino nei campioni Pt/C/MnO_x sono risultate essere nell'ordine di 1 nm, inferiori rispetto allo standard Pt/C^{LAB} (~2,3 nm); ciò suggerisce una possibile influenza della fase MnO_x nel limitare la crescita delle particelle di metallo nobile.

4.5.2.2 Effetto dell'ambiente fortemente acido

Le sintesi condotte a pH 1 (aggiunta di HNO₃ o HCl) non hanno mostrato segnali XRD attribuibili a MnO_x.

La titolazione complessometrica con EDTA delle soluzioni post-reazione ha permesso di chiarire tale risultato (Tabella 4.1): nei campioni acidi la quantità di manganese effettivamente depositata sul supporto è risultata pari a circa 0,41-0,43 wt. % Mn²⁺, valore inferiore alla soglia di rilevabilità della tecnica XRD.

Al contrario, il campione sintetizzato a temperatura ambiente per 24 ore (pH 5-6) ha mostrato una percentuale di deposizione significativamente più elevata, coerente con la presenza di fasi cristalline identificabili.

Ne consegue che, in ambiente fortemente acido, la deposizione di MnO_x su EC300J risulta fortemente limitata.

4.5.2.3 Tentativo di conversione Mn₃O₄ → MnO₂

Il trattamento acido con HCl 2 M del campione contenente Mn₃O₄ non ha portato alla formazione di MnO₂. L'assenza dei picchi caratteristici dell' α -MnO₂ (in particolare i piani 010, 020 e 110) conferma che, nelle condizioni investigate, non avviene la trasformazione desiderata.

4.5.2.4 Tabella riassuntiva

Di seguito uno schema conclusivo delle analisi condotte e dei risultati:

Tabella 4.2: Risultati finali delle sintesi.

Campione	Precursori Mn	Precursori Pt	Tipologia sintesi	Temperatura	Ambiente di reazione	Tempo di reazione	MnO _x ottenuto
Pt/C ^{LAB}	-	Pt(acac) ₂	SS	250 °C	N ₂	3 h	-
C/MnO _x	Mn(acac) ₃	-	SS	250 °C/500 °C/800 °C	N ₂	3 h	MnO
C/MnO _x	Mn(acac) ₃	-	SS	250 °C/500 °C	Aria	3 h	Mn ₃ O ₄
C/MnO _x	Mn(acac) ₃	-	SS	250 °C	95%N ₂ 5%H ₂	3 h	Mn ₃ O ₄
Pt/C/MnO _x	Mn(acac) ₃	Pt(acac) ₂	SS	250 °C	N ₂	3 h	N.I
Pt/C/MnO _x	β-MnO ₂	Pt(acac) ₂	SS	250 °C	N ₂	3 h	N.I
C/MnO _x	KMnO ₄	-	MHA	150 °C/180 °C	pH 5-7	5 min	Mn ₃ O ₄
C/MnO _x	MnSO ₄ KMnO ₄	-	HS	T. amb	pH 5-7	24 h	α-MnO ₂
C/MnO _x	MnSO ₄ KMnO ₄	-	MHA	120 °C	pH 5-7	5 min	α-MnO ₂ MnO(OH)
C/MnO _x	MnSO ₄ KMnO ₄	-	MHA	150 °C	pH 5-7	5 min	MnO(OH)
Pt/C/MnO _x	HS T.amb/24 h MnO ₂	Pt(acac) ₂	HS/SS	250 °C / 3 h	N ₂	3 h	N.I
C/MnO _x	MHA 150 °C/5 min MnO(OH)	-	MHA/SS	300 °C	N ₂	3 h	Mn ₃ O ₄
C/MnO _x	MHA 150 °C/5 min MnO(OH)	-	MHA/SS	300 °C	Aria	3 h	Mn ₃ O ₄
C/MnO _x	MnSO ₄ KMnO ₄	-	HS	85 °C	pH 1 (HNO ₃)	24 h	-
C/MnO _x	MnSO ₄ KMnO ₄	-	MHA	150 °C	pH 1 (HNO ₃)	5 min	-
C/MnO _x	MnSO ₄ KMnO ₄	-	MHA	150 °C	pH 1 (HNO ₃)	3 h	-
C/MnO _x	KMnO ₄	-	MHA	110 °C/150 °C	pH 1 (HCl)	30 min	-
C/MnO _x	MHA 150 °C/5 min KMnO ₄	-	HS	T.amb	pH 1 (HCl 2M)	150 min	N.I

N.I: non identificato.

Sulla base dello schema riassuntivo delle sintesi e dei risultati ottenuti, i catalizzatori evidenziati in verde sono stati selezionati come candidati prioritari per le successive indagini elettrochimiche mediante metodologia RDE (Rotating Disk Electrode) in cella elettrochimica convenzionale.

5. Caratterizzazione Electrochimica

Questo capitolo è dedicato alla caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori Pt/C/MnO_x per la reazione di riduzione dell'ossigeno.

L'attività catalitica dei materiali è stata inizialmente valutata mediante metodologia RDE (Rotating Disk Electrode) in cella elettrochimica convenzionale a tre elettrodi. Successivamente, il catalizzatore con le migliori prestazioni in RDE è stato sottoposto a test di degradazione accelerata in configurazione di cella GDE (Gas Diffusion Electrode).

L'RDE rappresenta uno dei metodi più consolidati e diffusi per la caratterizzazione elettrochimica preliminare di catalizzatori per ORR. Essa consente la determinazione dei principali parametri cinetici, quali l'area superficiale elettrochimica (Electrochemical Surface Area, ECSA), la massa attiva (Mass Activity, MA) e l'attività specifica (Specific Activity, SA).

Inoltre, l'approccio RDE richiede quantità estremamente ridotte di materiale catalitico (ordine dei milligrammi), configurandosi come una metodologia economicamente vantaggiosa e particolarmente idonea per studi di screening preliminare, rispetto alle prove in configurazione MEA, che richiedono quantità significativamente maggiori di catalizzatore e comportano costi sperimentali più elevati.

Tuttavia, a causa del limitato trasporto di massa, la trasferibilità dei risultati ottenuti con un sistema RDE verso applicazioni reali in celle a combustibile è limitata.

Non vi sono prove che le prestazioni elettrochimiche, misurate in RDE, possano essere ottenute anche in configurazione MEA [74].

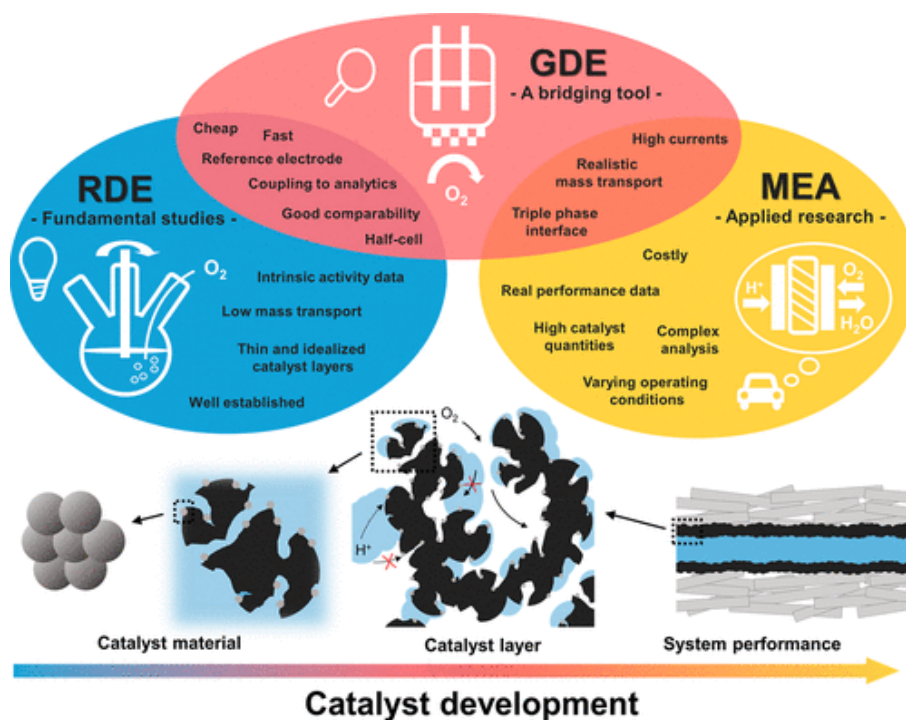


Figura 5.1: Confronto tra i diversi metodi di valutazione del catalizzatore elettrochimico [75].

Le discrepanze osservate tra i risultati in RDE e MEA sono attribuibili principalmente alle differenti condizioni operative, alla diversa natura dell'elettrolita (liquido vs. solido) e alla possibile non ottimizzazione della microstruttura e della composizione dello strato catalitico negli esperimenti RDE rispetto alle condizioni realistiche di una PEMFC.

Al fine di colmare tale divario sperimentale e valutare la stabilità dei catalizzatori in condizioni più prossime a quelle operative di una PEMFC, i materiali selezionati sono stati sottoposti a test di degradazione accelerata in configurazione di cella GDE.

La tecnica GDE rappresenta un approccio intermedio tra RDE e MEA, combinando la semplicità operativa, la rapidità di esecuzione e l'elevata riproducibilità tipiche dell'RDE in un ambiente elettrochimico più vicino a quello di una PEMFC.

5.1 Tecniche elettrochimiche

5.1.1 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica (Cyclic Voltammetry, CV) è una tecnica elettrochimica basata sull'applicazione di un potenziale che varia linearmente nel tempo tra due valori limite prefissati, con inversione ciclica della scansione a velocità costante (v) (Figura 5.2)

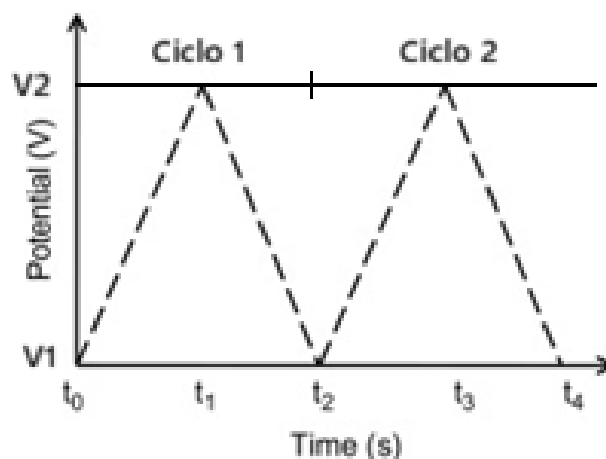


Figura 5.2: Forma d'onda della variazione della tensione applicata nel tempo [76].

La risposta in corrente registrata in funzione del potenziale applicato fornisce il cosiddetto voltammogramma ciclico (diagramma corrente-potenziale), dal quale è possibile estrapolare informazioni cinetiche, termodinamiche e di trasporto di massa relative ai processi elettrodici [77] quali:

- comportamento redox del sistema;
- fenomeni di adsorbimento/desorbimento superficiale;
- area elettrochimicamente attiva.

In presenza di una specie elettroattiva, l'applicazione di un potenziale adeguato induce una reazione elettrodica del tipo:



La specie ossidata (OX) diffonde dal bulk della soluzione verso la superficie elettrodica, dove subisce riduzione (RED), diffondendo successivamente lontano dall'interfaccia.

La corrente misurata è di natura faradica ed è determinata sia dalla cinetica di trasferimento elettronico sia dal trasporto di massa delle specie elettroattive.

Per sistemi reversibili, l'equazione di Nernst correla il potenziale applicato al rapporto tra le concentrazioni superficiali delle specie ossidate e ridotte:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[OX]}{[RED]} \right) = [V] \quad (5.2)$$

dove:

- E^0 è il potenziale standard della coppia redox [V];
- R la costante universale dei gas [J/mol K];
- T la temperatura assoluta [K];
- F la costante di Faraday (96485 [C/mol]);
- $[OX]$, $[RED]$ le concentrazioni delle specie all'interfaccia elettrodo/elettrolita [mol/L].

Si definisce corrente catodica ($i < 0$) quella associata a processi di riduzione, e corrente anodica ($i > 0$) quella associata a processi di ossidazione.

La figura 5.3 mostra il trasferimento di carica durante la scansione del potenziale.

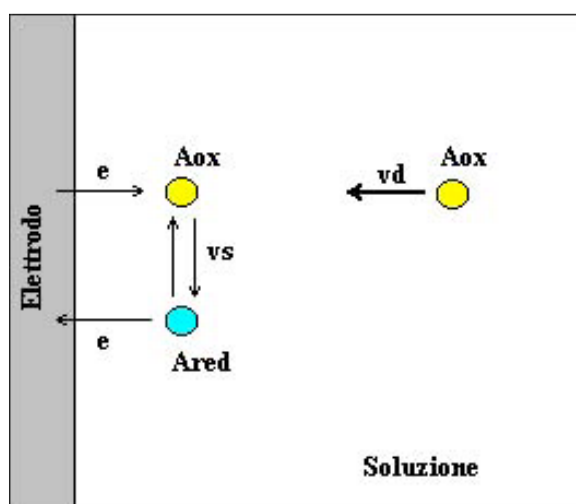


Figura 5.3: Trasferimento di carica durante la scansione del potenziale [78].

Durante la scansione verso potenziali più negativi, la concentrazione superficiale della specie ossidata diminuisce, generando un gradiente di concentrazione che costituisce la forza motrice per la diffusione.

In condizioni di trasferimento elettronico rapido (sistema reversibile), la corrente è controllata esclusivamente dal trasporto diffusivo ($v_s > v_d$, dove v_s è la velocità di scambio elettronico e v_d la velocità diffusiva). In tali condizioni, il potenziale segue la legge di Nernst e non si osservano sovratensioni significative.

Se invece il trasferimento di carica è più lento del trasporto di massa ($v_s < v_d$), il sistema è definito irreversibile o quasi-irreversibile ed è caratterizzato da sovratensioni marcate; i picchi redox risultano spostati rispetto a quello previsto dalla legge di Nernst e dipendenti dalla velocità di scansione. Nei sistemi a comportamento intermedio, sia la cinetica di trasferimento di carica sia la diffusione contribuiscono al controllo del processo (relazione tra corrente di picco e velocità di scansione non è lineare) [78].

Per un processo reversibile controllato dalla diffusione, la corrente di picco è proporzionale alla radice quadrata della velocità di scansione, secondo l'equazione di Randles-Ševčík:

$$i_p = 0,4463 * nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} = [A] \quad (5.3)$$

dove:

- n è il numero di elettroni trasferiti;
- A è l'area dell'elettrodo [cm^2];
- C la concentrazione nel bulk [mol/cm^3];
- D il coefficiente di diffusione [cm^2/s];
- v la velocità di scansione [V/s];
- F la costante di Faraday (96485 [C/mol]);
- R la costante universale dei gas [$\text{J}/\text{mol K}$];
- T la temperatura assoluta [K].

Tale relazione consente di verificare il regime diffusivo del processo e di stimare parametri cinetici e di trasporto. L'aumento della velocità di scansione comporta una riduzione dello spessore dello strato diffusivo e un incremento della corrente di picco.

In un sistema reversibile ideale si osserva inoltre l'uguaglianza tra corrente anodica e catodica di picco ($i_{pa} = i_{pc}$).

5.1.2 Voltammetria a scansione lineare

La voltammetria a scansione lineare (Linear Sweep Voltammetry, LSV) è una tecnica elettrochimica nella quale il potenziale viene variato linearmente nel tempo in un'unica direzione, dalla condizione iniziale a quella finale, senza inversione della scansione come mostrato in Figura 5.4.

Essa consiste in una singola scansione anodica (verso potenziali più positivi) oppure catodica (verso potenziali più negativi), tipicamente a velocità di scansione rapide comprese tra i 20 e i 500 mV/s. La scansione parte da un potenziale in cui non si verifica alcuna reazione faradica e termina oltre il potenziale di scarica.

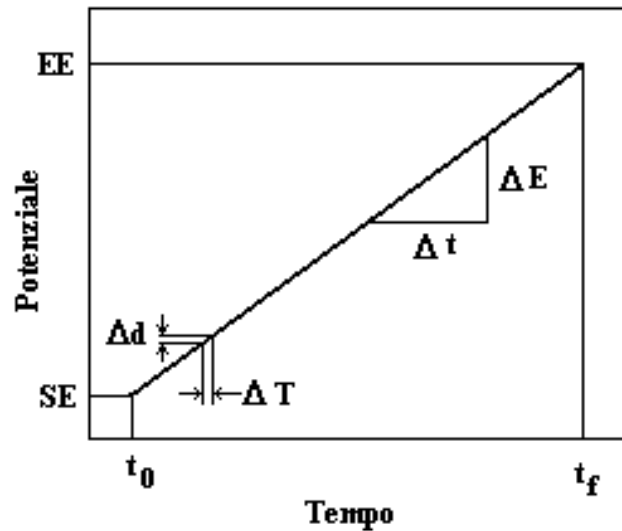


Figura 5.4: Voltammetria a scansione lineare - Scansione anodica del potenziale [78].

Nel contesto dei catalizzatori Pt/C, la LSV è ampiamente utilizzata per lo studio della reazione di riduzione dell'ossigeno.

La risposta LSV è influenzata principalmente da [77]:

- cinetica di trasferimento di carica all'interfaccia;
- trasporto di massa delle specie reagenti verso l'elettrodo;
- velocità di scansione del potenziale.

Dall'analisi dei profili LSV è possibile ricavare parametri elettrocatalitici fondamentali tra cui:

- l'attività massica;
- l'attività specifica.

Tali parametri sono essenziali per la valutazione delle prestazioni di catalizzatori Pt/C per ORR.

5.1.3 Cronoamperometria e Cronopotenziometria

La cronoamperometria (Chronoamperometry, CA) consiste nell'applicazione di un potenziale costante all'elettrodo di lavoro e nella registrazione della corrente in funzione del tempo ($i = f(t)$). La risposta è generalmente governata dalla diffusione delle specie elettroattive e può essere descritta, in regime diffusivo semi-infinito, dall'equazione di Cottrell:

$$j(t) = \frac{nFD^{\frac{1}{2}}C}{(\pi t)^{\frac{1}{2}}} = \left[\frac{mA}{cm^2} \right] \quad (5.4)$$

dove:

- $j(t)$ è la densità di corrente al tempo t [mA/cm^2];
- n è il numero di elettroni trasferiti per molecola;

- F è la costante di Faraday (96485 [C/mol]);
- D è il coefficiente di diffusione della specie [cm^2/s];
- C è la concentrazione in massa dell'analita [mol/L];
- t è il tempo [s].

Nel presente contesto, la CA è impiegata per:

- la preparazione dell'elettrodo standard di riferimento a idrogeno;
- la valutazione della stabilità della ORR durante test di degradazione accelerata (ADT).

La cronopotenziometria (Chronopotentiometry, CP), al contrario, prevede l'applicazione di una corrente costante e la misura della variazione del potenziale nel tempo ($E = f(t)$).

Tale tecnica è utilizzata durante la procedura di polarizzazione in atmosfera di O_2 in configurazione di cella GDE.

5.1.4 Spettroscopia di impedenza elettrochimica

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) è una tecnica in corrente alternata che consente la caratterizzazione dell'interfaccia elettrodo/elettrolita mediante l'applicazione di una perturbazione sinusoidale di piccola ampiezza in potenziale (Potenziostatic EIS, PEIS) o in corrente (Galvanostatic EIS, GEIS), su un ampio intervallo di frequenze, dai mHz fino ai MHz.

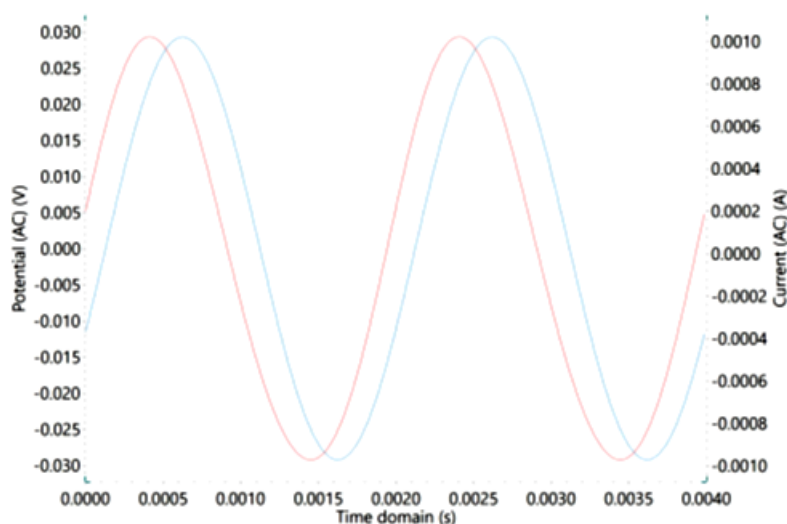


Figura 5.5: Rappresentazione di una perturbazione sinusoidale del potenziale a bassa ampiezza (linea blu) e relativa risposta (linea rossa) [79].

Come si evince dalla Figura 5.5 la risposta del sistema alla perturbazione sinusoidale risulta sfasata.

Se l'ampiezza del segnale perturbante ΔE è piccola, allora la risposta può essere considerata lineare in prima approssimazione. L'impedenza del sistema (Z_ω), ossia la resistenza che di

un circuito elettrico oppone quanto è attraversato da una corrente alternata, può essere calcolata utilizzando la legge di Ohm come segue:

$$Z_{\omega} = \frac{E_{\omega}}{i_{\omega}} = [\Omega] \quad (5.5)$$

L'impedenza è una grandezza complessa che varia in funzione dalla frequenza. In particolare, essa può essere espressa come:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (5.6)$$

dove Z' è la parte reale (componente resistiva) e Z'' la parte immaginaria (componente capacitiva o induttiva).

In ambito elettrochimico, l'intervallo di frequenze tipicamente esplorato è compreso tra circa 100 KHz e 0,1 Hz, consentendo la risoluzione simultanea di processi: cinetici, ohmici e diffusivi.

La rappresentazione della parte immaginaria in funzione della parte reale dell'impedenza fornisce il diagramma di Nyquist.

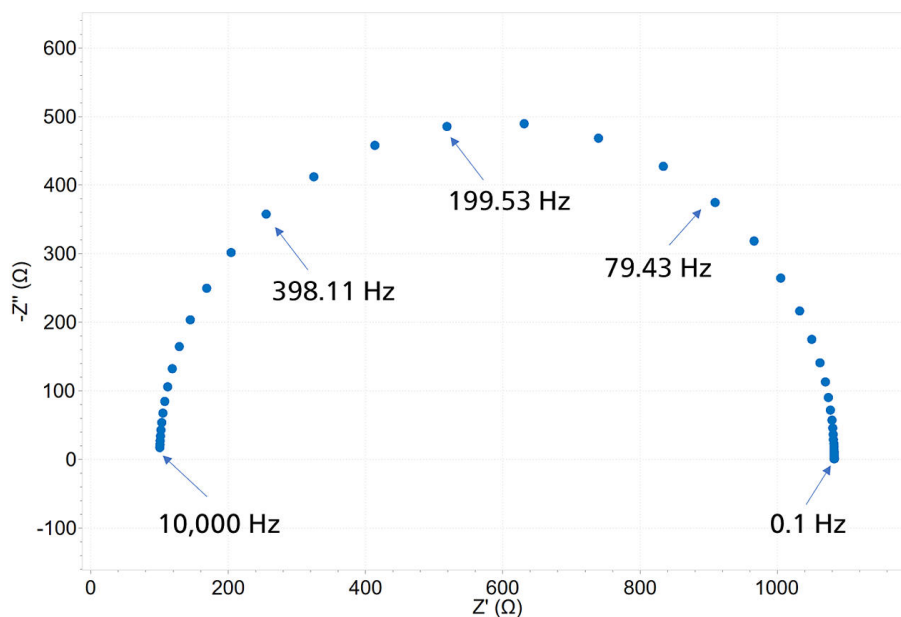


Figura 5.6: Diagramma di Nyquist [79].

Il diagramma di Nyquist (Figura 5.6) consente di determinare graficamente la resistenza ohmica (iR) complessiva del sistema elettrochimico. Tale contributo include la resistenza della soluzione elettrolitica, degli elettrodi, dei cavi di connessione e dei contatti elettrici.

Nel diagramma, essa è assunta pari al valore minimo della parte reale dell'impedenza (Z') registrato nell'intervallo di frequenza compreso tra 100 Hz e 10 KHz, corrispondente al limite in cui i contributi capacitivi e diffusivi risultano trascurabili e domina la componente puramente ohmica.

