# 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

# Elettro-ossidazione dell'acido formico attraverso nanostrutture biomimetiche



# Relatori

prof. Alessandro H.A. Monteverde Videla prof. Debora Fino prof. Marco Piumetti

Candidato

Beatrice Marinoni

Marzo 2021

# Indice

Introduzione	
CAPITOLO 1. Celle a Combustibile 1.1 Basi Fondamentali 1.2 Efficienza e Prestazioni di cella 1.2.1 Variabili che influiscono sulla prestazione di una CC 1.3 Tipologie di CC e Applicazioni.	1 2 3 3
1.3.1 PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells).1.3.2 AFC (Alkaline Fuel Cells).	4 5
1.3.3 PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)	6
1.3.4 MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)	7
1.3.5 SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)	8
1.4 Svantaggi legati all'utilizzo di H2 come combustibile nei sistemi PEMFC	9
1.5 Sostenibilità delle celle a combustibile	11
CAPITOLO 2. Celle a Combustibile ad Acido Formico (DFAFC)	15
2.1 DFAFC	15
2.2 Proprietà dell'acido formico come combustibile per le CC	22
2.2.1 Stabilità chimica	22
2.2.2 Infiammabilità	22
2.2.3 Stato liquido	23
2.2.4 Tossicità	24
2.2.5 Corrosività	24
2.2.6 Costi	25

2.2.5 Corrosività	24
2.2.6 Costi	25
2.3 Elettrocatalisi	27
2.3.1 Catalizzatori anodici a base Pt	29
2.3.2 Catalizzatori anodici a base Pd	31
2.3.3 Catalizzatori catodici per la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR)	32
2.4 Prestazioni di una DFAFC	33
2.5 Fattori che influenzano le prestazioni di cella	35
2.5.1 Effetto della pressione	36
2.5.2 Effetto dello spessore della membrana	37
2.5.3 Effetto dell'umidità relativa	37
2.5.4 Effetto della portata dei reagenti