5.2 RDE – Rotating Disk Electrode

5.2.1 Procedura sperimentale

Le misurazioni elettrochimiche sul catalizzatore, analizzato sottoforma di inchiostro catalitico, sono state condotte mediante una cella elettrochimica a doppia camicia, termostata tramite bagno d'acqua circolante, al fine di mantenere la temperatura costante a 25 °C.

È stata utilizzata una configurazione a tre elettrodi prevedendo un elettrodo di lavoro (Working Electrode, WE), un elettrodo di riferimento a idrogeno (Reference Electrode, RE) e un controlettrodo (Counter Electrode, CE).

Il setup utilizzato per le misure elettrochimiche è riportato nella figura seguente:

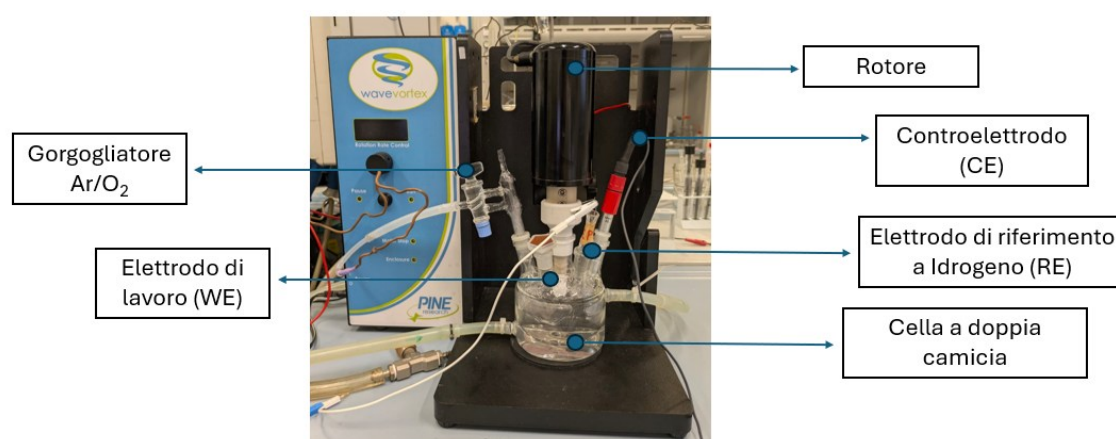


Figura 5.7: Setup della metodologia RDE.

Il controllo del potenziale è stato esercitato tra WE e RE, mentre la corrente risultante è stata fatta fluire tra WE e CE.

Lo schema della cella elettrochimica a tre elettrodi è riportato di seguito:

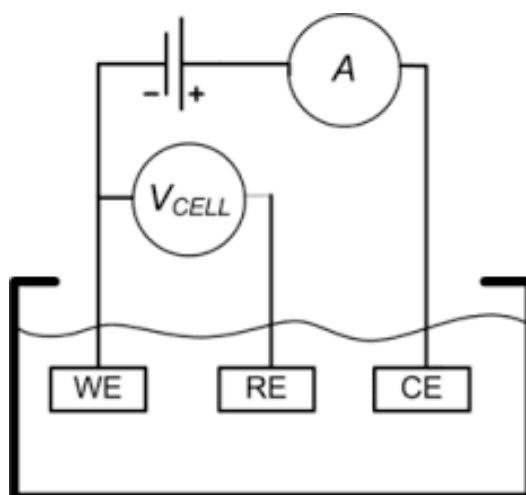


Figura 5.8: Schema di una cella elettrochimica a tre elettrodi [80].

Tutti gli elettrodi sono stati collegati ad un potenziostato Biologic SP-300.

L'elettrodo di lavoro, sul quale viene depositato l'inchiostro catalitico, è stato montato su un sistema rotante che permette di controllare le condizioni idrodinamiche attraverso la regolazione della velocità angolare.

Come elettrolita è stata utilizzata una soluzione acquosa di HClO_4 0,1M, preventivamente saturata con il gas desiderato mediante un gorgogliatore immerso direttamente nella soluzione.

5.2.1.1 Materiali e reagenti utilizzati

- Milli-Q (Acqua ultrapura, resistività: 18.2 M Ω cm, "Purelab Flex 4")
- IPA (2-Propanolo, $\geq 99.8\%$, VWR Chemicals BDH®)
- Acido Perclorico (HClO_4 , $69 \leq x \leq 72$ wt. %, Honeywell)
- Acido Solforico (H_2SO_4 , $95 \leq x \leq 97$ wt. %, Sigma Aldrich)
- NOCHROMIX® (Alconox)
- Soluzione di Nafion™ (D521, 5 wt. %, Ion Power)
- DP-Paste M (3 μm - 1 μm - $\frac{1}{4}$ μm , Struers)
- Carta abrasive (DP-Dur, DP-Nap, Struers)
- Catalizzatore commerciale Pt/C (46.4 wt. % Pt , TEC10E50E, Tanaka Kikinzoku Kogyo)
- Catalizzatori sintetizzati: Pt/C^{LAB}, Pt/C/MnO_x (SS), Pt/C/ β -MnO₂ (SS), Pt/C/MnO_x (HS/SS)

5.2.1.2 Standard di preparazione

La metodologia RDE richiede procedure estremamente rigorose di pulizia e preparazione.

Le indagini sull'attività intrinseca e sui meccanismi elettrocatalitici sono particolarmente sensibili alla presenza di impurità superficiali, in misura maggiore rispetto alle configurazioni più realistiche quali il GDL [81]. Anche tracce di contaminanti (ad esempio CO_2 atmosferica o specie organiche) possono determinare una sottostima significativa dell'attività massica e dell'attività specifica.

5.2.1.2.1 Pulizia della cella elettrochimica

La pulizia della cella costituisce una fase preliminare essenziale.

La procedura adottata prevede:

1. riempimento della cella con acido solforico concentrato e aggiunta di agente ossidante (NOCHROMIX®);
2. permanenza della soluzione acida nella cella per 12 ore;

3. svuotamento e ripetuti risciacqui con acqua Milli-Q;
4. bollitura della cella riempita con acqua Milli-Q in un bagno di acqua deionizzata, con ripetizione del ciclo per cinque volte;
5. riempimento finale con acqua Milli-Q e sigillatura delle aperture per evitare contaminazioni atmosferiche.

La completa rimozione di residui organici e inorganici è fondamentale per garantire riproducibilità e affidabilità dei risultati.

5.2.1.2.2 Preparazione dell'elettrodo

L'elettrodo è costituito da un disco conduttivo in carbon glass (5 mm di diametro; area superficiale di 0,196 cm²) inserito in un supporto isolante in PTFE.

La procedura di pulizia dell'elettrodo comprende:

- lucidatura con pasta abrasiva da 3 µm su supporto DP-Dur (Struers);
- risciacquo e sonicazione in acqua Milli-Q per 10 min;
- ripetizione con pasta da 1 µm;
- lucidatura finale con pasta da 0,25 µm su supporto DP-Nap (Struers);
- asciugatura e flussaggio di Ar sulla superficie del carbon glass per eliminare eventuali cariche superficiali residue che renderebbero difficoltosa la deposizione dell'inchiostro;
- conservazione in essiccatore sottovuoto fino al momento dell'utilizzo.

Una preparazione non adeguata comporta un deposito non omogeneo dell'inchiostro catalitico, impedendo al catalizzatore di sviluppare le sue reali potenzialità elettrochimiche.

5.2.1.2.3 Preparazione dell'inchiostro

L'inchiostro catalitico è stato preparato secondo la metodologia proposta da Kocha per lo standard commerciale TKK (TEC10E50E) [82].

In una vial di vetro, sono stati aggiunti in ordine e nelle quantità prestabilite:

- catalizzatore;
- acqua Milli-Q;
- soluzione 5% wt. di NafionTM;
- isopropanolo (IPA).

L'inchiostro catalitico Pt/C/MnO_x è stato preparato mantenendo il rapporto Milli-Q/IPA analogo al catalizzatore TKK, ma riducendo il volume dei solventi del 30%. Questo è stato necessario al fine di ottenere un deposito finale di 18 µg/cm² sulla superficie dell'elettrodo (area geometrica: 0,196 cm²), corrispondente a un volume di circa 10 µL per ciascun deposito.

I calcoli per la preparazione degli inchiostri catalitici sono riportati integralmente nella sezione “informazioni di supporto” (capitolo 10) del presente lavoro di tesi mentre i risultati sono evidenziati nella seguente tabella:

Tabella 5.1: Risultati dei calcoli per la preparazione degli inchiostri catalitici. In verde le quantità da aggiungere nella vial. In arancione il volume di drop di inchiostro da depositare sull’elettrodo.

RDE Catalizzatore Standard				
	Step I	Step II	Step III	
	H ₂ O [ml]	Nafion [ul]	IPA [ml]	μl drop
TEC10E50E	7,6	40	2,4	10,06
RDE Catalizzatori Pt/C/MnO _x				
	Step I	Step II	Step III	
	H ₂ O [ml]	Nafion [ul]	IPA [ml]	μl drop
Pt/C/MnO _x	5,00	49,2	1,58	10,14

Il volume di inchiostro catalitico da depositare per garantire un carico di 18 μg/cm² di platino sulla superficie dell’elettrodo risulta di:

- 10,06 μL per il TEC10E50E;
- 10,14 μL per i catalizzatori sintetizzati Pt/C/MnO_x.

La vial è stata quindi chiusa, sigillata con parafilm e sottoposta a sonicazione per 30 minuti (Figura 5.9).



Figura 5.9: In basso, sonicatura dell’inchiostro catalitico; in alto sonicatura dell’elettrodo.

La sonicazione favorisce la dispersione omogenea del catalizzatore e la disgregazione degli agglomerati.

Il bagno d'acqua del sonicatore è stato termostato mediante una serpentina di raffreddamento ad acqua, come mostrato in Figura 5.9, al fine di impedire la degradazione termica dell'inchiostro.



Figura 5.10: Inchiostro catalitico post sonicatura.

Al termine della sonicazione, la sospensione deve presentare colore uniforme e assenza di sedimenti visibili come mostrato nella figura 5.10.

5.2.1.2.4 Deposito dell'inchiostro

L'inchiostro catalitico è stato depositato mediante micropipetta da 20 μL al centro del disco in carbon glass, assicurando la completa copertura della superficie attiva come dalla seguente immagine:

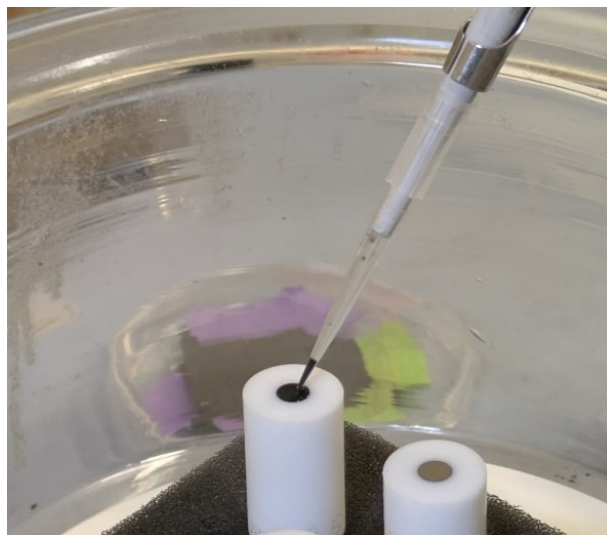


Figura 5.11: Deposizione dell'inchiostro catalitico.

Dopo la deposizione, l'elettrodo è stato collocato in un essiccatore sottovuoto per consentire l'evaporazione controllata del solvente, minimizzando il contatto con contaminanti atmosferici.

La qualità del deposito catalitico è un parametro critico.

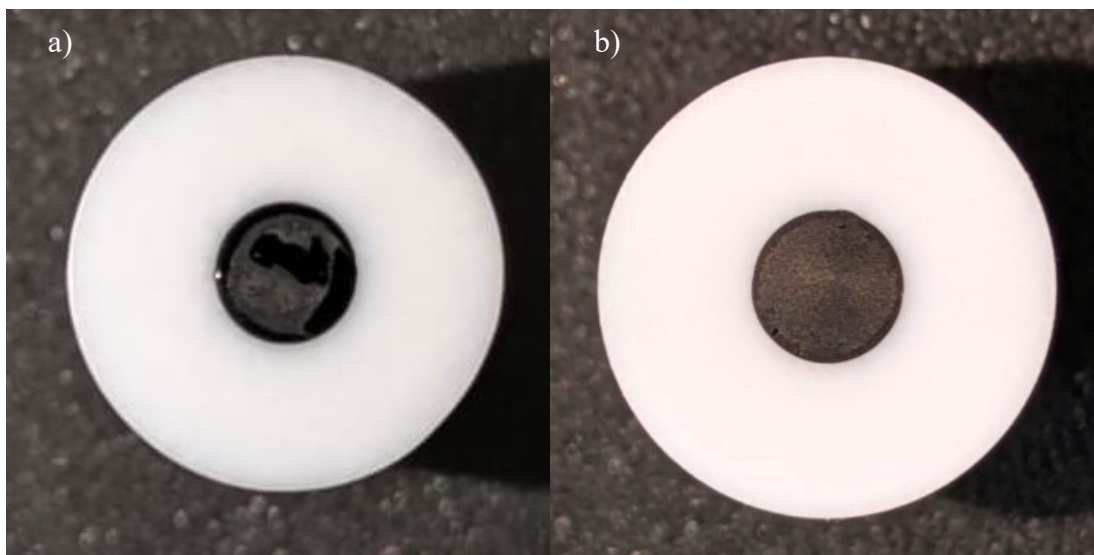


Figura 5.12: (a) Deposito di bassa qualità. (b) Deposito di alta qualità.

Depositi non uniformi, come quello nella Figura 5.12a generano distribuzioni di corrente non omogenee e limitano lo sviluppo dell'attività intrinseca del catalizzatore.

È stato osservato che l'essiccazione rotante in aria (300 rpm), mostrata nella figura 5.13, può introdurre contaminanti superficiali, anche in presenza di un film apparentemente omogeneo, con conseguente riduzione delle prestazioni ORR misurate in RDE.



Figura 5.13: Essiccazione rotante dell'inchiostro catalitico su elettrodo di lavoro.

Prima dell'inserimento del rotore nella cella elettrochimica, l'elettrodo è stato preventivamente bagnato con l'elettrolita per evitare la formazione di bolle d'aria all'interfaccia solido/liquido, che comprometterebbero l'accuratezza delle misure.

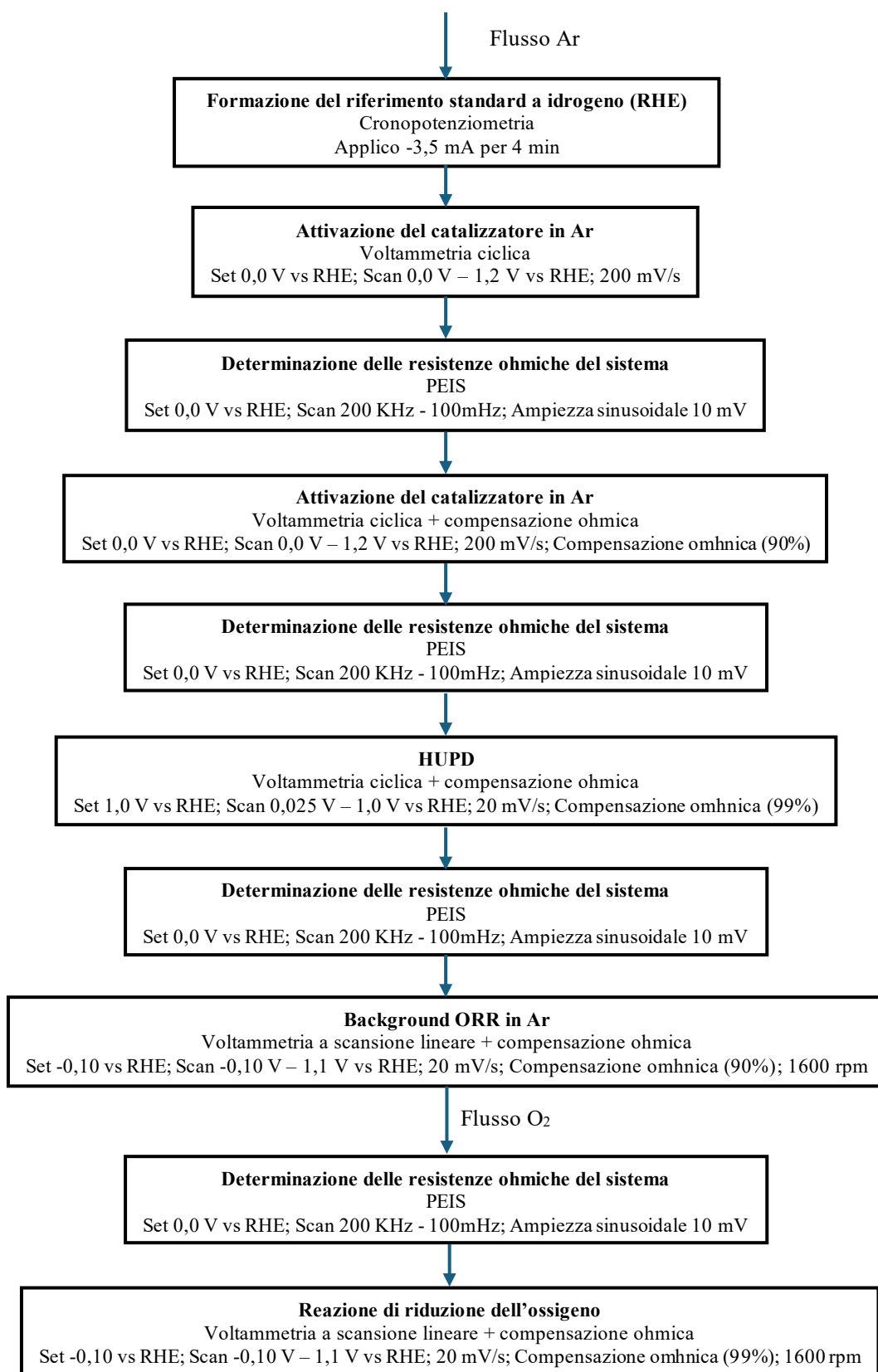
5.2.1.3 Procedura di caratterizzazione elettrochimica in RDE

La cella elettrochimica, previamente sottoposta a procedura di pulizia, è stata riempita con 100 mL di acqua Milli-Q e 0,86 mL di HClO₄ concentrato, al fine di ottenere una soluzione elettrolitica di HClO₄ 0,1 M.

Successivamente sono stati inseriti nella cella il gorgogliatore e il contro elettrodo, mantenendo le restanti aperture sigillate per prevenire contaminazioni atmosferiche. Al sistema è stato quindi fatto flussare Ar ad elevata portata per almeno 15 minuti, così da garantire l'omogeneità della concentrazione e la completa deaerazione dell'elettrolita.

Trascorso tale intervallo, è stato inserito l'elettrodo di riferimento a idrogeno (RHE), preventivamente riempito con la medesima soluzione elettrolitica.

I campioni sono stati caratterizzati elettrochimicamente mediante la seguente procedura:



5.2.1.3.1 Preparazione del riferimento a idrogeno (RHE)

Il primo step della caratterizzazione ha previsto la preparazione del riferimento a idrogeno (RHE) mediante cronopotenziometria.

Un esempio di cronopotenziometria è riportato in Figura 5.14:

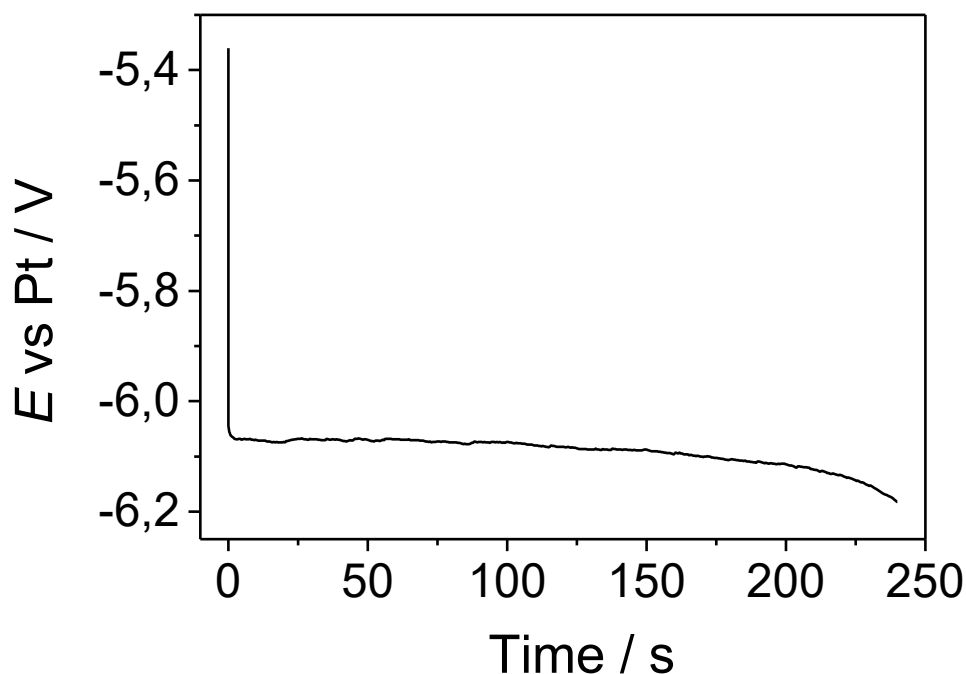


Figura 5.14: Cronopotenziometria per la formazione dell'RHE.

L'apparato sperimentale per la realizzazione di un RHE era costituito da un sistema a due elettrodi: l'RHE è stato collegato al WE del potenziostato mentre il contro elettrodo è stato collegato al CE/RE del potenziostato.

Durante la cronopotenziometria, la formazione di una bolla di H_2 gassoso sulla spira di Pt dell'RHE, ha permesso di stabilizzare il potenziale al valore termodinamico della coppia H^+/H_2 .

5.2.1.3.2 Attivazione del catalizzatore in Ar

L'attivazione del catalizzatore a base di platino è stata effettuata mediante ciclo voltammometria in atmosfera di Ar, come da Figura 5.15, ripetuta fino all'ottenimento di un voltammogramma stabile (sovrapposizione delle ultime scansioni).

L'intervallo di potenziale selezionato (0-1,2 V vs. RHE) è stato scelto per:

- rimuovere eventuali specie ossidate superficiali del platino (regione anodica);
- consentire l'adsorbimento/desorbimento dell'idrogeno nella regione a basso potenziale.

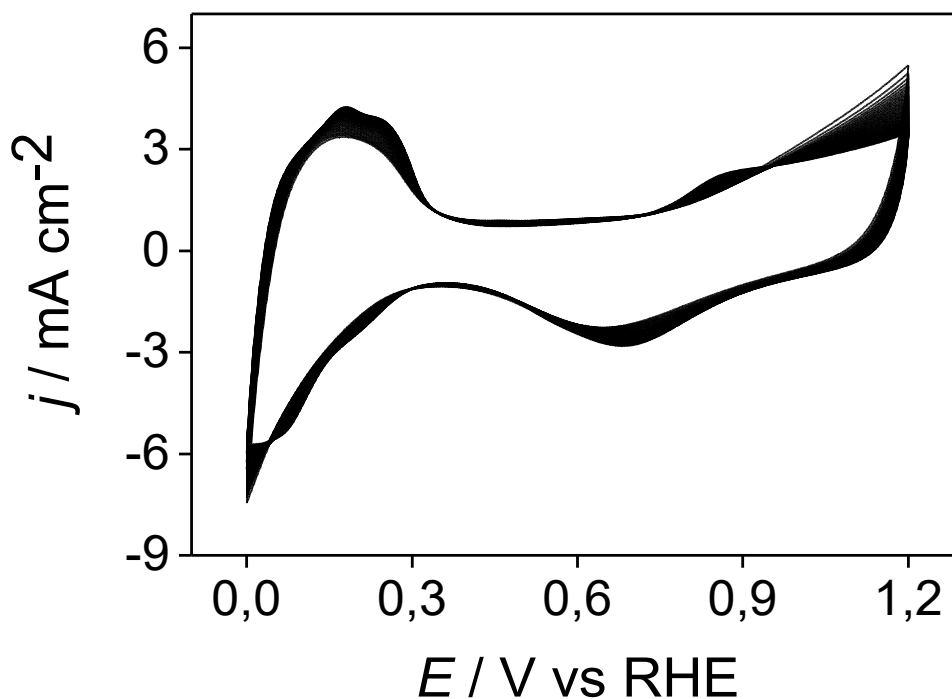


Figura 5.15: Ciclovoltammetria del TEC10E50E in atmosfera di Ar.

Durante l'attivazione si è osservata una progressiva definizione dei picchi caratteristici dell'idrogeno e una riduzione dei picchi associati allo stripping degli ossidi di platino, indice di pulizia e stabilizzazione della superficie catodica.

Al termine dell'attivazione, il voltammogramma ciclico di un catalizzatore Pt/C in elettrolita acido saturo di Ar ha presentato la tipica morfologia "a farfalla", come dalla seguente immagine:

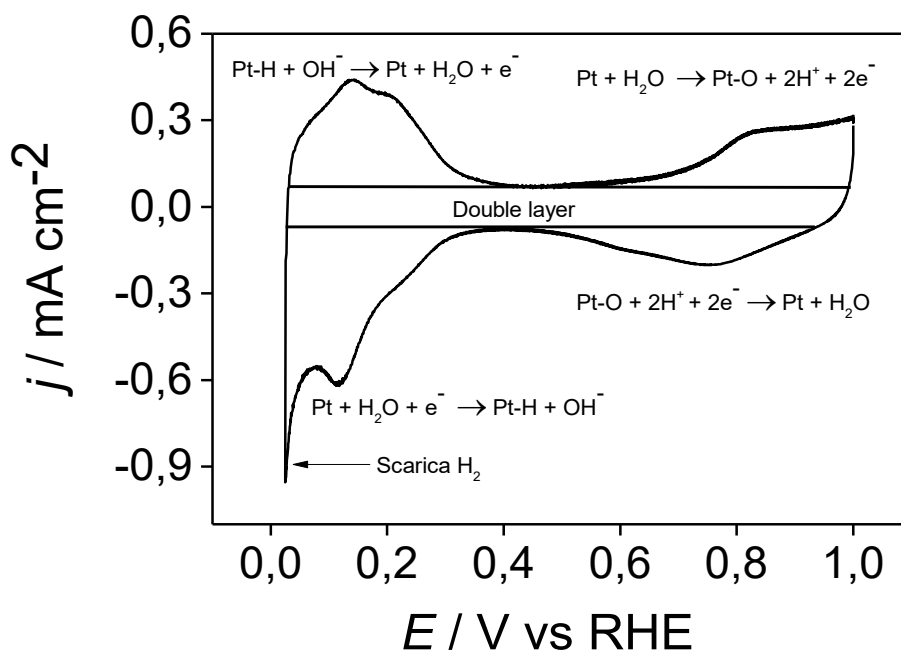


Figura 5.16: Morfologia del CV in atmosfera di Ar dello standard TEC10E50E.

Il CV è articolato in tre regioni principali:

1. Regione dell'idrogeno (bassi potenziali):
 - a. picchi catodici: adsorbimento dell'idrogeno (riduzione a H₂);
 - b. picchi anodici: desorbimento dell'idrogeno.
2. Regione a doppio strato:
 - a. corrente prevalentemente capacitiva con assenza di processi faradici.
3. Regione dell'ossigeno (alti potenziali):
 - a. picchi anodici: formazione di ossidi superficiali di Pt;
 - b. picchi catodici: riduzione degli ossidi.

Nei catalizzatori Pt/C è frequentemente osservata un'asimmetria tra picchi di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno, i quali risultano inferiori rispetto ai primi.

Tale fenomeno può essere attribuito alla risposta elettrochimica di funzionalità superficiali ossigenate sul supporto carbonioso e al cosiddetto effetto spillover dell'idrogeno, ovvero la migrazione di atomi di H adsorbiti dal Pt verso specie reattive presenti sul supporto carbonioso, influenzando positivamente la cinetica della ORR [83].

5.2.1.3.3 Compensazione ohmica

La resistenza ohmica del sistema è stata determinata mediante PEIS.

Poiché tale contributo altera il potenziale effettivamente applicato all'interfaccia elettrodo/elettrolita, è stata implementata una compensazione ohmica compresa tra il 90% e il 99% del valore misurato, evitando condizioni di sovracompensazione che potrebbero generare instabilità o oscillazioni del segnale.

5.2.1.3.4 HUPD ed ECSA

Dopo l'attivazione, è stato effettuato un CV in atmosfera di Ar a potenziali più positivi rispetto a 0 V vs. RHE (potenziale di equilibrio per la reazione di evoluzione dell'idrogeno, HER) al fine di analizzare la regione di Hydrogen Underpotential Deposition (HUPD), corrispondente all'adsorbimento di un monostrato di idrogeno sulla superficie del Pt. In tale intervallo di potenziale non si verifica la formazione di idrogeno molecolare (H₂), ma esclusivamente l'adsorbimento reversibile sulla superficie metallica di ioni H⁺.

Il voltammogramma ciclico ottenuto è stato il seguente:

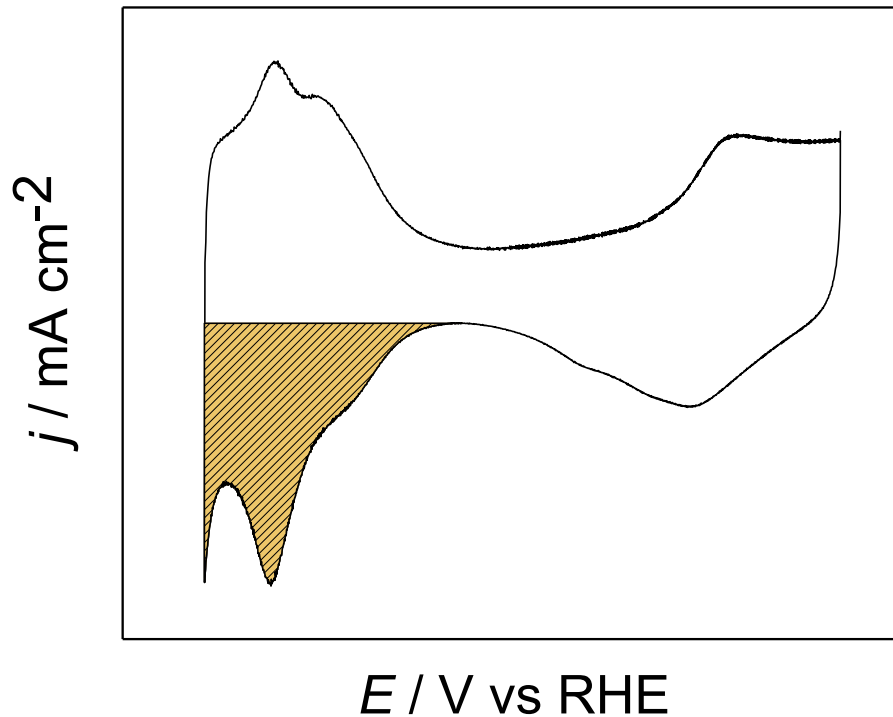


Figura 5.17: CV in atmosfera di Ar dello standard TEC10E50E (in giallo l'area di adsorbimento dell'idrogeno).

Dall'integrazione dell'area di adsorbimento dell'idrogeno, evidenziata in giallo nella figura, si ricava l'ECSA, che rappresenta la porzione reale della superficie di un elettrodo che partecipa effettivamente alle reazioni redox:

$$ECSA = \frac{\frac{A_{Ads} * 10^{-4}}{v * 0,21}}{A_{el} * L_{Pt,el} * 10^{-6}} = \left[\frac{m^2}{g_{Pt}} \right] \quad (5.7)$$

dove:

- A_{ads} è l'area di adsorbimento [$mA \cdot V$];
- v è la velocità di scansione $\left[\frac{V}{s} \right]$;
- 0,21 è la carica necessaria per ossidare il monolayer di idrogeno adsorbito sulla superficie del platino $\left[\frac{mC}{cm^2} \right]$.
- A_{el} è l'area geometrica dell'elettrodo [$0,196 \text{ cm}^2$];
- $L_{Pt,el}$ è il loading di platino depositato sulla superficie dell'elettrodo $\left[\frac{\mu g}{cm^2} \right]$.

5.2.1.3.5 Reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR)

La valutazione dell'attività elettrocatalitica nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno è stata condotta mediante voltammetria a scansione lineare in elettrolita $HClO_4$ 0,1 M saturo di O_2 .

Le misure sono state effettuate scansionando il potenziale nell'intervallo compreso tra -0,01 V e 1,10 V vs. RHE, con una velocità pari a 20 mV/s. La velocità di rotazione dell'elettrodo

è stata fissata a 1600 rpm, secondo la procedura di riferimento proposta da Kocha [82], al fine di garantire condizioni idrodinamiche controllate e riproducibili.

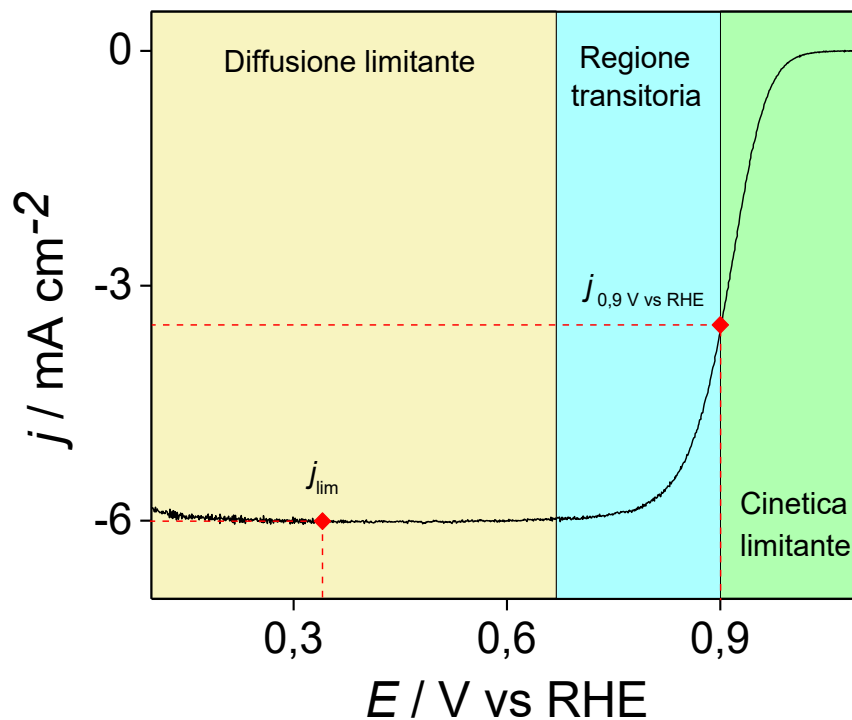


Figura 5.18: Reazione di riduzione dell'ossigeno in RDE del TEC10E50E. In verde la regione cineticamente controllata. In azzurro la regione transitoria. In giallo la regione a controllo diffusivo.

LSV ottenuto in atmosfera di O_2 e riportato in figura presenta tre distinte regioni caratteristiche:

- Regione cineticamente controllata ($E > 0,9 \text{ V vs. RHE}$): la corrente è governata esclusivamente dalla cinetica della reazione elettrodica;
- Regione transitoria ($0,7 < E < 0,9 \text{ V vs. RHE}$): il processo è influenzato congiuntamente dalla cinetica di trasferimento di carica e dal trasporto di massa.
- Regione a controllo diffusivo ($E < 0,7 \text{ V vs. RHE}$): la velocità di reazione è limitata dal trasporto di massa dell'ossigeno verso la superficie dell'elettrodo. In questa regione si osserva un plateau di corrente, corrispondente alla densità di corrente limite (j_{lim}), che rappresenta la massima corrente raggiungibile nelle condizioni operative adottate.

Al fine di isolare il contributo faradico associato alla ORR, è stata registrata una seconda LSV in elettrolita saturo di Ar (Bianco Ar). La corrente così ottenuta, rappresentativa del contributo capacitivo e di eventuali processi non faradici, è stata sottratta punto per punto alla curva in O_2 come dalla seguente figura:

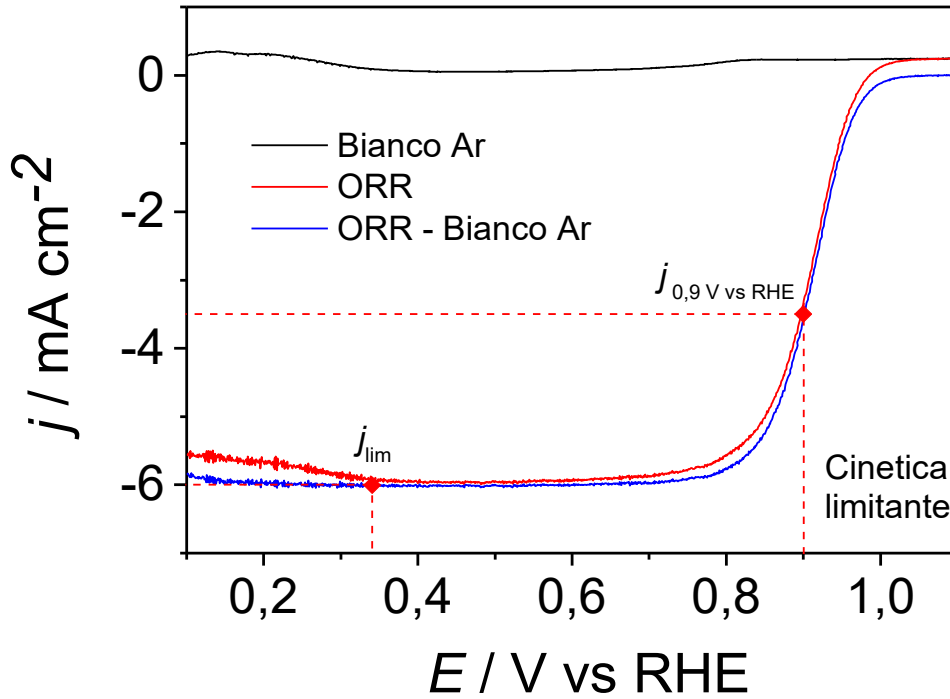


Figura 5.19: LSV in Ar (curva nera), LSV in O₂ (curva rossa) e curva ORR dopo la sottrazione del contributo capacitivo (linea blu) del TEC10E50E.

Le prestazioni elettrocatalitiche sono state valutate a partire dalla curva LSV corretta per la corrente di fondo. I parametri cinetici quali l'attività di massa e l'attività specifica sono stati determinati al potenziale di 0,90 V vs. RHE ($j_{0,9V}$), comunemente adottato come riferimento per il confronto in ambiente acido, e alla densità di corrente limite (j_{lim}).

L'MA esprime l'efficienza di utilizzo del metallo nobile, quantificando la corrente generata per unità di massa di platino ed è definita come la densità di corrente cinetica (j_k) normalizzata rispetto al carico di platino sull'elettrodo ($L_{Pt,el}$):

$$j_k = \frac{j_{lim} * j_{0,9V}}{j_{lim} - j_{0,9V}} = \left[\frac{mA}{cm^2} \right] \quad (5.8)$$

$$MA = \frac{j_k}{L_{Pt,el}} = \left[\frac{mA}{mg} \right] \quad (5.9)$$

dove:

- j_{lim} è la densità di corrente limite $\left[\frac{mA}{cm^2} \right]$
- $j_{0,9V}$ è la densità di corrente al potenziale di 0,90 V vs. RHE
- $L_{Pt,el}$ è il loading di platino depositato sulla superficie dell'elettrodo $\left[\frac{mg}{cm^2} \right]$.

L'attività specifica rappresenta l'attività intrinseca del catalizzatore, normalizzata rispetto all'area superficiale elettrochimicamente attiva e alla massa di catalizzatore:

$$SA = \frac{j_k}{ECSA * L_{Pt,el} * A_{el}} = \left[\frac{mA}{cm^2} \right] \quad (5.10)$$

L'area geometrica dell'elettrodo (A_{el}) è considerata pari a 0,196 cm².

La SA fornisce informazioni sulla efficienza intrinseca dei siti attivi del Pt, indipendentemente dal carico metallico.

5.2.2 Risultati ottenuti

5.2.2.1 Area elettrochimicamente attiva (ECSA)

L'area elettrochimicamente attiva dei catalizzatori sintetizzati è stata determinata mediante l'integrazione della regione HUPD a partire dal voltammogramma ciclico registrato in Ar (Figura 5.20).

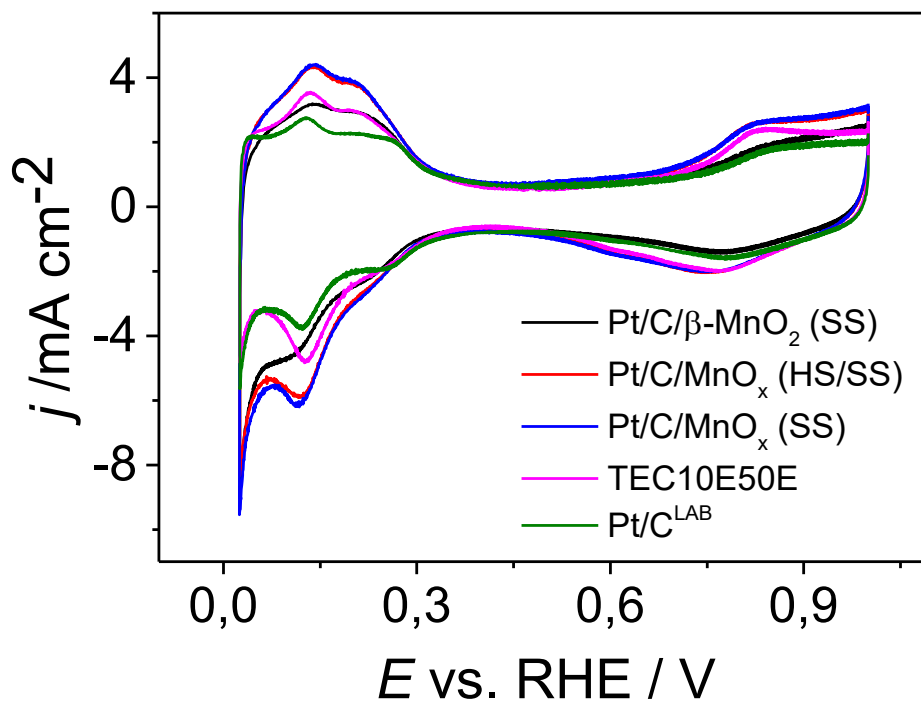


Figura 5.20: CV in atmosfera di Ar dei catalizzatori testati per il calcolo dell'ECSA tramite metodologia RDE.

I valori di ECSA, ricavati dall'area HUPD, sono riportati in Tabella 5.1 (in verde) e rappresentati graficamente in Figura 5.21.

Il calcolo dell'ECSA è stato effettuato assumendo una carica di riferimento pari a 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ per il monostrato di idrogeno adsorbito su platino policristallino e una velocità di scansione di 20 mV/s.

Tabella 5.1: Risultati di ECSA ottenuti (evidenziati in verde).

Campione	Area ads. [mA*V*cm ⁻²]	ECSA [m ² /g _{Pt}]
TEC10E50E	0,014 ± 0,001	94 ± 4
Pt/C ^{LAB}	0,012 ± 0,001	78 ± 9
Pt/C/MnO _x (SS)	0,019 ± 0,001	125 ± 2
Pt/C/β-MnO ₂ (SS)	0,014 ± 0,001	98 ± 6
Pt/C/MnO _x (HS/SS)	0,019 ± 0,001	127 ± 8

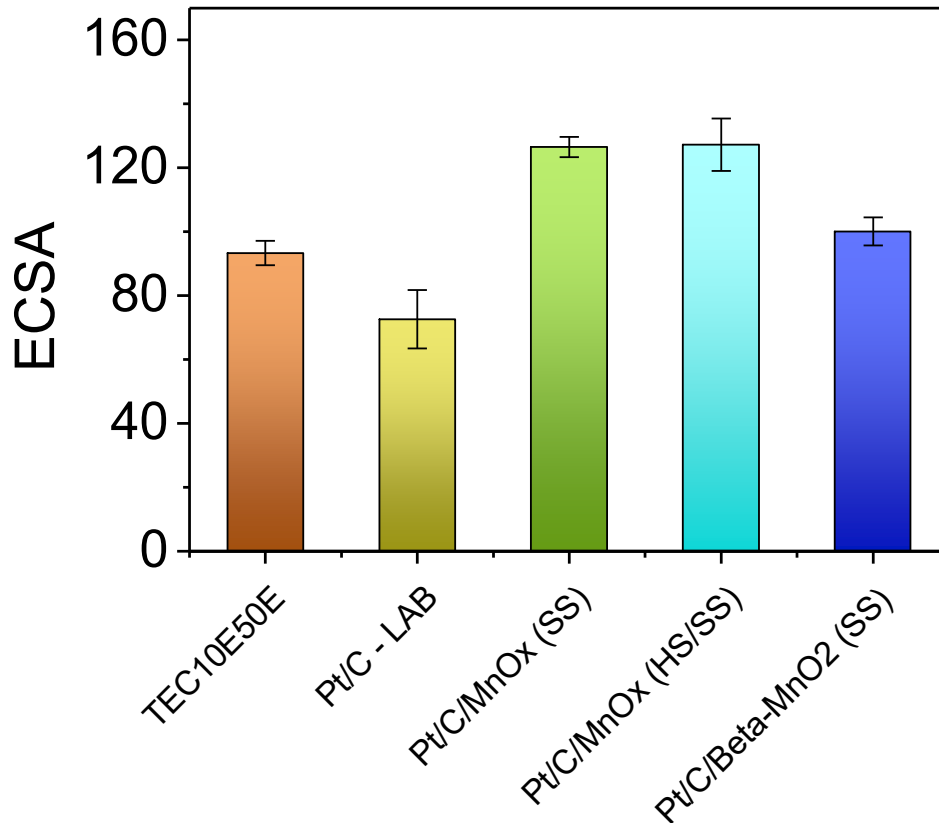


Figura 5.21: Istogramma dei risultati ECSA ottenuti.

I risultati mostrano che tutti i catalizzatori Pt/C/MnO_x presentano un valore di ECSA superiore rispetto al riferimento commerciale TEC10E50E, a parità di carico di Pt per unità di superficie geometrica.

In particolare, l'incremento varia dal +4% del Pt/C/β-MnO₂ (SS) fino a circa +36% del Pt/C/MnO_x (HS/SS) come riportato nella seguente tabella:

Tabella 5.2: Confronto tra i valori di ECSA e la dimensione particellare dei catalizzatori sintetizzati rispetto al TEC10E50E. In verde sono evidenziati i catalizzatori che mostrano un incremento percentuale di ECSA rispetto allo standard, mentre in arancione sono indicati quelli con un valore inferiore.

Campione	ECSA vs. TEC10E50E	Dimensione nanoparticelle [nm]
TEC10E50E	-	~1,6
Pt/C ^{LAB}	-17%	~2,3
Pt/C/MnO _x (SS)	34%	~0,9
Pt/C/β-MnO ₂ (SS)	4%	~1,4
Pt/C/MnO _x (HS/SS)	36%	~1

L'incremento di ECSA nei catalizzatori Pt/C/MnO_x evidenziato in verde, indica un effetto positivo dovuto all'introduzione dell'ossido di manganese nel catalizzatore in termini di disponibilità di siti attivi.

La dimensione media delle nanoparticelle di Pt per il catalizzatore TEC10E50E è stata stimata tramite l'equazione di Debye-Scherrer a partire dal diffrattogramma del TEC10E30E (possiede un wt.% di platino inferiore ma medesime dimensioni particellari):

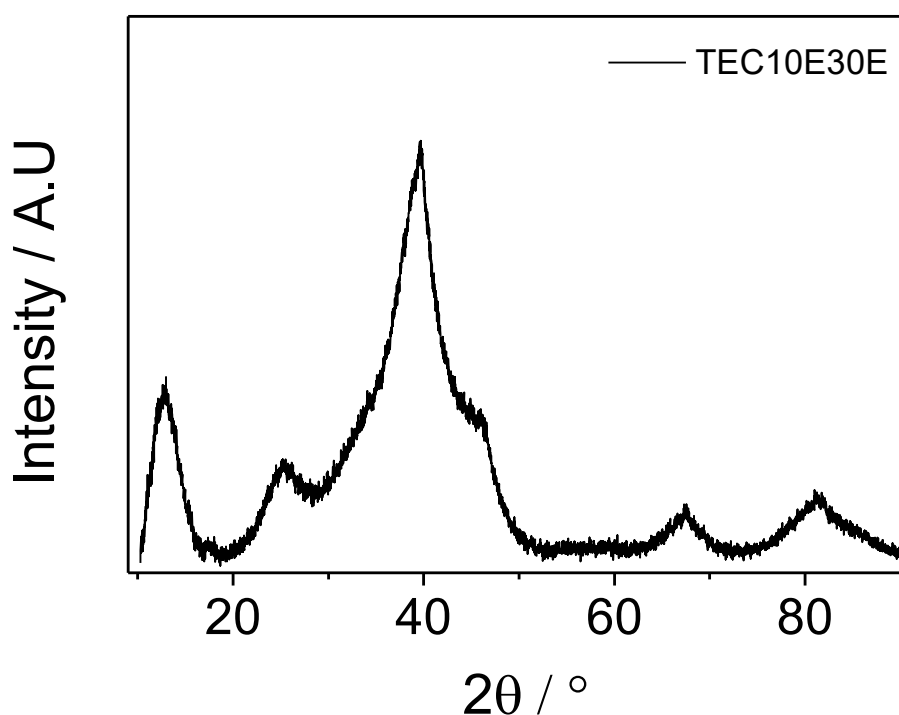


Figura 5.22: Diffrattogramma del TEC10E30E.

Per i catalizzatori sintetizzati, la dimensione è stata determinata tramite l'equazione di Debye-Scherrer applicata ai diffrattogrammi XRD ricavati nel capitolo 4 del presente lavoro.

I valori, riportati nella Tabella 5.2, evidenziano una chiara correlazione inversa tra la dimensione particellare del platino e l'ECSA: i campioni contenenti MnO_x mostrano nanoparticelle di Pt di dimensioni inferiori ($\sim 0,9\text{-}1,4\text{ nm}$) rispetto al campione Pt/C^{LAB} ($\sim 2,3\text{ nm}$) e al TEC10E50E ($\sim 1,6\text{ nm}$) ed al contempo, un aumento dell'area elettrochimicamente attiva. Tale comportamento è coerente con quanto riportato in letteratura da Zana et al. [84].

Questi risultati indicano che l'introduzione dell'ossido di manganese favorisce la formazione di nanoparticelle di Pt più piccole sulla superficie del carbonio, con conseguente aumento dell'ECSA.

5.2.2.2 Attività catalitica verso ORR

L'attività catalitica verso ORR dei catalizzatori sintetizzati è stata determinata a partire dalle seguenti curve LSV corrette per le rispettive correnti di fondo (Figura 5.23).

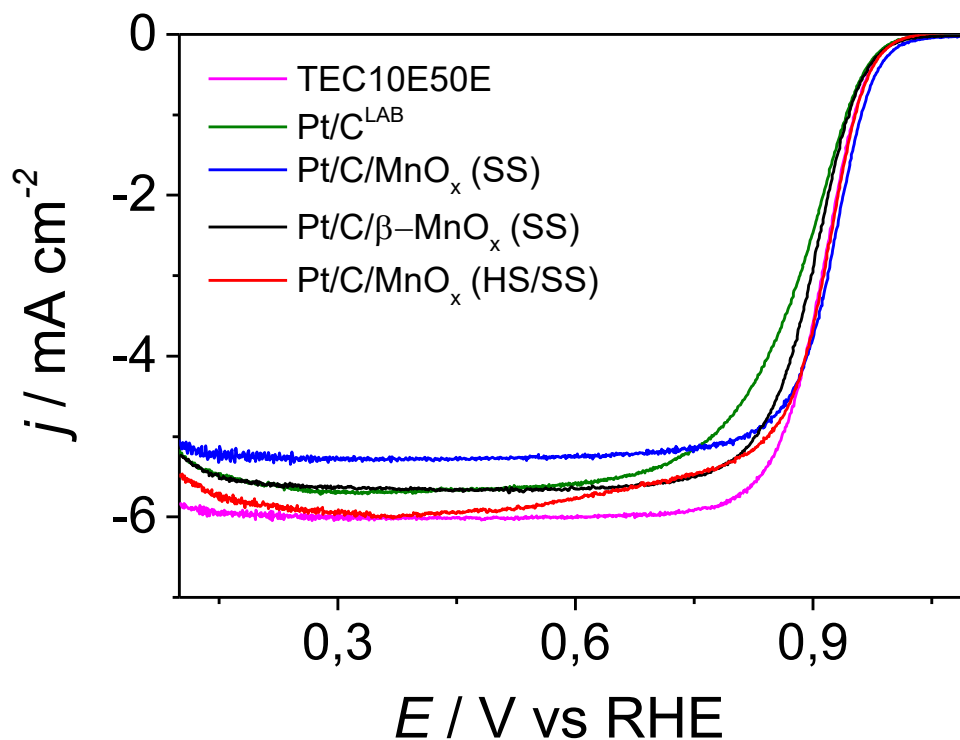


Figura 5.23: LSV corretta per la corrente di fondo dei catalizzatori testati tramite metodologia RDE.

I parametri cinetici quali l'attività di massa e l'attività specifica sono stati determinati a partire dalla densità di corrente a $0,90\text{ V vs. RHE}$ ($j_{0,9V}$) e dalla densità di corrente limite (j_{lim}).

I risultati sono riportati nella Tabella 5.3 e rappresentati graficamente nella Figura 5.24.

Tabella 5.3: Risultati di MA (in arancione) e SA (in azzurro) ottenuti.

Campione	Corrente limite [mA/cm ²]	$j_{0,9v}$ [mA/cm ²]	j cinetica [mA/cm ²]	Attività di massa [mA/mg _{Pt}]	Attività specifica [μA/cm ²]
TEC10E50E	6,06 ± 0,02	3,60 ± 0,13	8,89 ± 0,77	494 ± 37	528 ± 35
Pt/C ^{LAB}	5,81 ± 0,11	2,55 ± 0,14	4,56 ± 0,38	273 ± 21	305 ± 91
Pt/C/MnO _x (SS)	5,77 ± 0,38	3,75 ± 0,10	10,08 ± 0,70	600 ± 39	446 ± 32
Pt/C/β-MnO ₂ (SS)	5,75 ± 0,10	2,99 ± 0,16	6,22 ± 0,57	346 ± 32	345 ± 25
Pt/C/MnO _x (HS/SS)	5,66 ± 0,30	3,47 ± 0,19	8,99 ± 0,67	499 ± 37	392 ± 17

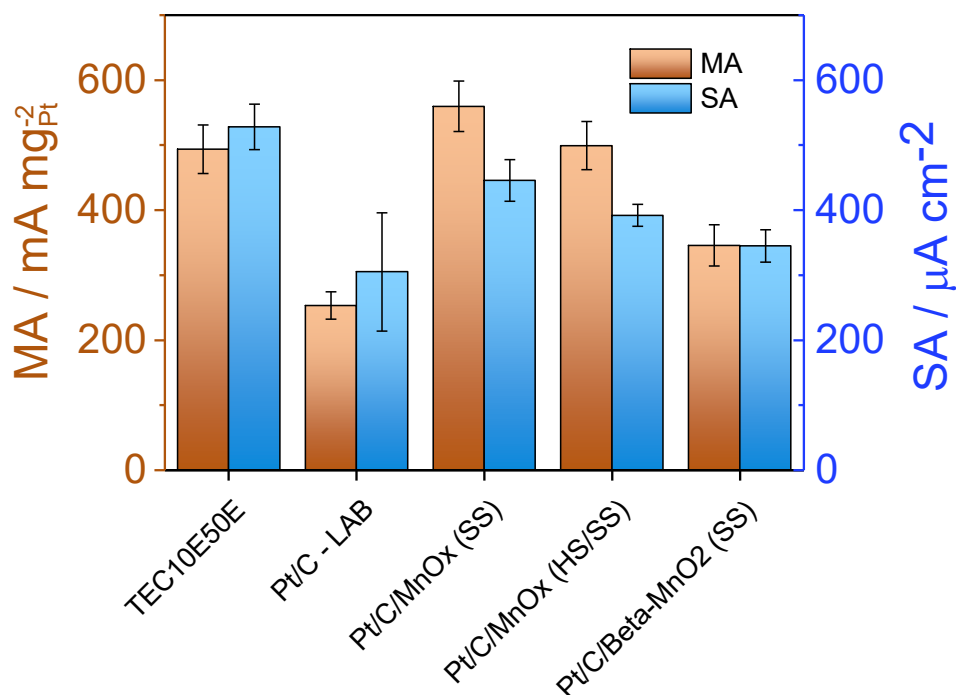


Figura 5.24: Istogramma dei risultati MA (in arancione) e SA (in blu) ottenuti.

L'analisi dei dati, riportata nella tabella 5.4, evidenzia che, in termini di attività di massa, alcuni catalizzatori sintetizzati mostrano prestazioni superiori allo standard commerciale TEC10E50E.

Tabella 5.4: Confronto dei valori di MA, SA e dimensione particellare tra catalizzatori sintetizzati e TEC10E50E. In verde sono evidenziati i catalizzatori che mostrano un incremento percentuale di MA/SA rispetto allo standard, mentre in arancione sono indicati quelli con un valore inferiore.

Campione	Attività di massa vs. TEC10E50E	Attività specifica vs. TEC10E50E	Dimensione nanoparticelle [nm]
TEC10E50E	-	-	~1,6
Pt/C ^{LAB}	- 45%	- 42%	~2,3
Pt/C/MnO _x (SS)	13%	- 16%	~0,9
Pt/C/β-MnO ₂ (SS)	-30%	- 35%	~1,4
Pt/C/MnO _x (HS/SS)	1%	- 26%	~1

In particolare:

- il campione Pt/C/MnO_x (SS) presenta un incremento della MA pari a +13%;
- il campione Pt/C/MnO_x (HS/SS) presenta un incremento della MA pari a +1%.

L'attività di massa, come già descritto, è associata all'efficienza del metallo nobile, espresso come corrente generata per unità di massa di platino. La riduzione delle nanoparticelle di catalizzatore è il modo più semplice per aumentare l'MA. Questo è un fattore cruciale nella commercializzazione, dove la massa di metallo nobile nel catalizzatore ne determina il costo.

I valori di MA ottenuti sono coerenti con l'aumento dell'ECSA osservato nei campioni contenenti MnO_x, attribuibile alla minore dimensione delle nanoparticelle di Pt.

Al contrario, l'attività specifica risulta inferiore rispetto allo standard per tutti i catalizzatori sintetizzati. Tale comportamento è riconducibile al cosiddetto effetto granulometrico: la riduzione della dimensione delle particelle aumenta la superficie specifica (e quindi la MA), ma può ridurre l'attività intrinseca dei siti superficiali, con conseguente diminuzione della SA, come riportato dalle rilevazioni sperimentali di Zana et al. [84].

Nello specifico:

- il catalizzatore Pt/C^{LAB} presenta valori inferiori sia di MA sia di SA rispetto allo standard, evidenziando proprietà elettrochimiche intrinseche insufficienti;
- i catalizzatori Pt/C/MnO_x (SS) e Pt/C/MnO_x (HS/SS), entrambi con nanoparticelle di dimensione inferiori allo standard, seguono anch'essi l'andamento descritto in letteratura: incremento della MA e riduzione della SA;
- il catalizzatore Pt/C/β-MnO₂ (SS), pur presentando una dimensione particellare di circa 1,4 nm, mostra parametri cinetici inferiori rispetto agli altri sistemi MnO_x. Tale comportamento può essere attribuito alla diversa metodologia di sintesi: mentre negli altri campioni gli ossidi di manganese sono stati generati in situ a partire dai precursori Mn(acac)₃, MnSO₄, KMnO₄, in questo caso il β-MnO₂ è stato introdotto direttamente nel reattore. Questa differenza può aver influenzato l'interazione metallo-supporto e la dispersione del Pt, penalizzando le prestazioni elettrochimiche.

5.2.2.3 Influenza della pulizia nell'attività catalitica verso ORR

La tecnica RDE è estremamente sensibile alle condizioni sperimentali, in particolare alla pulizia dell'elettrodo e alla modalità di asciugatura del deposito catalitico e richiede standard di pulizia significativamente più stringenti rispetto a test in configurazione GDL [81].

Una delle motivazioni è da ricondurre ai bassi carichi di catalizzatore, dove l'effetto dei contaminanti risulta amplificato, poiché la copertura critica dei siti attivi viene raggiunta più rapidamente.

Ciò è dimostrato confrontando due misure ORR eseguite sullo stesso catalizzatore essiccato con metodologie differenti: sottovuoto e rotante.

Le misure ORR e i relativi parametri cinetici sono riportati rispettivamente nella Figura 5.25 e nella Tabella 5.5.

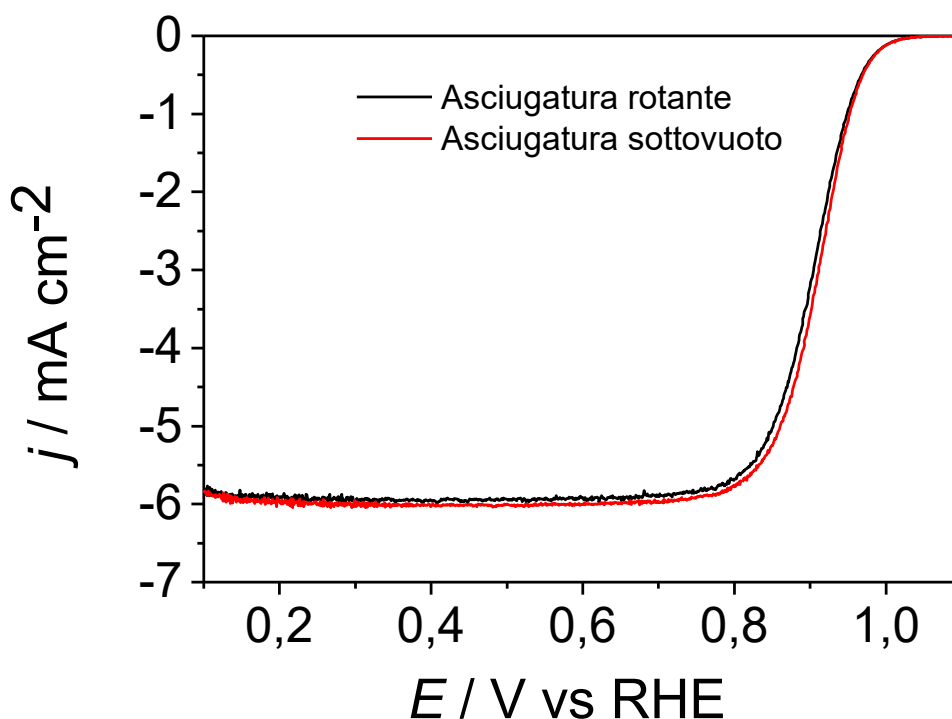


Figura 5.25: Confronto delle misure ORR del TEC10E50E con essiccazione dell'inchiostro catalitico sottovuoto (curva rossa) e con metodo rotante (curva nera).

Tabella 5.5: Confronto dei valori di MA tra catalizzatori TEC10E50E essiccati sottovuoto e con metodo rotante. In arancione è evidenziato il decremento percentuale di MA rispetto allo standard quando l'inchiostro è essiccato tramite asciugatura rotante.

TEC10E50E	Attività di massa [mA/mgPt]	Attività di massa vs. TEC10E50E
Asciugatura sottovuoto	494	-
Asciugatura rotante	387	-22%

I risultati in Tabella 5.5 confermano che l'essiccazione rotante ha comportato una riduzione della MA del 22% rispetto all'essiccazione sottovuoto, a parità di campione. Tale differenza si riflette in una traslazione della curva densità di corrente vs. potenziale, indicativa di una perdita di attività.

L'adozione dell'essiccazione sottovuoto ha quindi permesso di minimizzare l'esposizione a contaminanti atmosferici e di garantire risultati più affidabili e riproducibili. Resta comunque possibile che, in ambienti rigorosamente controllati, anche l'essiccazione rotante possa rappresentare una procedura sperimentalmente valida.

5.2.3 Considerazioni finali

Il presente capitolo ha avuto l'obiettivo di valutare l'attività elettrocatalitica dei catalizzatori Pt/C/MnO_x sintetizzati, confrontandone le prestazioni con il riferimento commerciale TEC10E50E.

A tal fine sono stati determinati i principali parametri elettrochimici quali l'area elettrochimicamente attiva, l'attività di massa e l'attività specifica.

L'intera procedura di caratterizzazione è stata condotta adottando rigorosi protocolli di pulizia della cella, dell'elettrodo e del deposito catalitico, al fine di minimizzare la presenza di contaminanti superficiali. È stato infatti dimostrato sperimentalmente che la modalità di essiccazione dell'inchiostro catalitico incide in maniera significativa sui risultati.

In particolare, l'essiccazione rotante ha comportato una esposizione ai contaminanti atmosferici, causando una riduzione della MA del 22% rispetto all'essiccazione sottovuoto, a parità di campione, evidenziando l'elevata sensibilità della tecnica RDE alle condizioni operative.

Dal punto di vista dei parametri cinetici, si possono trarre le seguenti considerazioni:

- ECSA: tutti i catalizzatori Pt/C/MnO_x hanno mostrato un incremento dell'area elettrochimicamente attiva rispetto allo standard TEC10E50E, con aumenti compresi tra il +4% per il Pt/C/β-MnO₂ (SS) e il +36% per il Pt/C/MnO_x (HS/SS). Tale incremento è correlato alla riduzione della dimensione media delle nanoparticelle di Pt nei campioni contenenti MnO_x, in accordo con la relazione inversa tra diametro particellare ed area superficiale attiva.
- MA: l'attività di massa è risultata superiore allo standard per alcuni catalizzatori MnO_x, con incrementi fino a +13% per il campione Pt/C/MnO_x (SS). Questo comportamento è coerente con le dimensioni inferiori di Pt rispetto al TEC10E50E, che consentono un aumento dell'area superficiale ECSA ed un utilizzo più efficiente del metallo nobile.
- SA: l'attività specifica è risultata invece inferiore rispetto allo standard per tutti i catalizzatori sintetizzati. Tale andamento è attribuibile al cosiddetto effetto granulometrico, per cui la diminuzione della dimensione delle nanoparticelle, pur incrementando la superficie attiva (e quindi la MA), può comportare una riduzione dell'attività intrinseca dei siti superficiali, come riportato in letteratura da Zana et al. [84].
- Il catalizzatore Pt/C/β-MnO₂ (SS), pur presentando dimensioni particellari comparabili allo standard, ha mostrato valori di MA e SA inferiori rispetto agli altri sistemi MnO_x. Tale comportamento è riconducibile alla differente metodologia di sintesi, che non prevede la formazione in situ dell'ossido di manganese ma l'introduzione diretta del β-MnO₂ nel reattore, con possibile impatto negativo sull'interazione metallo-supporto e sulla dispersione del Pt.
- Il catalizzatore Pt/C^{LAB} ha presentato valori inferiori sia di MA sia di SA rispetto allo standard, evidenziando proprietà elettrochimiche intrinseche insufficienti.

Alla luce dei risultati ottenuti, il catalizzatore Pt/C/MnO_x (SS) è stato identificato come il candidato più promettente, in quanto combina il più elevato incremento di ECSA con l'aumento maggiore dell'attività di massa rispetto allo standard commerciale.

Pertanto, tale materiale è stato selezionato per le successive prove di degradazione accelerata in configurazione GDE, al fine di valutarne non solo l'attività catalitica iniziale ma anche la stabilità elettrochimica in condizioni operative più rappresentative di una PEMFC.

5.3 *Gas Diffusion Electrode – GDE*

5.3.1 Procedura sperimentale

Il catalizzatore Pt/C/MnO_x (SS), selezionato mediante metodologia RDE, di seguito indicato come Pt/C/MnO_x, è stato sottoposto a test di degradazione accelerata (ADT) in configurazione di cella GDE al fine di valutarne non solo l'attività catalitica ma anche la stabilità elettrochimica in condizioni operative più rappresentative di una PEMFC.

I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti con lo standard commerciale TEC10E30E. Il film catalitico, prodotto a partire dal TEC10E30E secondo la metodologia di Parnigotto et al., presenta una densità superficiale di platino di 222 μg/cm², determinata mediante spettroscopia ICP (Inductively Coupled Plasma).

5.3.2 Materiali e reagenti utilizzati

- Milli-Q (Acqua ultrapura, resistività: 18.2 MΩ cm, “Purelab Flex 4”)
- Metilisobutilchetone (99 wt. %, Thermo Scientific)
- Acido Perclorico (HClO₄, 69 ≤ x ≤ 72 wt. %, Honeywell)
- Soluzione di Nafion™ (D521, 5 wt. %, Ion Power)
- Carbon Paper con MPL (Freudenberg H23C8)
- Carbon paper (Toray TP-120-T20)
- Membrana di Nafion™ (Nafion NR211, Chemours™)
- Film catalitico Pt/C (222 μg/cm² Pt, TEC10E30E, Tanaka Kikinzoku Kogyo)
- Catalizzatori sintetizzati: Pt/C/MnO_x (SS)

5.3.3 Setup di cella GDE

In questo capitolo vengono descritte le procedure sperimentali adottate per l'assemblaggio della cella GDE destinata ai test di degradazione accelerata.

La metodologia, raccomandata da Parnigotto et al. per l'assemblaggio di una MEA completa, è stata adattata allo studio selettivo della semicella catodica per l'analisi dell'ORR.



Figura 5.26: Configurazione della cella GDE [85].

Partendo dal basso, l'assemblaggio riportato nella Figura 5.26 comprende:

- due carbon paper che fungono da strato di diffusione di gas (GDL);
- un GDL dotato di strato microporoso (MPL);
- il layer catalitico (CL);
- una membrana in NafionTM.

Il diametro dei componenti circolari (GDL, GDL/MPL e membrana) è pari a 3 cm, mentre il disco del catalyst layer ha diametro di 3 mm (area geometrica 0,0706 cm²).

Un cilindro in PTFE, dotato di un foro centrale delle medesime dimensioni del CL, garantisce il contatto tra il catalizzatore e l'elettrolita. Il cilindro è sigillato alla capsula in acciaio mediante fascetta metallica, alla quale è connesso l'elettrodo di lavoro.

Il setup sperimentale è mostrato nella seguente figura:

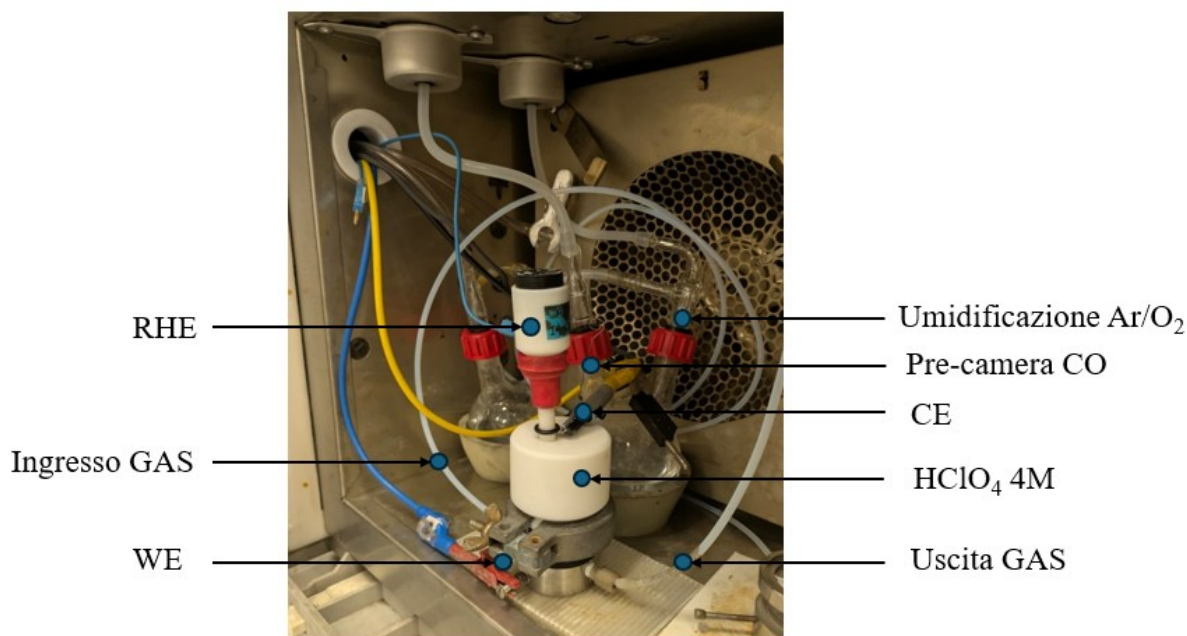


Figura 5.27: Setup sperimentale proposto da Parnigotto et al.

Il gas è stato fornito al GDE tramite tubazioni in plastica collegate alla parte inferiore del sistema. La portata di gas è stata controllata mediante flussimetro Matheson PMR1-011426.

In ingresso, Ar e O₂ sono stati gestiti separatamente tramite un raccordo a T in vetro con valvole dedicate.

Questi gas sono stati preventivamente saturati in acqua Milli-Q tramite gorgogliamento (Figura 5.27), al fine di evitare la disidratazione della membrana in Nafion™, condizione che comprometterebbe la conduzione protonica [86].

Al contrario, il monossido di carbonio utilizzato per le misurazioni di stripping non è stato pre-saturato, poiché tale procedura altera la precisione della misura [85].

In uscita, i gas sono stati convogliati in un gorgogliatore contenente acqua per il monitoraggio visivo della portata.

La configurazione elettrochimica del GDE ha utilizzato:

- l'intero supporto in acciaio come elettrodo di lavoro;
- un riferimento commerciale Gaskatel® “Hydrogen Reference Electrode HydroFlex” come RHE;
- un controelettrodo in platino;
- una soluzione di HClO₄ 4M come elettrolita.

La scelta dell'elevata molarità dell'elettrolita è stata finalizzata alla riduzione della resistenza ohmica del sistema [86].

Il WE, RE e CE sono stati collegati a un potenziostato Parstat 3000 A-DX.

5.3.3.1 Preparazione dello strato catalitico

Lo strato catalitico è stato preparato tramite la deposizione di uno slurry su un foglio di PTFE mediante TQC Sheen® Automatic Film Applicator.

La preparazione dello slurry ha seguito la seguente procedura proposta da Parnigotto et. al.

In una Microprovetta Eppendorf® Safe-Lock da 1,5 ml sono stati aggiunti acqua Milli-Q (W), soluzione 5 wt. % Nafion™ (I) e metilisobutilchetone (S) nelle seguenti quantità:

- 41,1 mg di Pt/C/MnO_x;
- 0,07 ml di acqua Milli-Q (W);
- 0,49 ml di soluzione Nafion™ 5 wt.% (I);
- 0,14 ml di metilisobutilchetone (S);

con rapporto I/W=0,85 e un rapporto S/W=1,3.

Dopo ogni aggiunta la sospensione è stata omogeneizzata mediante Disruptor (SI-D238) a 1000 rpm per 5 min. Successivamente sono stati aggiunti 350 mg di sfere di zirconia per migliorare l'omogeneità della slurry e il sistema è stato agitato per 90 minuti a 1850 rpm.

Le sfere sono state separate tramite centrifugazione Hermle Z206A per 4 minuti a 1000 rpm.

Lo slurry è stato depositato con micropipetta (Microman E M100 Gilson) su un foglio di PTFE, posizionato sull'applicatore di film TQC Sheen “Automatic Film Applicator Standard”, e steso tramite TQC Sheen “Adjustable Micrometer Applicators” con applicatore micrometrico impostato a 100 µm.

L'altezza dell'applicatore è stata decisa in modo tale da ottenere un deposito di circa 200 µg/cm² di platino come quello prodotto da Parnigotto et al.

Il risultato della stesura è mostrato nella seguente figura:



Figura 5.28: Stesura del film catalitico Pt/C/MnO_x su PTFE mediante TQC Sheen “Adjustable Micrometer Applicators”.

La verifica sperimentale, effettuata mediante pesata differenziale (prima e dopo la rimozione del CL depositato su PTFE) di un disco da 6 mm, ha evidenziato una densità reale di platino di circa 106 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Tabella 5.6: Densità superficiale di platino nel deposito catalitico.

Pt/C/MnO _x	
Con catalizzatore [mg]	Senza catalizzatore [mg]
7,1	7
Massa catalitica [μg]	
	100
Pt wt. %	29,9
Diametro disco [mm]	6
Area disco [cm ²]	0,28
[$\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$]	106

Poiché la risposta elettrochimica non è necessariamente proporzionale alla massa di platino il confronto tra grafici non è praticabile. La comparazione con il TEC10E30E (222 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) è stata quindi condotta in termini di parametro retain, ossia rapporto tra il valore del parametro elettrochimico prima e dopo ADT.

5.3.3.2 Preparazione del sistema GDL / MPL / CL / Membrana

Il sistema GDL/MPL/CL/Membrana della Figura 5.26 è stato assemblato come segue:

1. posizionamento della membrana di NafionTM su piastra in acciaio rivestita in PTFE;
2. inserimento di un foglio di PTFE forato (3 mm) centrato sulla membrana;
3. inserimento di un disco di 3 mm ricavato dal film catalitico con lato attivo rivolto verso la membrana (Figura 5.29);
4. chiusura del sistema con una seconda piastra in acciaio ricoperta di PTFE.

Il foglio di PTFE forato ha la funzione di distribuire uniformemente la forza applicata durante la pressatura, prevenendo deformazioni localizzate.

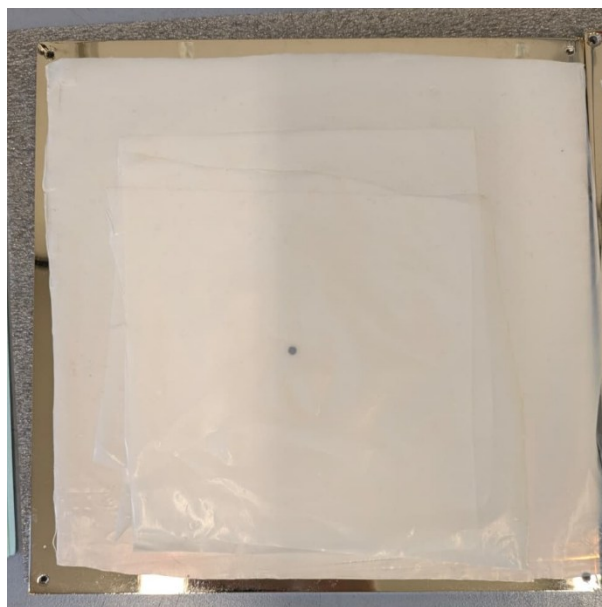


Figura 5.29: Sistema Membrana/CL su foglio di PTFE

Il sistema Membrana/CL (Figura 5.29) è stato inserito in una termopressa idraulica (Fontijne Press) con lo scopo di trasferire lo strato catalitico dal PTFE alla membrana secondo la seguente procedura:

1. la temperatura delle piastre riscaldanti è stata impostata a 130 °C;
2. il basamento della pressa è stato sollevato fino a portare la piastra superiore del sistema membrana /CL in prossimità della lastra superiore della macchina;
3. una volta raggiunta la temperatura impostata, il sistema è stato mantenuto in condizioni isoterme per dieci minuti;
4. è stata applicata una pressione di 20 KN per 3 minuti.

Al termine del processo, la pressione è stata rilasciata e il riscaldamento è stato disattivato. Una volta riportato il sistema a temperatura ambiente, le piastre sono state aperte e il primo foglio di PTFE è stato rimosso, rendendo visibile il retro in PTFE del disco catalitico da 3 mm.

Mediante bisturi, lo strato di PTFE residuo è stato sollevato con cautela dal CL, evitando il distacco del materiale catalitico. Successivamente, è stato rimosso anche il foglio di PTFE forato, mettendo in evidenza lo strato catalitico trasferito sulla membrana (Figura 5.30).

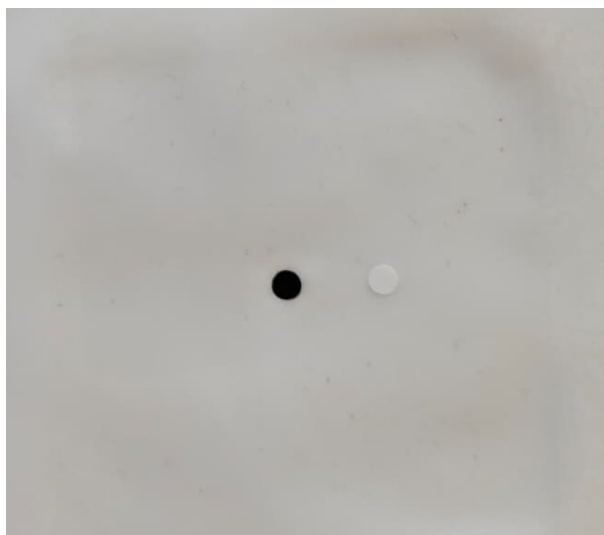


Figura 5.30: Trasferimento dello strato catalitico TEC10E30E sulla membrana e disco di PTFE del disco catalitico rimosso.

La qualità del trasferimento del catalyst layer sulla membrana rappresenta un parametro critico: un trasferimento incompleto comporta la perdita di materiale attivo come mostrato in Figura 5.31, compromettendo la caratterizzazione elettrochimica.



Figura 5.31: Trasferimento incompleto del materiale catalitico Pt/C/MnO_x sulla membrana.

Nel caso del catalizzatore Pt/C/MnO_x (Figura 5.31), la qualità del trasferimento è risultata inferiore rispetto allo standard TEC10E30E (Figura 5.30). Sono stati testati diversi parametri operativi al fine di migliorarne l'adesione:

- incremento della temperatura a 135 °C e 140 °C;
- aumento del tempo di pressatura da 3 a 4 minuti;
- incremento della forza applicata da 20 a 22 KN.

Nessuna di queste modifiche ha portato a miglioramenti significativi.

Tale comportamento potrebbe essere attribuito alla presenza degli ossidi di manganese, responsabili di una minore adesione del materiale alla membrana; pertanto, sarebbe

necessario ottimizzare ulteriormente la formulazione dello slurry (rapporto solvente/ionomero/catalizzatore, viscosità, distribuzione granulometrica) al fine di ottenere un trasferimento completo ed omogeneo. Tale approfondimento è stato demandato a futuri sviluppi sperimentali.

A causa del trasferimento incompleto del Pt/C/MnO_x, il confronto con il TEC10E30E può, ancora una volta, essere effettuato esclusivamente in termini “retain” dei parametri elettrochimici tra condizioni pre e post ADT.

Successivamente, il sistema Membrana/CL è stato separato dal supporto in PTFE e posizionato su un disco di carbon paper Freudenberg (diametro 3 cm), con il lato catalitico rivolto verso lo strato MPL. È stato osservato che il posizionamento diretto del Freudenberg su PTFE provocava il distacco dello strato GDL, che aderisce irreversibilmente al PTFE compromettendo l'integrità del sistema. Per questo motivo il tutto è stato collocato su carta filtro (Figura 5.32).

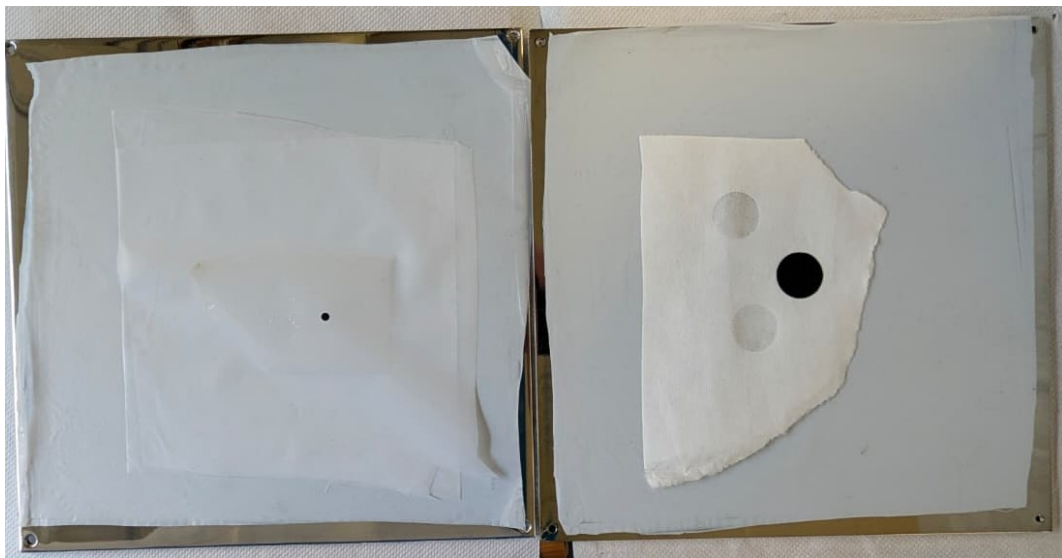
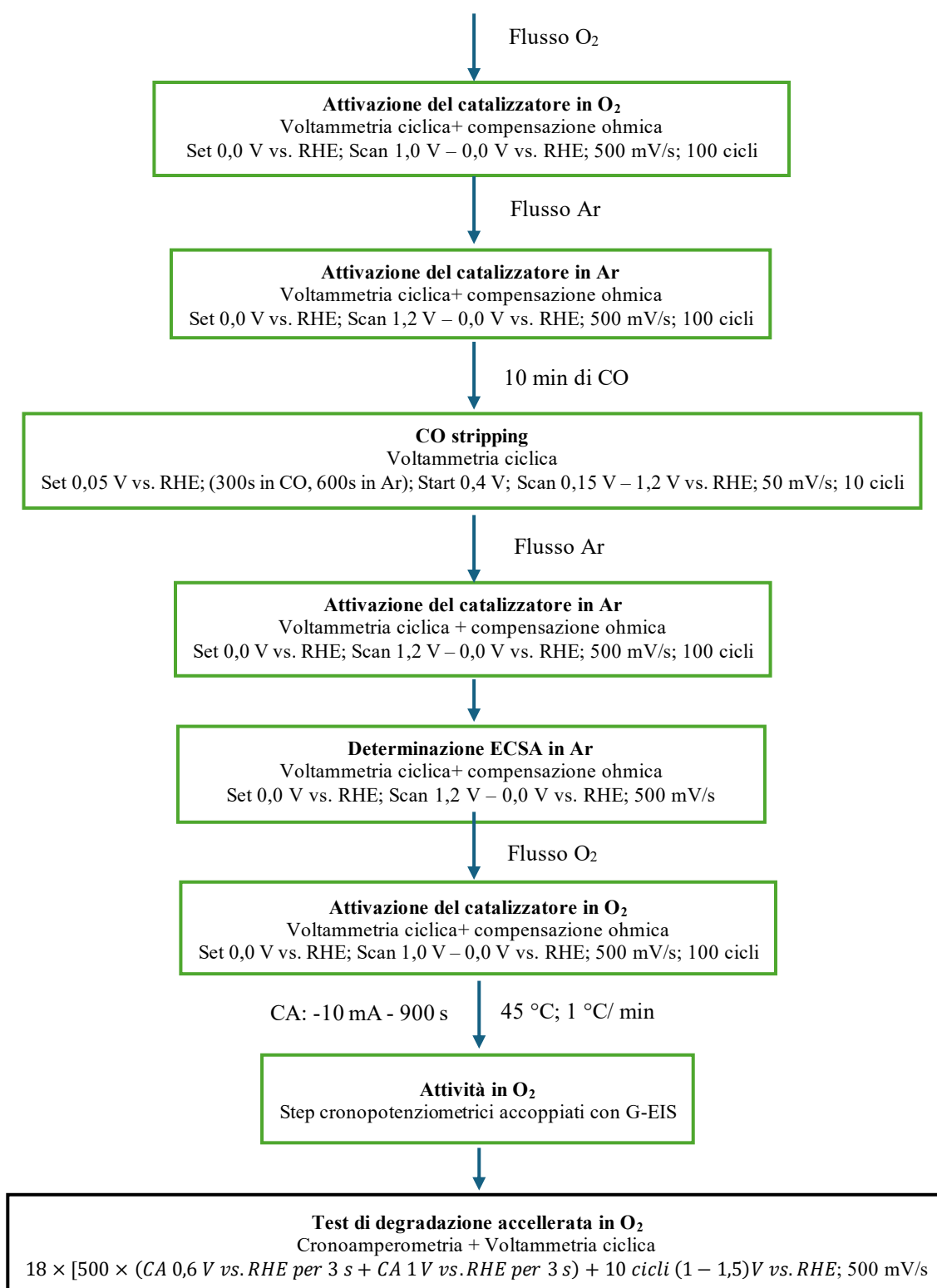


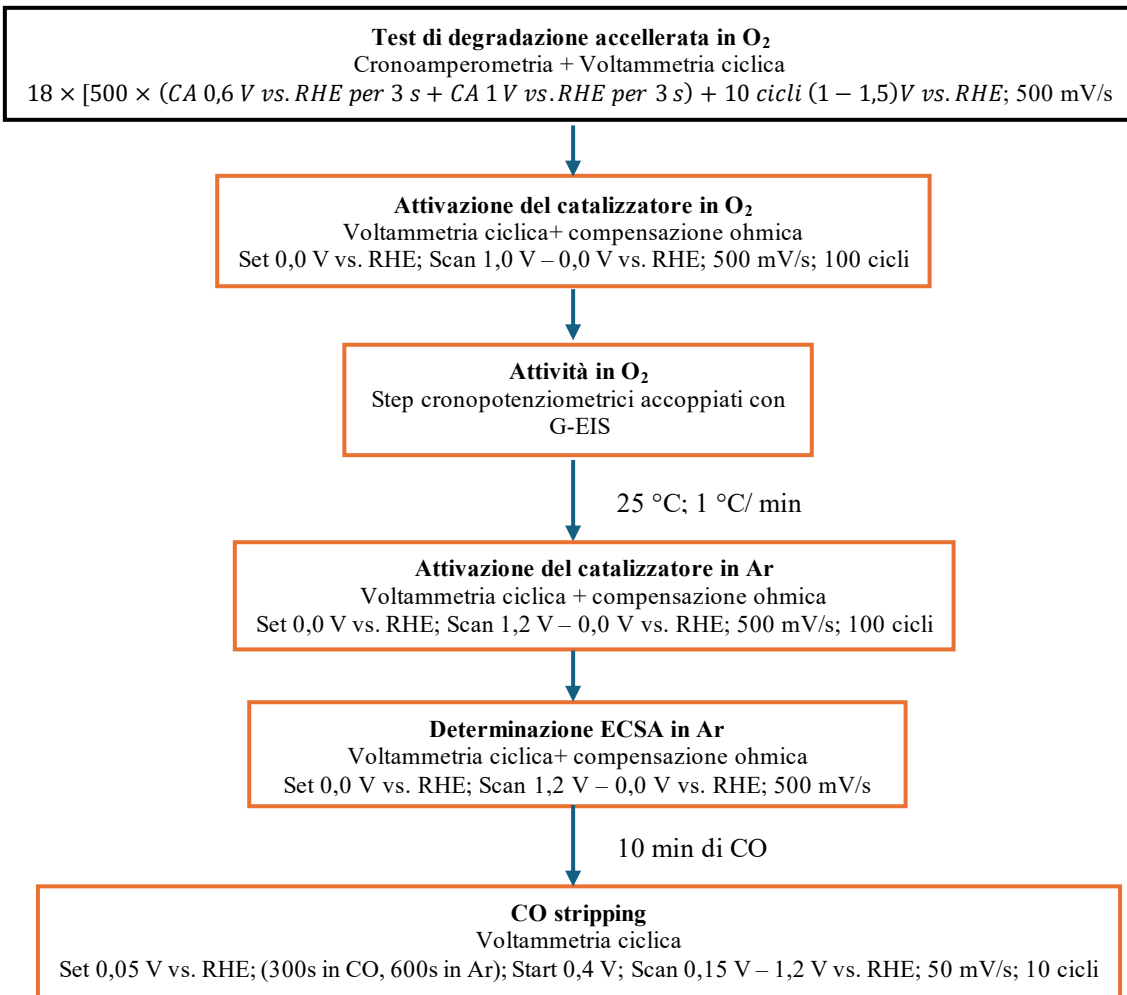
Figura 5.32: A sinistra il sistema Membrana/CL; a destra il carbon paper Freudenberg su carta filtro.

Il sistema è stato coperto superiormente con un ulteriore foglio di PTFE e la piastra in acciaio; quindi, è stato pressato a temperatura ambiente applicando 20 KN per 3 minuti. Il sistema GDL/MPL/CL/Membrana così ottenuto è stato rifilato rimuovendo la membrana in eccesso e successivamente è stato montato sul supporto in acciaio del GDE per la caratterizzazione elettrochimica.

5.3.3.3 Procedura di caratterizzazione elettrochimica in GDE

Le prestazioni elettrochimiche sono state valutate secondo una procedura adattata da K. Ehelebe et al. [75] articolata in tre fasi: inizio vita (Beginning of Life, BOL), test di degradazione accelerata (Accelerated Degradation Test, ADT) e fine vita (End of Life, EOL).





Beginning of Life (BOL):

1. Attivazione elettrochimica in O₂: sono stati eseguiti 100 cicli di voltammetria ciclica tra 1,0 e 0,0 V vs. RHE a 500 mV/s, fino alla sovrapposizione degli ultimi voltammogrammi. Il flusso di O₂ è stato mantenuto a 150 sccm. Questa fase incrementa la rugosità superficiale e il numero di siti attivi di Pt. Inoltre, in atmosfera satura di ossigeno, la membrana in Nafion™ favorisce il trasporto protonico e la formazione di acqua, migliorando l'idratazione del catalyst layer e la formazione della triple phase boundary (TPB) [22]. La procedura è stata compensata con iR.
2. Attivazione elettrochimica in Ar: sono stati effettuati 100 cicli di voltammetria ciclica tra 1,2 V e 0,0 V vs. RHE a 500 mV/s, fino alla sovrapposizione degli ultimi voltammogrammi registrati. Il flusso è stato regolato mediante flussimetro a 150 sccm. La procedura è stata compensata con iR.
3. Stripping di CO: prima di qualsiasi misurazione elettrochimica, il CO è stato introdotto nel GDE per 10 minuti ad una portata tale da osservare un gorgogliamento evidente nel gorgogliatore in uscita. Il protocollo ha previsto: una cronoamperometria a 0,05 V vs. RHE per 900 s (300 s in CO + 600 s in Ar) seguita da 10 voltammogrammi ciclici. La CA impedisce il riassorbimento del CO rilasciato durante il processo di strippaggio iniziale. Al termine della fase di CA, è stato avviato lo stripping della CO a partire da 0,4 V vs. RHE, con una scansione tra 0,15 e 1,2 V vs. RHE a una velocità di 50 mV/s. Il metodo consente la determinazione

dell'area elettrochimicamente attiva (ECSA) tramite integrazione del picco di ossidazione della CO adsorbita.

4. Attivazione elettrochimica in Ar: la procedura precedente è stata ripetuta per garantire l'assenza di CO residua.
5. Determinazione ECSA in Ar: ulteriore metodo di misura dell'ECSA. Durante la procedura sono state eseguite 11 scansioni CV in un flusso di Ar umidificato, con differenti limiti inferiori di potenziale:
 - da 1,2 V a 0,00 V - 0,004 vs. RHE;
 - da 0,6 V a 0,05 - 0,00 V vs. RHE.

Tutte le scansioni sono state eseguite a una velocità di scansione di 500 mV/s con compensazione ohmica attiva.

Gli ECSA dei campioni sono stati calcolati da CV acquisiti nello stesso intervallo di potenziale. Poiché l'ECSA ottenuta in Ar risulta sistematicamente inferiore rispetto a quella da CO stripping, quest'ultima è stata considerata il metodo di riferimento [87].

6. Attivazione elettrochimica in O₂: la procedura iniziale è stata ripetuta per stabilizzare il sistema prima della misura di attività.
7. Cronopotenziometria: il sistema è stato riscaldato fino a 45 °C con una rampa di 1 °C/ min, mantenendo una corrente di -10 mA in atmosfera di O₂, al fine di preservare l'idratazione del catalyst layer.
8. Attività in O₂ (step cronopotenziometrici + G-EIS): ogni step ha previsto un minuto di cronopotenziometria seguito da G-EIS. Le correnti applicate sono state differenti tra i catalizzatori a causa della diversa quantità di Pt presente in ciascun campione. Sono state applicate:
 - TEC10E30E: -25, -20, -15, -10, -5, -2,5, -1, -0,5, -0,1, -0,05, -0,01, -0,005, -0,001 mA;
 - Pt/C/MnO_x: -17, -15, -10, -7,5, -5, -4, -3, -2, -1, -0,5, -0,1, -0,05, -0,01, -0,005, -0,001 mA.

Se il potenziale fosse sceso sotto circa 0,2 V vs. RHE, la misura sarebbe stata interrotta per evitare la scarica di idrogeno. Gli spettri di impedenza sono stati registrati nell'intervallo di frequenza da 100 KHz a 0,1 Hz, utilizzando 30 punti per decade su scala logaritmica ed una ampiezza rms calcolata sul 10% della corrente applicata.

$$\text{ampiezza rms} = \frac{0,1 \cdot i}{\sqrt{2}} = [\text{mA}] \quad (5.11)$$

La resistenza ohmica estratta dagli spettri EIS è stata utilizzata per la correzione ohmica del potenziale.

Accelerated Degradation Test (ADT):

Il protocollo utilizzato è stato proposto da Parnigotto et al. Esso combina 500 cicli di potenziale ad onda quadra load-cycling, tra 0,6 V vs. RHE e 1,0 V vs. RHE con un tempo di mantenimento di 3 s a ciascuna tensione, seguiti da 10 cicli di potenziale del protocollo di avvio/spengimento, nei quali la tensione dell'elettrodo varia tra 1,0 V vs. RHE e 1,5 V

vs. RHE a 500 mV/s. Le 500 CA più le 10 CV sono state ripetute complessivamente 18 volte per un totale di 9180 cicli.

Le tensioni a 0,6 V vs. RHE e a 1,0 V vs. RHE del primo ciclo sono tipiche rispettivamente del potenziale di cella a pieno carico e del circuito aperto del Pt (tensione di cella in condizioni di inattività). I cicli successivi tra 1,0 V vs. RHE e 1,5 V vs. RHE invece, simulano un aumento del potenziale catodico che si verifica quando l'idrogeno viene sostituito con aria durante l'avvio e lo spegnimento.

End of Life (EOL):

1. Attivazione elettrochimica in O₂: la procedura BOL è stata ripetuta per stabilizzare il sistema prima della misura di attività.
2. Attività in O₂ (step cronopotenziometrici + G-EIS): la procedura BOL è stata ripetuta. A causa del degrado del catalizzatore durante il protocollo ADT, le correnti applicate sono state ridotte in entrambi i materiali per evitare il raggiungimento di potenziali associati alla scarica di idrogeno.
 - TEC10E30E: -15, -10, -5, -2,5, -1, -0,5, -0,1, -0,05, -0,01, -0,005, -0,001 mA;
 - Pt/C/MnO_x: -5, -4, -3, -2, -1, -0,5, -0,1, -0,05, -0,01, -0,005, -0,001 mA.
3. Attivazione elettrochimica in Ar: il sistema è stato raffreddamento fino a 25 °C con una rampa di 1 °C/ min. Raggiunta la temperatura ambiente la procedura BOL è stata ripetuta per garantire l'assenza di O₂ residuo.
4. Determinazione ECSA in Ar: la procedura BOL è stata ripetuta.
5. Stripping del CO: la procedura BOL è stata ripetuta.

5.3.4 Caratterizzazione elettrochimica prima e dopo l'ADT

A causa della diversa massa di platino tra il TEC10E30E e il catalizzatore sintetizzato Pt/C/MnO_x, non è stato possibile confrontare le curve di voltammetria ciclica e di polarizzazione ottenute dai due catalizzatori. Infatti, la risposta elettrochimica del catalizzatore non è sempre proporzionale alla massa di platino utilizzata. È tuttavia possibile confrontare i valori di ECSA retain e dell'attività retain (j_k retain).

5.3.4.1 ECSA tramite CO stripping

L'area elettrochimicamente attiva dei catalizzatori testati in configurazione di cella GDE è stata determinata mediante adsorbimento e successiva ossidazione (stripping) di un monostrato di monossido di carbonio (CO) sulla superficie del platino. Questo approccio è generalmente considerato più affidabile rispetto al metodo di desorbimento/adsorbimento di H₂ mediante voltammetria ciclica in atmosfera di Ar.

Il protocollo utilizzato per lo stripping del CO, descritto precedentemente, prevede che durante la prima scansione anodica compaia un picco caratteristico del CO, tipicamente compreso tra 0,75 e 0,95 V vs. RHE, che scompare nei cicli successivi indicando la completa rimozione del monostrato adsorbito.

L'ECSA del catalizzatore è stata determinata a partire dalla carica di ossidazione del CO (Q_{CO}). Le misure sono state effettuate con una velocità di scansione di 50 mV/s. In letteratura le cariche associate all'ossidazione di un monostrato di CO variano tipicamente da 350 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ per superfici di platino (111) fino a 420 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ per superfici caratterizzate da gradini e difetti [85]. Nei calcoli è stato utilizzato il valore di riferimento di 390 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ secondo il benchmark di Inaba et al. [86]

L'ECSA è stata quindi calcolata secondo la seguente espressione:

$$ECSA_{CO \text{ stripping}} = \frac{Q_{CO}}{3,9 * L_{Pt} * A_{geo}} = \left[\frac{m^2}{g_{Pt}} \right] \quad (5.12)$$

dove:

- Q_{CO} è la carica di ossidazione del CO [C]
- 3,9 è la carica di ossidazione del CO per unità di superficie del platino $\left[\frac{C}{m^2_{Pt}} \right]$
- L_{Pt} è il loading di platino nel catalizzatore $\left[\frac{g}{cm^2} \right]$
- A_{geo} è l'area dell'elettrodo di lavoro [0,0706 cm^2]

La carica Q_{CO} è stata ottenuta integrando l'area sottesa dal picco di ossidazione nel primo voltammogramma (Figura 5.33) e dividendo il valore ottenuto per la velocità di scansione:

$$Q_{CO} = \frac{A_s}{v} = [C] \quad (5.13)$$

dove:

- A_s è l'area sottesa dal picco [$A * V$]
- v è la velocità di scansione $\left[\frac{V}{s} \right]$

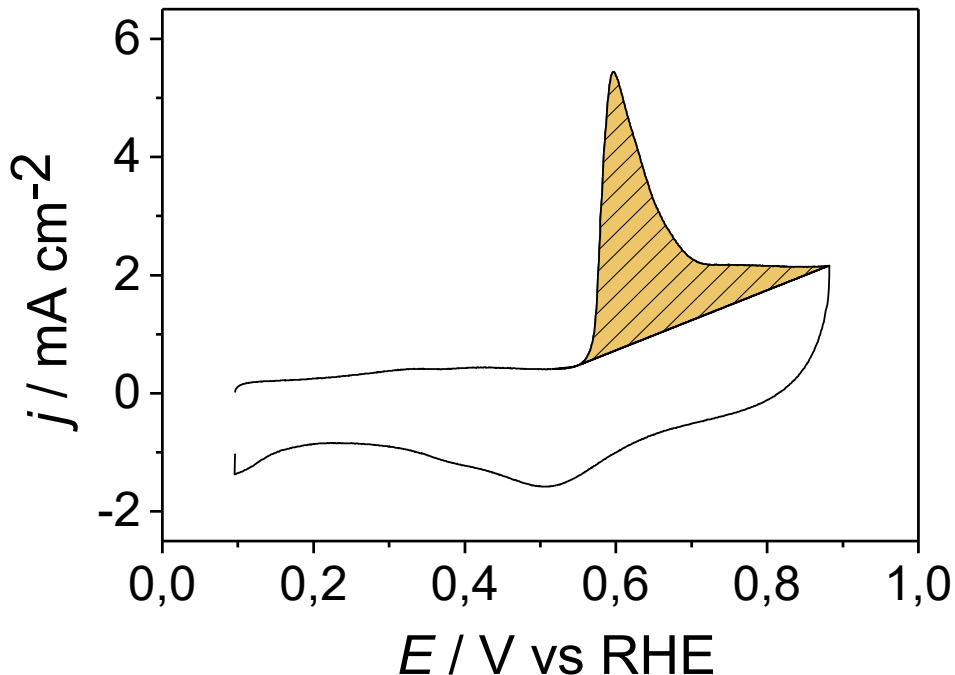


Figura 5.33: CO Voltammogramma di CO stripping del catalizzatore TEC10E30E in condizioni BOL (curva nera). L'area evidenziata in giallo indica la regione integrata per il calcolo dell'ECSA.

Nella voltammetria di CO stripping, la presenza di due picchi di ossidazione è un fenomeno frequentemente riportato in letteratura e indica l'esistenza di differenti condizioni di adsorbimento o di diversi percorsi cinetici per l'ossidazione del CO sulla superficie del platino (Figura 5.34).

La comparsa di un secondo picco di ossidazione è generalmente correlata alle caratteristiche strutturali e morfologiche dello strato catalitico. Un ruolo rilevante è svolto dall'eterogeneità dell'ambiente elettrochimico all'interno dello strato di catalizzatore, in particolare nella regione di contatto tra lo ionomero NafionTM e le particelle di Pt.

Le molecole di CO adsorbite su siti di platino direttamente accessibili allo ionomero possono essere ossidate a potenziali più bassi grazie al più efficiente trasporto protonico, dando origine al primo picco. Al contrario, le molecole di CO legate a siti di Pt meno accessibili situati in zone più interne dello strato catalitico o scarsamente raggiungibili dallo ionomero, richiedono potenziali più elevati per essere ossidate, generando un secondo picco a potenziale maggiore.

Anche fattori morfologici, come l'agglomerazione o una distribuzione non uniforme delle nanoparticelle di Pt, possono contribuire a questo comportamento, determinando regioni dello strato catalitico con cinetiche elettrochimiche differenti e quindi con una risposta di ossidazione del CO più ritardata.

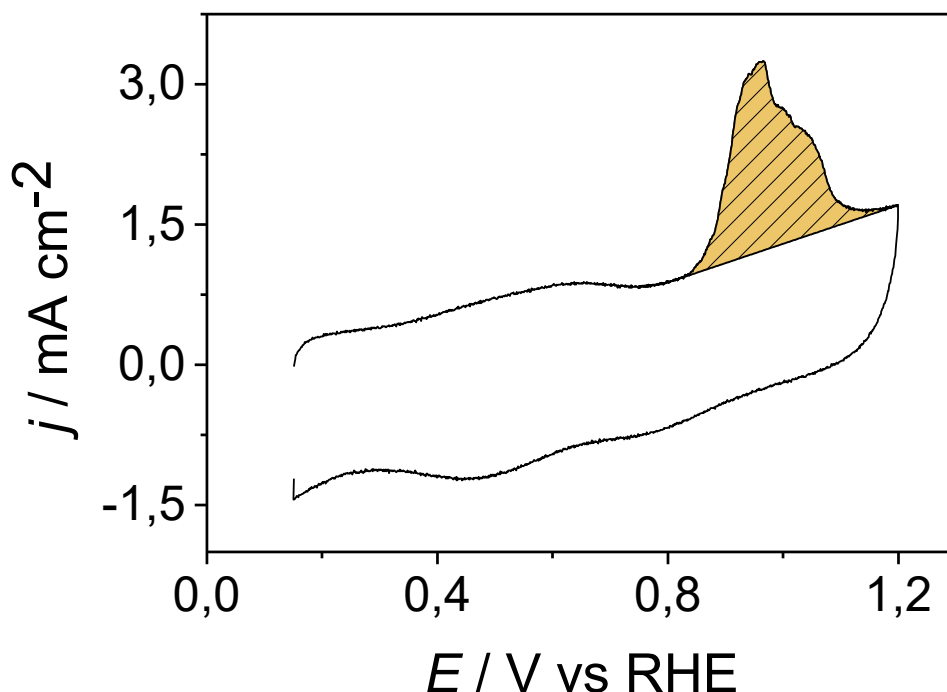


Figura 5.34: Voltammogramma di CO stripping del catalizzatore Pt/C/MnO_x in condizioni EOL (curva nera). L'area evidenziata in giallo indica la regione integrata per il calcolo dell'ECSA.

I valori di ECSA ottenuti tramite voltammetria ciclica in atmosfera di Ar risultano poco affidabili a causa della corrosione del carbonio indotta dall'ADT, che modifica significativamente la forma del CV (Figura 5.36) e, in particolare, la regione HUPD rispetto alla condizione iniziale BOL (Figura 5.35). Questo fenomeno è attribuibile alla formazione di specie ossigenate sulla superficie del catalizzatore durante l'ADT, in particolare chinoni

e idrochinoni. Il picco della coppia redox chinone/idrochinone localizzato intorno a 0,0 V vs. RHE, tende a sovrapporsi agli altri segnali della regione HUPD.

Di seguito sono riportate le curve di voltammetria ciclica acquisite tra 1,2 V e 0,4 V vs. RHE a 500 mV/s prima (BOL) e dopo l'ADT (EOL).

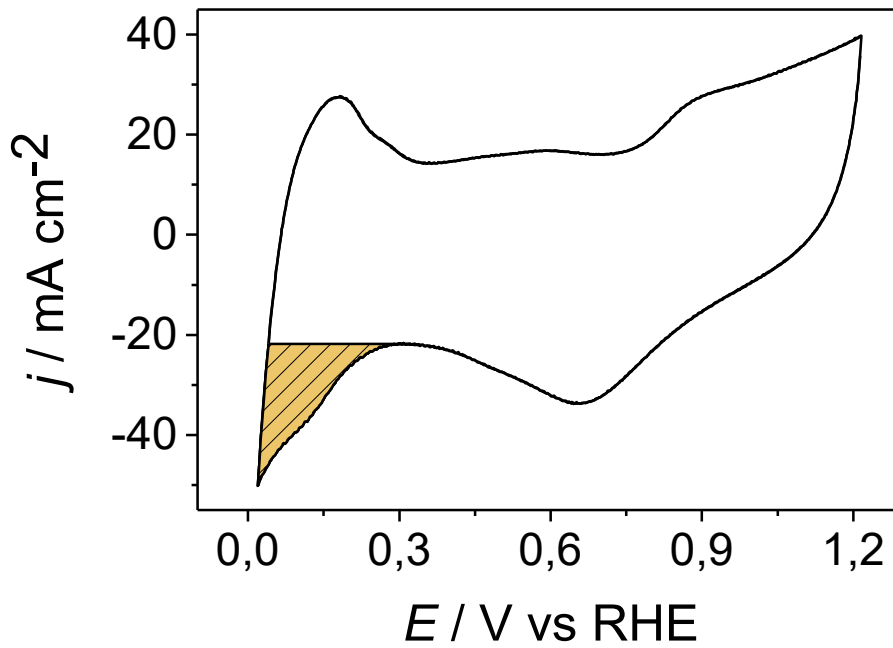


Figura 5.35: CV dello standard TEC10E50E in condizioni BOL (in giallo l'area di adsorbimento dell'idrogeno).

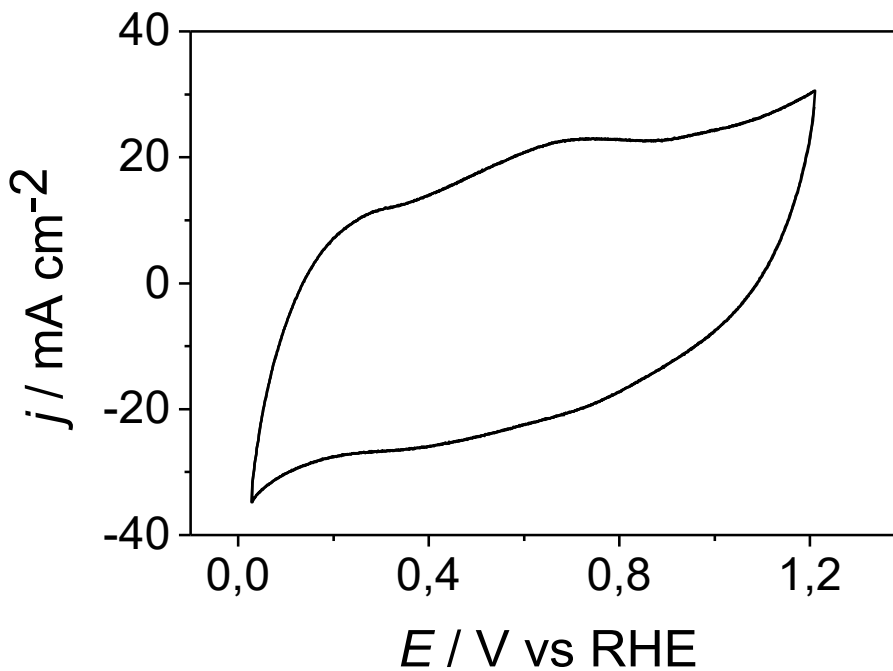


Figura 5.36: CV dello standard TEC10E50E in condizioni EOL (in giallo l'area di adsorbimento dell'idrogeno).

Per tali motivi, nel presente lavoro i valori di ECSA sono stati valutati esclusivamente mediante il metodo CO stripping.

I risultati sono stati espressi in termini di “ECSA retain”, definita come il rapporto tra l’ECSA dopo il test di degradazione (EOL) e quella iniziale (BOL):

$$ECSA_{retain} = \left(\frac{ECSA_{EOL}}{ECSA_{BOL}} \right) \quad (5.14)$$

5.3.4.2 Curve di polarizzazione e attività ORR

Ehelebe et al. [75] ha proposto un metodo per la valutazione dell’attività catalitica verso ORR in configurazione di cella GDE, basato sull’utilizzo di curve di polarizzazione in O₂ ottenute tramite la procedura descritta precedentemente, che combina step cronopotenziometrici con misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica in situ (G-EIS) a ciascun valore di corrente applicata.

Le curve di polarizzazione sono state corrette per la caduta ohmica compensando con la resistenza associata alla componente reale minima dei dati di impedenza sull’asse ZRe.

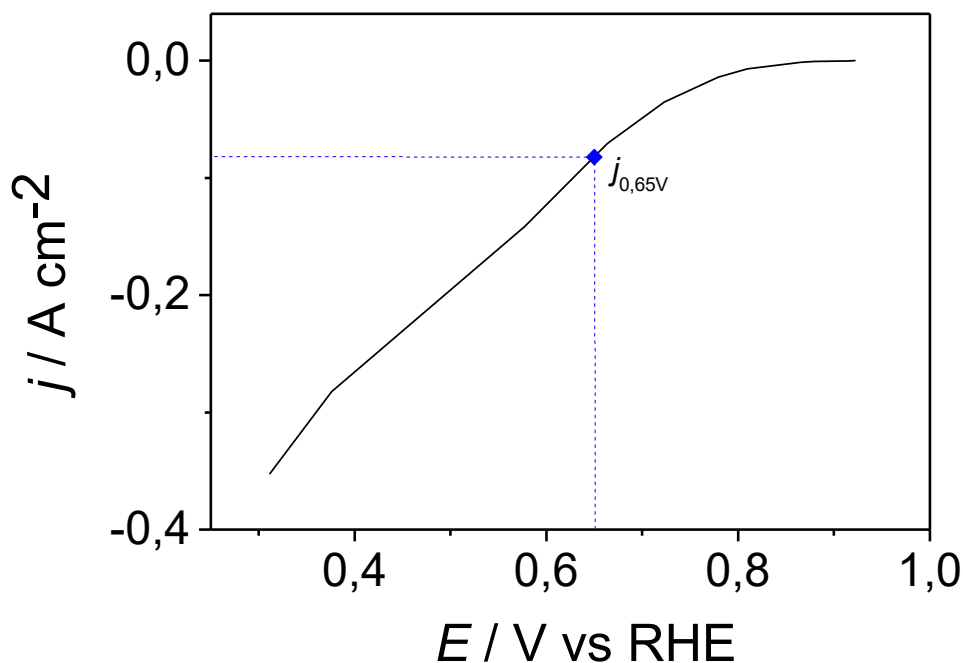


Figura 5.37: Curva di polarizzazione compensata del TEC10E30E in condizioni BOL.

La curva di polarizzazione ottenuta (Figura 5.37) non mostra un plateau di corrente limite come osservato tipicamente nelle misure RDE. Nonostante ciò, è comunque possibile stimare una densità di corrente cinetica j_k a partire dalla densità di corrente misurata a 0,65 V ($j_{0,65V}$).

Il potenziale di 0,65 V vs. RHE è stato scelto sulla base delle raccomandazioni presenti in letteratura [86]. Questo approccio consente di confrontare la stabilità dei catalizzatori in condizioni più rappresentative dell’ambiente operativo reale di una PEMFC (funzionamento nominale tra 0,6 V e 0,8 V vs. RHE).

La stabilità dell'attività catalitica a seguito dell'ADT è stata espressa come:

$$j_k \text{retain} = \frac{j_{0,65V} \text{EOL}}{j_{0,65V} \text{BOL}} = \text{attività "retain" a } 0,65 \text{ V} \quad (5.15)$$

5.3.5 Risultati sperimentali

La caratterizzazione elettrochimica in configurazione di cella GDE è stata eseguita in questo lavoro con finalità esplorative. Per ciascun campione è stata eseguita una sola misura; pertanto, a differenza delle misure elettrochimiche eseguite con metodologia RDE, in questa sezione non vengono riportate le deviazioni standard.

5.3.5.1 ECSA tramite CO stripping

L'area elettrochimicamente attiva prima e dopo l'ADT del TEC10E30E (Figura 5.38) e del Pt/C/MnO_x (Figura 5.39) è stata determinata integrando il picco di ossidazione del CO nel primo ciclo della voltammetria ciclica acquisita in atmosfera di Ar.

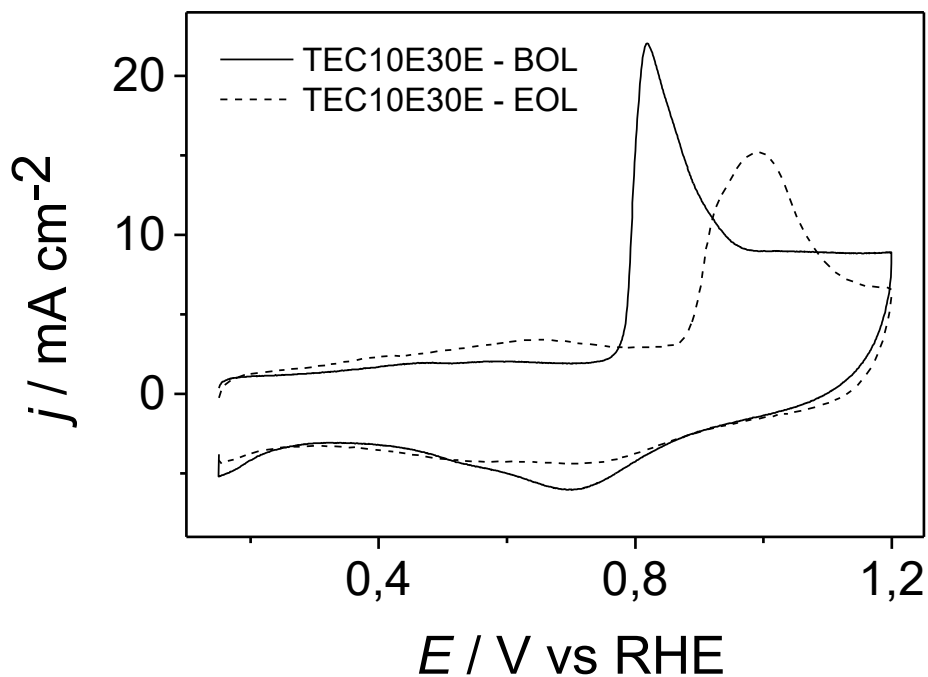


Figura 5.38: Primo ciclo di CV in CO del TEC10E30E. La curva continua è stata acquisita prima dell'ADT (BOL). La curva tratteggiata è stata acquisita dopo l'ADT (EOL).

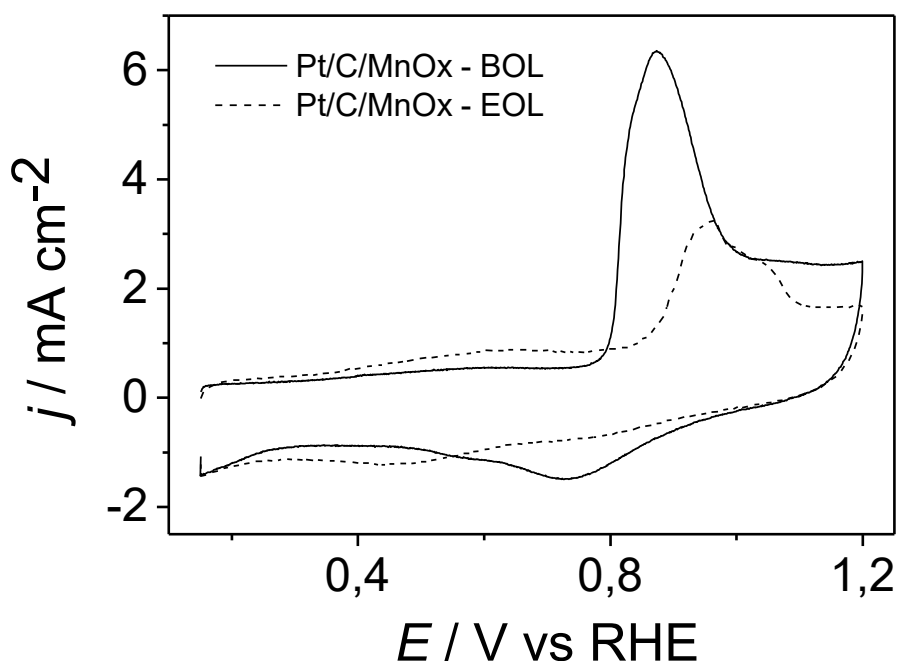


Figura 5.39: Primo ciclo di CV in CO del Pt/C/MnO_x. La curva continua è stata acquisita prima dell'ADT (BOL). La curva tratteggiata è stata acquisita dopo l'ADT (EOL).

Dalle figure riportate si osserva che, dopo l'ADT, entrambi i catalizzatori mostrano una marcata riduzione dell'intensità del picco di ossidazione del CO, accompagnata da un evidente allargamento del segnale e da uno shift anodico verso potenziali più elevati.

Poiché il metodo di CO stripping misura esclusivamente il CO adsorbito sui siti di Pt, senza essere influenzato dai fenomeni di corrosione del supporto carbonioso, le differenze osservate tra le curve BOL ed EOL sono attribuibili principalmente a fenomeni degradativi del platino, come dissoluzione del metallo o processi di sinterizzazione delle nanoparticelle, tra cui la maturazione di Ostwald.

Per valutare quantitativamente la stabilità dei catalizzatori è stato quindi effettuato il confronto dei valori di "ECSA retain".

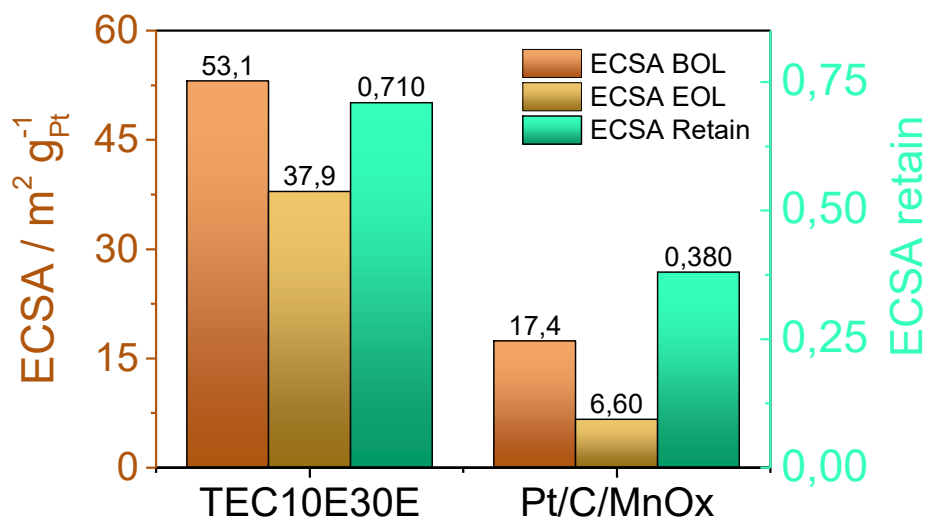


Figura 5.40: Confronto tra i valori di "ECSA BOL" (colonna rossa), "ECSA EOL" (colonna gialla) e "ECSA retain" (colonna verde).

Dall'analisi dell'istogramma, prima di discutere i valori di ECSA retain, è opportuno effettuare alcune considerazioni relative al valore assoluto di ECSA del catalizzatore TEC10E30E in condizioni BOL. In particolare, i valori risultano inferiori rispetto a quelli riportati nel benchmark di Inaba et al. [86]. Tale discrepanza potrebbe essere attribuita a limitazioni legate alla procedura sperimentale quali:

- una distribuzione non omogenea del platino nel film catalitico;
- una non ottimale adesione della membrana al CL che potrebbe limitare il trasporto protonico verso i siti catalitici attivi.

Per quanto riguarda invece i valori di “ECSA retain”, si osserva che, a seguito del protocollo ADT, il catalizzatore sintetizzato presenta una riduzione dell'area elettrochimica attiva significativamente maggiore rispetto allo standard commerciale.

Tabella 5.7: Risultati del CO stripping. In verde è riportata l'ECSA retain. In arancione la perdita di ECSA a seguito dell' ADT. In azzurro la dimensione delle nanoparticelle di platino nei catalizzatori analizzati.

Campione	ECSA retain [-]	Perdita di ECSA post ADT [%]	Dimensione nanoparticelle [nm]
TEC10E30E	0,71	29%	≈ 1,6
Pt/C/MnO _x	0,38	62%	≈ 0,9

Una possibile spiegazione della minore stabilità del catalizzatore Pt/C/MnO_x risiede nelle dimensioni ridotte delle nanoparticelle di platino. Particelle più piccole presentano infatti una maggiore suscettibilità ai fenomeni di dissoluzione del platino [88], che può successivamente ridepositarsi sulla membrana oppure crescere su particelle più grandi tramite maturazione di Ostwald.

È interessante osservare che, mentre nelle misure RDE la presenza di ossidi di manganese favoriva la formazione di nanoparticelle di dimensioni inferiori, con conseguente incremento dell'attività di massa e dell'ECSA, dal punto di vista della stabilità tali ossidi non sembrano contribuire alla stabilizzazione del catalizzatore.

5.3.5.2 Curve di polarizzazione e attività ORR

L'attività catalitica verso l'ORR dei catalizzatori sintetizzati è stata determinata mediante step cronopotenziometrici, seguiti da misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica in situ (G-EIS). I valori di corrente continua sono stati corretti tramite compensazione ohmica (Figura 5.41 e Figura 5.42).

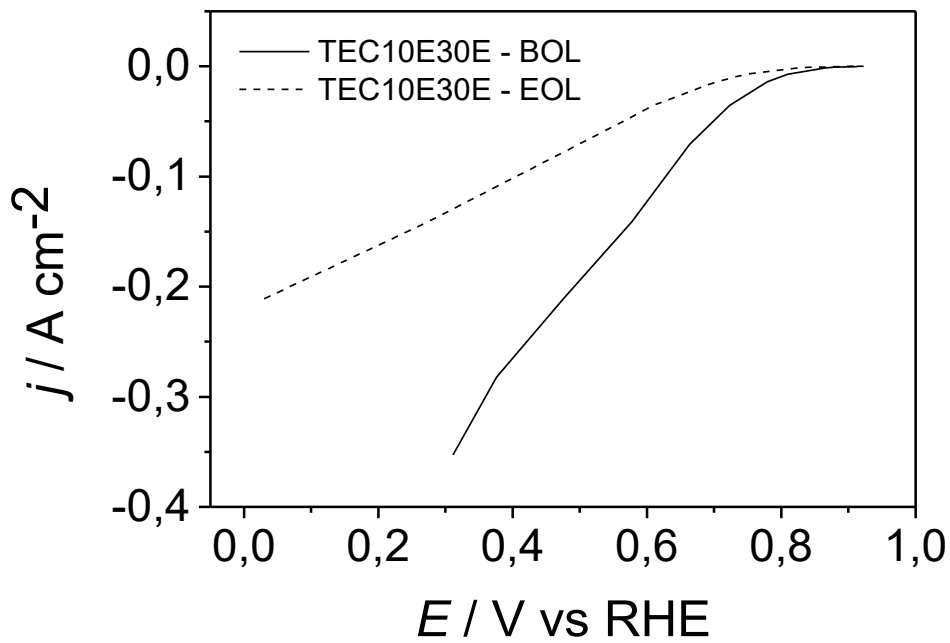


Figura 5.41: Curve di polarizzazione in O₂ del TEC10E30E. La curva continua è stata acquisita prima dell'ADT (BOL). La curva tratteggiata è stata acquisita dopo l'ADT (EOL).

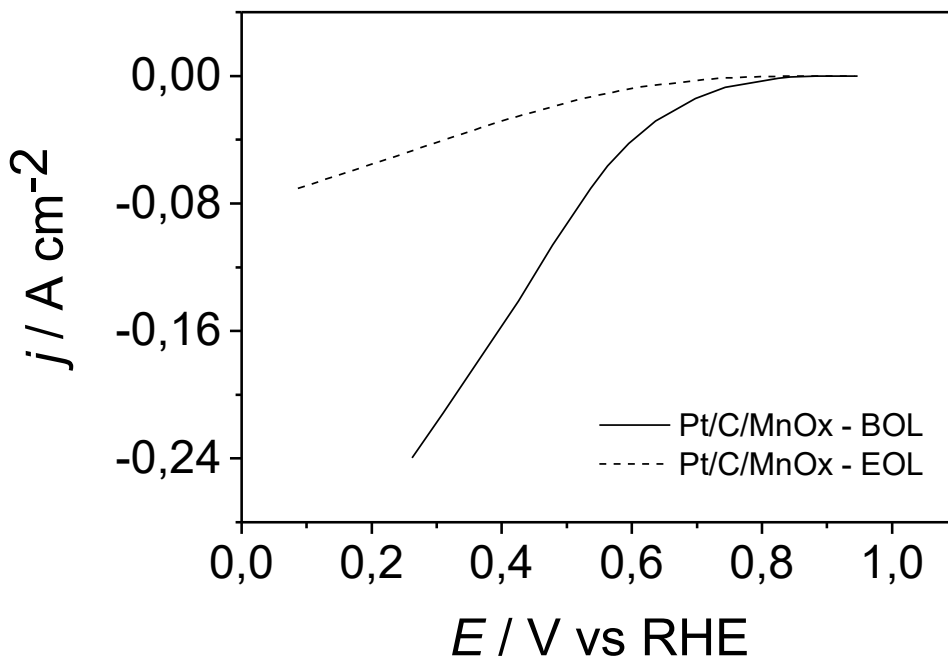


Figura 5.42: Curve di polarizzazione in O₂ del Pt/C/MnO_x. La curva continua è stata acquisita prima dell'ADT (BOL). La curva tratteggiata è stata acquisita dopo l'ADT (EOL).

I valori di densità di corrente a 0,65 V vs. RHE sono riportati nel seguente istogramma; tuttavia, il confronto tra i due catalizzatori viene effettuato principalmente considerando l'attività retain (j_k retain).

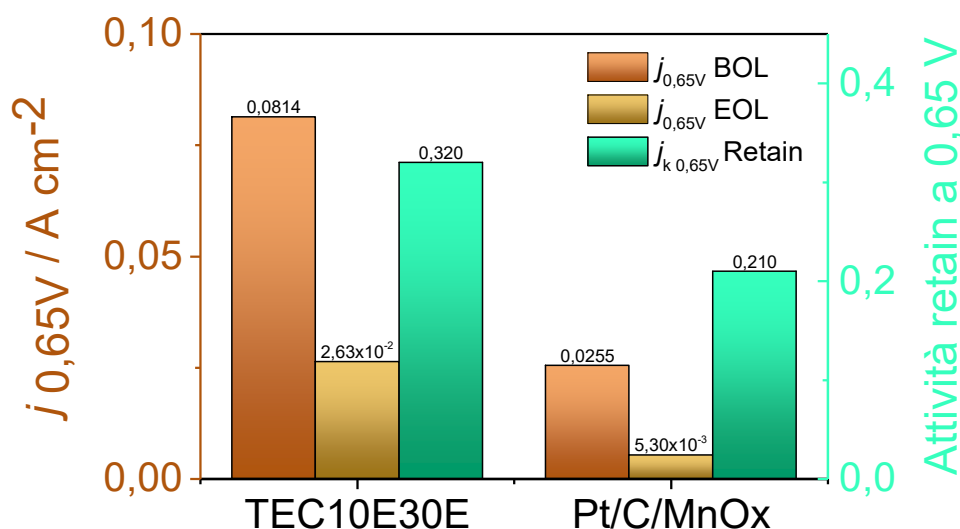


Figura 5.43: Confronto tra i valori di densità di corrente a 0,65 V vs. RHE prima dell'ADT (BOL, colonna rossa), dopo ADT (EOL, colonna gialla) e attività "retain" (colonna verde).

Per quanto riguarda i valori di "attività retain", si osserva che, a seguito dell'ADT, il catalizzatore sintetizzato presenta una riduzione dell'attività catalitica più marcata rispetto allo standard commerciale di riferimento.

Tabella 5.8: Risultati della "attività retain". In verde è riportata l'attività retain. In arancione la perdita di attività a seguito dell' ADT. In azzurro la dimensione delle nanoparticelle di platino nei catalizzatori analizzati.

Campione	Attività retain [-]	Perdita di attività post ADT [%]	Dimensione nanoparticelle [nm]
TEC10E30E	0,32	68%	≈ 1,6
Pt/C/MnO _x	0,21	79%	≈ 0,9

Come evidenziato nella tabella, il catalizzatore TEC10E30E mostra una perdita di attività inferiore rispetto al catalizzatore sintetizzato, sebbene comunque significativa, pari al 68% rispetto al 79% osservato per il Pt/C/MnO_x.

Valori di attività retain così ridotti per entrambi i catalizzatori suggeriscono una possibile compromissione della triple phase boundary a seguito dell'ADT. Affinché la reazione ORR possa avvenire in maniera efficiente, è infatti necessario che coesistano simultaneamente tre condizioni: la presenza di un sito attivo di platino, l'accesso protonico fornito dall'ionomero e l'accesso all'ossigeno. La degradazione o l'interruzione di una di queste componenti può impedire la partecipazione della particella catalitica alla reazione ORR.

Una possibile spiegazione può essere legata alla non ottimale adesione della membrana al CL, fenomeno che potrebbe essersi accentuato a seguito dell'ADT e che potrebbe limitare il trasporto protonico verso i siti catalitici attivi.

Un possibile miglioramento dell'interfaccia Membrana-CL potrebbe essere ottenuto mediante l'introduzione di un GDL al di sopra della membrana durante l'assemblaggio del setup GDE.

Tale strato dovrebbe favorire una distribuzione più uniforme dell'elettrolita sulla superficie polimerica e migliorare l'adesione tra il CL e la membrana stessa.

Queste limitazioni sperimentali sembrano essere confermate dal fatto che i valori di attività retain osservati per il TEC10E30E risultano inferiori rispetto a quelli riportati in letteratura [89].

Tabella 5.9: Confronto tra “ECSA retain” (in verde) e “attività retain” (in arancione). In azzurro la dimensione delle nanoparticelle di platino nei catalizzatori analizzati.

Campione	ECSA retain [-]	Attività retain [-]	Dimensione nanoparticelle [nm]
TEC10E30E	0,71	0,32	≈ 1,6
Pt/C/MnO _x	0,38	0,21	≈ 0,9

È opportuno sottolineare che il parametro ECSA retain, determinato tramite saturazione dei siti di platino mediante CO stripping, non risente direttamente della degradazione del supporto carbonioso. La degradazione del carbonio potrebbe quindi spiegare perché le particelle catalitiche non contribuiscano più all'ORR, pur mantenendo accessibili i siti di platino durante la misura di CO stripping (Tabella 5.9).

L'analisi di possibili strategie di miglioramento quali l'ottimizzazione dello slurry catalitico, l'incremento dell'omogeneità del loading di platino nel film catalitico e l'ottimizzazione della procedura di assemblaggio del sistema GDE è demandata a lavori futuri.

6. Conclusioni

Il campione Pt/C/MnO_x che, nelle misure in configurazione RDE, ha mostrato le migliori prestazioni elettrocatalitiche è stato successivamente sottoposto a caratterizzazione elettrochimica in configurazione GDE al fine di valutarne la stabilità elettrocatalitica in condizioni operative più rappresentative di una PEMFC reale. Le prestazioni del catalizzatore sintetizzato sono state confrontate con quelle del catalizzatore commerciale di riferimento TEC10E30E.

A causa della diversa massa di platino presente nei due catalizzatori, non è stato possibile effettuare un confronto diretto tra le curve di voltammetria ciclica e di polarizzazione. La risposta elettrochimica, infatti, non è necessariamente proporzionale alla massa di platino impiegata. Il confronto è stato quindi effettuato considerando i parametri ECSA retain e attività retain (j_k retain), definiti come il rapporto tra il parametro elettrochimico misurato prima e dopo il test di degradazione accelerata (ADT).

Dal punto di vista dei parametri elettrochimici, si possono trarre le seguenti considerazioni:

- dall'analisi dei valori assoluti di ECSA in condizioni BOL, il catalizzatore TEC10E30E ha mostrato valori inferiori rispetto a quelli riportati nel benchmark di Inaba et al. [85]. Tale discrepanza può essere attribuita a possibili limitazioni della procedura sperimentale, quali una distribuzione non completamente omogenea del platino nel film catalitico oppure una non ottimale adesione della membrana al CL, che potrebbe limitare il trasporto protonico verso i siti catalitici attivi;
- il catalizzatore Pt/C/MnO_x ha mostrato una perdita di ECSA retain significativamente maggiore rispetto al catalizzatore commerciale. Questo comportamento può essere ricondotto alla minore dimensione delle nanoparticelle di platino. Particelle più piccole presentano infatti una maggiore suscettibilità ai fenomeni di dissoluzione del platino [89], che può successivamente ridepositarsi sulla membrana oppure crescere su particelle più grandi tramite maturazione di Ostwald.
- l'analisi dell'attività retain ha evidenziato una perdita inferiore, seppur significativa, per il TEC10E30E (68%) rispetto al catalizzatore sintetizzato (79%). Valori così elevati di degradazione suggeriscono una possibile compromissione della triple phase boundary a seguito dell'ADT. La reazione ORR richiede infatti la presenza simultanea di un sito attivo di platino, del trasporto protonico fornito dall'ionomero e dell'accesso all'ossigeno; la degradazione di una di queste componenti può impedire la partecipazione della particella alla reazione;
- la degradazione del supporto carbonioso non ha influito sulla misura dell'ECSA in atmosfera di CO; tuttavia, tale fenomeno riduce l'effettiva accessibilità dei siti catalitici. Questo potrebbe spiegare il motivo per cui i valori di attività retain sono risultati significativamente inferiori rispetto ai corrispondenti valori di ECSA retain nel TEC10E30E (0,32 vs. 0,71).

Nel complesso, i risultati ottenuti indicano che la procedura sperimentale in configurazione GDE richiede ulteriori ottimizzazioni, in particolare per quanto riguarda la formulazione dello slurry catalitico, l'omogeneità del loading di platino nel film catalitico, il trasferimento dello strato catalitico sulla membrana e l'assemblaggio del sistema GDE (al fine di garantire un contatto più efficace tra membrana e CL).

Nonostante tali limitazioni sperimentali, i risultati evidenziano chiaramente come il catalizzatore Pt/C/MnO_x, pur mostrando nelle misure RDE un incremento dell'MA e dell'ECSA grazie alla formazione di nanoparticelle di platino di dimensioni inferiori indotta dalla presenza degli ossidi di manganese, presenti in configurazione GDE una stabilità elettrochimica inferiore rispetto al catalizzatore commerciale TEC10E30E. Tale comportamento può essere attribuito ai fenomeni di degradazione delle nanoparticelle di platino, la cui suscettibilità ai processi di dissoluzione risulta amplificata dalle dimensioni particolarmente ridotte delle particelle.

Alla luce dei risultati ottenuti prima e dopo il test di degradazione accelerata, il catalizzatore Pt/C/MnO_x non può pertanto essere considerato, allo stato attuale, un candidato adeguato per applicazioni in celle a combustibile PEMFC dal punto di vista della stabilità elettrocatalitica, nonostante le promettenti prestazioni iniziali osservate nelle misure di attività in configurazione RDE.

7 Acronimi

- ADT (Accelerated Durability Test)
- BOL (Beginning of Life)
- CA (chronoamperometry)
- CE (Counter Electrode)
- CL (Catalyst Layer)
- CP (Chronopotentiometry)
- CO₂e (CO₂ equivalente)
- CV (Cyclic Voltammetry)
- DFT (Density Functional Theory)
- DOE (U.S. Department of Energy)
- EDTA (Acido Etilendiamminotetraacetico)
- ECSA (Electrochemical Surface Area)
- EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
- EOL (End of Life)
- FC (Fuel Cell)
- FWHM (Full Width at Half Maximum)
- FCEV (Fuel Cell Electric Vehicles)
- GDE (Gas Diffusion Electrode)
- GDL (Gas Diffusion Layer)
- G-EIS (Galvanostatic EIS)
- GHG (Greenhouse Gases)
- HER (Hydrogen Evolution Reaction)
- HOR (Hydrogen Oxidation Reaction)
- HS (Hydrothermal Synthesis)
- HUPD (Hydrogen Underpotential Deposition)
- ICP (Inductively Coupled Plasma)
- ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
- IPA (Isopropanolo)
- LSV (Linear Sweep Voltammetry)
- MA (Mass Activity)

- MEA (Membrane Electrode Assembly)
- MFCF (Molten Fused Carbonate Fuel Cell)
- MHA (Microwave-Assisted Hydrothermal)
- MPL (Microporous Layer)
- NHE (Normal Hydrogen Electrode)
- NP (Nanoparticles)
- OP (One Pot)
- ORR (Oxygen Reduction Reaction)
- OX (Specie Ossidata)
- PEEK (PolyEtherEtherKetone)
- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- PFSA (Perfluorosulfonic Acid)
- PP (Polipropilene)
- PTFE (politetrafluoroetilene)
- PVDF (Polyvinylidene fluoride)
- P-EIS (Potenziostatic EIS)
- RDE (Rotating Disk Electrode)
- RED (Specie Ridotta)
- RE (Reference Electrode)
- RHE (Reversible Hydrogen Electrode)
- ROS (Reactive Oxygen Species)
- SA (Specific Activity)
- SECM (Scanning Electrochemical Microscopy)
- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)
- SS (Solid State)
- TPB (Triple Phase Boundary)
- TKK (Tanaka Kikinzoku Kogyo)
- WE (Working Electrode)
- XRD (X-Ray Diffraction)

8 Simboli

- A (Area dell'elettrodo, [cm^2])
- A_{ads} (Area di adsorbimento, [$A \cdot V$])
- A_{el} (Area geometrica dell'elettrodo, [cm^2])
- A_{geo} (Area dell'elettrodo di lavoro, [cm^2])
- A_s (Area sottesa dal picco, [$A \cdot V$])
- β_{hkl} (Larghezza a metà picco XRD, [nm])
- C (Concentrazione nel bulk, [$\frac{mol}{m^3}$])
- D (Coefficiente di diffusione, [$\frac{cm^2}{s}$])
- $\Delta\nu$ (Raman Shift, [cm^{-1}])
- E (Potenziale, [V])
- $E = f(t)$ (Potenziale nel tempo t, [V])
- E_0 (Potenziale standard della coppia redox, [V])
- $ECSA$ (Area elettrochimicamente attiva, [$\frac{m^2}{gPt}$])
- F (Costante di Faraday, [$\frac{C}{mol}$])
- i (corrente elettrica, [A])
- i_p (Corrente di picco, [A])
- i_{pa} (corrente anodica di picco, [A])
- i_{pc} (corrente catodica di picco, [A])
- $j = f(t)$ (Densità di corrente al tempo t, [$\frac{mA}{cm^2}$])
- $j_{0,6V}$ (Corrente a 0,65 V vs. RHE, [$\frac{mA}{cm^2}$])
- $j_{0,9V}$ (Corrente a 0,9 V vs. RHE, [$\frac{mA}{cm^2}$])
- j_k (Corrente cinetica, [$\frac{mA}{cm^2}$])
- j_{lim} (Corrente limite, [$\frac{mA}{cm^2}$])
- K (fattore di forma, [-])
- $L_{Pt,el}$ (Loading di platino nel deposito catalitico sulla superficie dell'elettrodo, [$\mu g/cm^2$])
- MA (massa attiva, [$\frac{mA}{mgPt}$])
- n (Numero di elettroni trasferiti, [-])

- n (Ordine di diffrazione, [-])
- v (Velocità di scansione, [$\frac{V}{s}$])
- v_d (Velocità diffusiva, [$\frac{mol}{cm^2 \cdot s}$])
- v_s (Velocità di scambio elettronico, [$\frac{mol}{cm^2 \cdot s}$])
- θ (angolo di Bragg, [$^\circ$])
- λ (Lunghezza d'onda, [Å])
- h, k, l (Indici di Miller di un certo piano cristallografico, [-])
- d_{hkl} (Distanza interplanare associata agli indici di Miller hkl, [Å])
- $\langle D_{hkl} \rangle$ (dimensione media della nanoparticella - Debye Scherrer, [nm])

9 Bibliografia

- [1] R. Gardner, The Outlook for Energy: A View to 2040, in: 2015. <https://peer.asee.org/the-outlook-for-energy-a-view-to-2040>.
- [2] BP p.l.c., BP Energy Outlook, (2018).
- [3] Global Energy Uses | EARTH 104: Energy, Environment, and our Future, (n.d.). <https://courses.ems.psu.edu/earth104/node/1346>.
- [4] Climate TRACE Releases September 2025 Emissions Data, Clim. TRACE (n.d.). <https://climatetrace.org>.
- [5] T. Wilberforce, Z. El Hassan, E. Ogungbemi, O. Ijaodola, F.N. Khatib, A. Durrant, J. Thompson, A. Baroutaji, A.G. Olabi, A comprehensive study of the effect of bipolar plate (BP) geometry design on the performance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 111 (2019) 236–260. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.081>.
- [6] S. Wang, S.P. Jiang, Prospects of fuel cell technologies, *Natl. Sci. Rev.* 4 (2017) 163–166. <https://doi.org/10.1093/nsr/nww099>.
- [7] Synthesis and testing of cobalt leaf-like nanomaterials as an active catalyst for ethanol oxidation, *Int. J. Hydrog. Energy* 45 (2020) 17311–17319. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.156>.
- [8] On the technical challenges affecting the performance of direct internal reforming biogas solid oxide fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 101 (2019) 361–375. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.025>.
- [9] Comparative analysis of liquid versus vapor-feed passive direct methanol fuel cells, *Renew. Energy* 131 (2019) 563–584. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.055>.
- [10] A.M. Nassef, A. Fathy, E.T. Sayed, M.A. Abdelkareem, H. Rezk, W.H. Tanveer, A.G. Olabi, Maximizing SOFC performance through optimal parameters identification by modern optimization algorithms, *Renew. Energy* 138 (2019) 458–464. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.072>.
- [11] L. Fan, Z. Tu, S.H. Chan, Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review, *Energy Rep.* 7 (2021) 8421–8446. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.08.003>.
- [12] Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells, *J. Energy Chem.* 51 (2020) 405–415. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.03.087>.
- [13] T. Wilberforce, A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti, A.G. Olabi, Advances in stationary and portable fuel cell applications, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 16509–16522. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.057>.
- [14] Engineering Catalyst Layers for Next-Generation Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Review of Design, Materials, and Methods - Suter - 2021 - *Advanced Energy Materials* - Wiley Online Library, (n.d.). <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.202101025>.
- [15] S. Shimpalee, S. Greenway, J.W. Van Zee, The impact of channel path length on PEMFC flow-field design, *J. Power Sources* 160 (2006) 398–406. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.099>.
- [16] H. Kahraman, M.F. Orhan, Flow field bipolar plates in a proton exchange membrane fuel cell: Analysis & modeling, *Energy Convers. Manag.* 133 (2017) 363–384. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.10.053>.

- [17] S. Tsushima, S. Hirai, In situ diagnostics for water transport in proton exchange membrane fuel cells, *Prog. Energy Combust. Sci.* 37 (2011) 204–220. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.001>.
- [18] Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: a critical review, *Carbon* 94 (2015) 705–728. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.055>.
- [19] D.H. Jeon, K.N. Kim, S.M. Baek, J.H. Nam, The effect of relative humidity of the cathode on the performance and the uniformity of PEM fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 12499–12511. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.136>.
- [20] J. Park, X. Li, D. Tran, T. Abdel-Baset, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif, Neutron imaging investigation of liquid water distribution in and the performance of a PEM fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy* 33 (2008) 3373–3384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.019>.
- [21] Ž. Penga, I. Pivac, F. Barbir, Experimental validation of variable temperature flow field concept for proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 26084–26093. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.135>.
- [22] A. Ozden, S. Shahgaldi, X. Li, F. Hamdullahpur, A review of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells—With a focus on characteristics, characterization techniques, materials and designs, *Prog. Energy Combust. Sci.* 74 (2019) 50–102. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.05.002>.
- [23] N. Zamel, X. Li, Effective transport properties for polymer electrolyte membrane fuel cells – With a focus on the gas diffusion layer, *Prog. Energy Combust. Sci.* 39 (2013) 111–146. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.07.002>.
- [24] H. Liu, L. Ney, N. Zamel, X. Li, Effect of Catalyst Ink and Formation Process on the Multiscale Structure of Catalyst Layers in PEM Fuel Cells, *Appl. Sci.* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/app12083776>.
- [25] Advances in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) materials: A review of developments from 2021 to 2025, *J. Power Sources* 657 (2025) 238124. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.238124>.
- [26] T. Maiyalagan, S. Pasupathi, Components for PEM Fuel Cells: An Overview, *Mater. Sci. Forum* 657 (2010) 143–189. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.657.143>.
- [27] Y. Li, Q. Li, H. Wang, L. Zhang, D.P. Wilkinson, J. Zhang, Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications, *Electrochem. Energy Rev.* 2 (2019) 518–538. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00052-4>.
- [28] Oxygen Reduction Reaction | IntechOpen, (n.d.). <https://www.intechopen.com/chapters/62242>.
- [29] N. Bhuvanendran, S. Ravichandran, S. Lee, F.D. Sanij, S. Kandasamy, P. Pandey, H. Su, S.Y. Lee, Recent progress in Pt-based electrocatalysts: A comprehensive review of supported and support-free systems for oxygen reduction, *Coord. Chem. Rev.* 521 (2024) 216191. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216191>.
- [30] S. Hegde, R. Wörner, B. Shabani, Automotive PEM fuel cell catalyst layer degradation mechanisms and characterisation techniques, Part I: Carbon corrosion and binder degradation, *Int. J. Hydrog. Energy* 118 (2025) 268–299. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.02.402>.
- [31] P.C. Okonkwo, I. Ben Belgacem, W. Emori, P.C. Uzoma, Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review, *Int. J. Hydrog. Energy* 46 (2021) 27956–27973. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.032>.

- [32] M. Arif, A. Mahsud, T. Muhmood, F.L. Deepak, Design, synthesis, and electronic structure modulation of ORR electrocatalysts, *J. Environ. Chem. Eng.* 12 (2024) 113417. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113417>.
- [33] O.T. Holton, J.W. Stevenson, The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Platin. Met. Rev.* 57 (2013) 259–271. <https://doi.org/10.1595/147106713X671222>.
- [34] V. Čolić, A.S. Bandarenka, Pt Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: From Model Surfaces to Nanostructured Systems, *ACS Catal.* 6 (2016) 5378–5385. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00997>.
- [35] C.M. Sánchez-Sánchez, A.J. Bard, Hydrogen Peroxide Production in the Oxygen Reduction Reaction at Different Electrocatalysts as Quantified by Scanning Electrochemical Microscopy, *Anal. Chem.* 81 (2009) 8094–8100. <https://doi.org/10.1021/ac901291v>.
- [36] D.K. Madheswaran, M. Thangamuthu, S. Gnanasekaran, S. Gopi, T. Ayyasamy, S.S. Pardeshi, Powering the Future: Progress and Hurdles in Developing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Components to Achieve Department of Energy Goals—A Systematic Review, *Sustainability* 15 (2023). <https://doi.org/10.3390/su152215923>.
- [37] J. Gu, G.-M. Zhang, R. Yao, T. Yu, M.-F. Han, R.-S. Huang, High Oxygen Reduction Activity of Pt-Ni Alloy Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Catalysts* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12030250>.
- [38] R. Martínez-Hincapié, V. Čolić, Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: From Bimetallic Platinum Alloys to Complex Solid Solutions, *ChemEngineering* 6 (2022). <https://doi.org/10.3390/chemengineering6010019>.
- [39] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3750. <https://doi.org/10.1149/1.1392544>.
- [40] J.C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H.J. Bongard, A.A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth, K.J.J. Mayrhofer, Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 44–67. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.5>.
- [41] L. Castanheira, L. Dubau, M. Mermoux, G. Berthomé, N. Caqué, E. Rossinot, M. Chatenet, F. Maillard, Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: From Model Experiments to Real-Life Operation in Membrane Electrode Assemblies, *ACS Catal.* 4 (2014) 2258–2267. <https://doi.org/10.1021/cs500449q>.
- [42] J. Zhang, Y. Yuan, L. Gao, G. Zeng, M. Li, H. Huang, Stabilizing Pt-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: Fundamental Understanding and Design Strategies, *Adv. Mater.* 33 (2021) 2006494. <https://doi.org/10.1002/adma.202006494>.
- [43] B.D. Tesema, A. Gizaw, J.G. Buta, H. Baylie, Comparative analysis of selected metal catalysts for oxygen reduction reaction activity: Advances in synthesis, durability, and efficiency, *South Afr. J. Chem. Eng.* 50 (2024) 365–378. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.09.007>.
- [44] Z. Li, P. Zhou, Y. Zhao, W. Jiang, B. Zhao, X. Chen, M. Li, Ultradurable Pt-Based Catalysts for Oxygen Reduction Electrocatalysis, *Catalysts* 14 (2024). <https://doi.org/10.3390/catal14010057>.
- [45] Holistic approach to chemical degradation of Nafion membranes in fuel cells: modelling and predictions - Physical Chemistry Chemical Physics (RSC Publishing), (n.d.). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cp/c9cp04986j>.
- [46] Application of the Ce-based radical scavengers in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy* 74 (2024) 17–30. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.393>.

- [47] Reversible MnO to Mn₃O₄ Oxidation in Manganese Oxide Nanoparticles - Boer - 2024 - Small - Wiley Online Library, (n.d.).
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.202304925>.
- [48] Stability Design Principles of Manganese-Based Oxides in Acid | Chemistry of Materials, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.2c01233>.
- [49] X. Shen, X. Liang, Y. Xu, W. Yu, Q. Li, X. Ge, L. Wu, T. Xu, *Crescita in situ* dello strato di spegnimento radicale PPy/MnO_x per il miglioramento della durabilità della membrana a scambio protonico nelle PEMFC, *J. Membr. Sci.* 675 (2023) 121556.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121556>.
- [50] G. ZUCCANTE, Evaluation of the stabilizing effect of CeO₂ on the electrochemical performance of Pt/CeO₂/C as a catalyst for the oxygen reduction reaction in the cathodic compartment of proton exchange membrane fuel cells, (2025).
<https://thesis.unipd.it/handle/20.500.12608/29225>.
- [51] Spettroscopia Raman | Strumenti, introduzione e principio, (n.d.).
https://www.mt.com/it/it/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html.
- [52] Uno studio spettroscopico sistematico degli ossidi di manganese sintetizzati in laboratorio rilevanti per Marte - Xin - 2022 - Journal of Raman Spectroscopy - Wiley Online Library, (n.d.).
<https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.6231>.
- [53] Raman spectroscopy study of manganese oxides: Tunnel stru..., (n.d.).
<https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.2138/am-2020-7390/html>.
- [54] C.P. Hallqvist, Raman investigation of structural modifications of manganese oxide thin films, (2023). <https://www.politesi.polimi.it/handle/10589/208043>.
- [55] D. Arcoraci, P. Zaccagnini, M. Castellino, A. Pedico, S. Bianco, M. Serrapede, C.F. Pirri, A. Lamberti, Enhancing the performance and mechanical stability of 2D-based hybrid micro-supercapacitors using dendritic-gold as framework layer, *Electrochimica Acta* 453 (2023) 142346. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142346>.
- [56] (IUCr) X-ray Scattering from Semiconductors , 2nd Edition, By Paul F. Fewster. Pp. 299. London: Imperial College Press. Price 56 GBP. ISBN 1-86094-360-8., (n.d.).
<https://journals.iucr.org/j/issues/2005/01/00/pf0006/index.html>.
- [57] B. D. Cullity and S. R. Stock, “Elements of X-ray Diffraction,” 3rd Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2001. - References - Scientific Research Publishing, (n.d.).
<https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=175499>.
- [58] Particular Materials | Excellence in nanoparticles, (n.d.).
<https://www.particularmaterials.com>.
- [59] Synthesis and Thermal Stability of Manganese(III) Acetylacetonate - Eshmakov - Russian Journal of Inorganic Chemistry, (n.d.). <https://journals.rcsi.science/0044-457X/article/view/136307>.
- [60] S.G. Peera, C. Liu, Unconventional and scalable synthesis of non-precious metal electrocatalysts for practical proton exchange membrane and alkaline fuel cells: A solid-state co-ordination synthesis approach, *Coord. Chem. Rev.* 463 (2022) 214554.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214554>.
- [61] Pt NPs Supported on CeO₂/C as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: Novel Physicochemical Insights on the Synthesis and on the Improved Activity and Stability - Parnigotto - 2025 - Small - Wiley Online Library, (n.d.).
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.202403127>.
- [62] J. Zhang, Room-temperature compressibilities of MnO and CdO: further examination of the role of cation type in bulk modulus systematics, *Phys. Chem. Miner.* 26 (1999) 644–648. <https://doi.org/10.1007/s002690050229>.

- [63] G. Aminoff, XXVIII. Über die Kristallstruktur von Hausmannit (MnMn_2O_4), *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 64 (1926) 475–490. <https://doi.org/10.1524/zkri.1926.64.1.475>.
- [64] M.C.M.D. de Conti, S. Dey, W.E. Pottker, F.A. La Porta, An overview into advantages and applications of conventional and unconventional hydro(solvo)thermal approaches for novel advanced materials design, *Mater. Today Sustain.* 23 (2023) 100458. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100458>.
- [65] J. Jablonskiene, D. Simkunaite, J. Vaiciuniene, G. Stalnionis, A. Drabavicius, V. Jasulaitiene, V. Pakstas, L. Tamasauskaite-Tamasiunaite, E. Norkus, Synthesis of Carbon-Supported MnO_2 Nanocomposites for Supercapacitors Application, *Crystals* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/cryst11070784>.
- [66] S. Luo, S. Xu, Y. Zhang, J. Liu, S. Wang, P. He, Preparation of MnO_2 and MnO_2 /carbon nanotubes nanocomposites with improved electrochemical performance for lithium ion batteries | *Journal of Solid State Electrochemistry* | Springer Nature Link, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 2045–2053. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3208-5>.
- [67] M.H. Rossouw, D.C. Liles, M. Thackeray, W.I.F. David, S. Hull, Alpha manganese dioxide for lithium batteries: A structural and electrochemical study, *Mater. Res. Bull.* 27 (1992) 221–230. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90216-M](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90216-M).
- [68] Hydrogen Bonding and Jahn–Teller Distortion in Groutite, α - MnOOH , and Manganite, γ - MnOOH , and Their Relations to the Manganese Dioxides Ramsdellite and Pyrolusite, *J. Solid State Chem.* 133 (1997) 486–500. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7516>.
- [69] K.A.M. Ahmed, H. Peng, K. Wu, K. Huang, Preparazione idrotermale di ossidi di manganese nanostrutturati (MnO_x) e loro proprietà elettrochimiche e fotocatalitiche, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 531–539. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.070>.
- [70] L.A. Adnan, N.F. Alheety, A.H. Majeed, M.A. Alheety, H. Akbaş, Novel organic-inorganic nanohybrids (MnO_2 and Ag nanoparticles functionalized 5-methoxy-2-mercaptobenzimidazole): One step synthesis and characterization, *Mater. Today Proc.* 42 (2021) 2700–2705. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.707>.
- [71] Microwave synthesis: Characterization and electrochemical properties of amorphous activated carbon- MnO_2 nanocomposite electrodes, *J. Alloys Compd.* 681 (2016) 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.227>.
- [72] Titolazione EDTA fotometrica di solfato di manganese secondo Ph. Eur. e USP, (n.d.). https://www.metrohm.com/it_it/applications/application-notes/aa-t-001-100/an-t-089.html.
- [73] M.A. Desai, A.S. Vedpathak, A.R. Bhapkar, G.D. Saratale, S.D. Sartale, An investigation of chemical and electrochemical conversion of SILAR grown Mn_3O_4 into MnO_2 thin films, *J. Environ. Manage.* 299 (2021) 113564. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113564>.
- [74] S. Nösberger, J. Du, J. Quinson, E. Berner, A. Zana, G.K.H. Wiberg, M. Arenz, The Gas diffusion electrode setup as a testing platform for evaluating fuel cell catalysts: a comparative RDE-GDE study, *ChemRxiv* 2021 (n.d.). <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-mqltk>.
- [75] K. Ehelebe, N. Schmitt, G. Sievers, A.W. Jensen, A. Hrnjić, P. Collantes Jiménez, P. Kaiser, M. Geuß, Y.-P. Ku, P. Jovanovič, K.J.J. Mayrhofer, B. Etzold, N. Hodnik, M. Escudero-Escribano, M. Arenz, S. Cherevko, Benchmarking Fuel Cell Electrocatalysts Using Gas Diffusion Electrodes: Inter-lab Comparison and Best Practices, *ACS Energy Lett.* 7 (2022) 816–826. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02659>.
- [76] Cyclic Voltammetry - an overview | ScienceDirect Topics, (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/cyclic-voltammetry>.

- [77] N. Bhuvanendran, S. Ravichandran, Q. Xu, T. Maiyalagan, H. Su, A quick guide to the assessment of key electrochemical performance indicators for the oxygen reduction reaction: A comprehensive review, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (2022) 7113–7138. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.072>.
- [78] P. Protti, *Introduzione alle moderne tecniche di Analisi Voltammetriche e Polarografiche*, IV edizione, 2001.
- [79] Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) parte 1 – Principi di base, (n.d.). https://www.metrohm.com/it_it/applications/application-notes/autolab-applikationen-anautolab/an-eis-001.html.
- [80] (PDF) perovskite-based tandem solar cells, ResearchGate (n.d.). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12553.65126>.
- [81] C.M. Zalitis, D. Kramer, A.R. Kucernak, Electrocatalytic performance of fuel cell reactions at low catalyst loading and high mass transport, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 4329–4340. <https://doi.org/10.1039/C3CP44431G>.
- [82] S.S. Kocha, K. Shinozaki, J.W. Zack, D.J. Myers, N.N. Kariuki, T. Nowicki, V. Stamenkovic, Y. Kang, D. Li, D. Papageorgopoulos, Best Practices and Testing Protocols for Benchmarking ORR Activities of Fuel Cell Electrocatalysts Using Rotating Disk Electrode, *Electrocatalysis* 8 (2017) 366–374. <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0378-6>.
- [83] J. Navarro-Ruiz, J. Audevard, M. Vidal, C.H. Campos, I. Del Rosal, P. Serp, I.C. Gerber, Mechanism of Hydrogen Spillover on Metal-Doped Carbon Materials: Surface Carboxylic Groups Are Key, *ACS Catal.* 14 (2024) 7111–7126. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c00293>.
- [84] The Oxygen Reduction Reaction on Pt: Why Particle Size and Interparticle Distance Matter | ACS Catalysis, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.1c00652>.
- [85] M. Parnigotto, Attività e vantaggi di stabilità degli elettrocatalizzatori Pt/C per la reazione di riduzione dell'ossigeno preparati tramite l'aggiunta di ossidi metallici., Activity and stability benefits of Pt/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction prepared via metal oxide addition. (2025). <https://www.research.unipd.it/handle/11577/3555545>.
- [86] M. Inaba, A.W. Jensen, G.W. Sievers, M. Escudero-Escribano, A. Zana, M. Arenz, Benchmarking high surface area electrocatalysts in a gas diffusion electrode: measurement of oxygen reduction activities under realistic conditions, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 988–994. <https://doi.org/10.1039/C8EE00019K>.
- [87] Comparative Study of the Electrocatalytically Active Surface Areas (ECSAs) of Pt Alloy Nanoparticles Evaluated by Hupd and CO-stripping voltammetry | Request PDF, (n.d.). https://www.researchgate.net/publication/264350631_Comparative_Study_of_the_Electrocatalytically_Active_Surface_Areas_ECSAs_of_Pt_Alloy_Nanoparticles_Evaluated_by_Hupd_and_CO-stripping_voltammetry.
- [88] D.J.S. Sandbeck, M. Inaba, J. Quinson, J. Bucher, A. Zana, M. Arenz, S. Cherevko, Particle Size Effect on Platinum Dissolution: Practical Considerations for Fuel Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 25718–25727. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02801>.
- [89] M. STRADOLINI, Synthesis, physico-chemical and electrochemical characterization of Pt/La-doped CeO₂ catalysts for the oxygen reduction reaction in PEMFC, (2025). <https://thesis.unipd.it/handle/20.500.12608/90352>.

10 Informazioni di supporto

10.1 Preparazione dell'inchiostro catalitico in RDE

Tabella 5.1: Calcoli per la preparazione degli inchiostri catalitici. In verde le quantità da aggiungere nella vial. In arancione il volume di drop di inchiostro da depositare sull'elettrodo.

RDE Catalizzatore Standard								
		Step I	Step II	Step III				
	Cat [mg]	H ₂ O [ml]	Nafion [μl]	IPA [ml]	Pt Loading [μg/cm ²]	Pt wt. %	Diametro [cm ²]	μl drop
TEC10E50E	7,6	7,6	40	2,4	18	46,4	0,1963	10,06
Rapporto IC	I/C							
	0,454							
RDE Catalizzatori Pt/C/MnOx								
INPUT								
Pt%	C wt. %	Cat misurato [mg]	H ₂ O ml	IPA [ml]	Pt loading [ug/cm ²]	d [cm]	A [cm ²]	I/C
30%	65%	7,70	5,00	1,58	18,00	0,50	0,196	0,453653
OUTPUT								
Pt da depositare [μg]	Nafion nell'inchiostro [mg]	P Nafion sol. 5% [mg]	p Nafion 5% [mg/ml]	V Nafion [μl]	Vol TOT inchiostro [μl]	Pt TOT inchiostro [μg]	Conc. Pt inchiostro [μg/μl]	drop [μl]
3,5325	2,2705	45,411	924,000	49,2	6633,200	2310,00	0,348	10,14

10.2 Titolazione complessometrica con EDTA post-sintesi

Tabella 4.1: Risultati della titolazione complessometrica. In azzurro è riportata la massa di manganese espressa come Mn^{2+} rimasta in soluzione; in arancione è indicata l'efficacia della sintesi, definita come percentuale di manganese depositato rispetto a quello inizialmente introdotto; in grigio è riportata la percentuale di manganese effettivamente presente nel catalizzatore finale.

150 °C 5 min $KMnO_4/MnSO_4$ (2:3)n + HNO_3					
	Prova 1	Prova 2	Prova 3	DEV. ST	Unità di misura
Volume EDTA	5,7	5,7	5,75	0,03	[ml]
Molarità EDTA		0,001			[mol/L]
Moli di EDTA		5,72E-06			[mol]
Moli di Mn^{2+}		5,72E-06			[mol]
MM Mn		54,94			[g/mol]
Massa Mn^{2+}		0,31			[mg]
Massa Mn^{2+} in 15ml		4,71			[mg]
Massa di Mn nel catalizzatore		5,00			[mg]
% Mn depositato		5,78%			[-]
Massa C		65,00			[mg]
%Mn depositato Vs. C		0,41%			[-]

150 °C 30 min $KMnO_4$ + HCl					
	Prova 1	Prova 2	Prova 3	DEV. ST	Unità di misura
Volume EDTA	5,7	5,75	5,65	0,05	[ml]
Molarità EDTA		0,001			[mol/L]
Moli di EDTA		5,70E-06			[mol]
Moli di Mn^{2+}		5,70E-06			[mol]
MM Mn		54,94			[g/mol]
Massa Mn^{2+}		0,31			[mg]
Massa Mn^{2+} in 15ml		4,70			[mg]
Massa di Mn nel catalizzatore		5,00			[mg]
% Mn depositato		6,06%			[-]
Massa C		65,00			[mg]
%Mn depositato Vs. C		0,43%			[-]

T.amb 24 h KMnO ₄ /MnSO ₄ (2:3)n					
	Prova 1	Prova 2	Prova 3	DEV. ST	Unità di misura
Volume EDTA	2	1,9	2	0,06	[ml]
Molarità EDTA		0,001			[mol/L]
Moli di EDTA		1,97E-06			[mol]
Moli di Mn ²⁺		1,97E-06			[mol]
MM Mn		54,938			[g/mol]
Massa Mn ²⁺		0,1080			[mg]
Massa Mn ²⁺ in 15ml		1,6207			[mg]
Massa di Mn nel catalizzatore		5			[mg]
% Mn depositato		67,59%			[-]
Massa C		65			[mg]
%Mn depositato Vs. C		4,83%			[-]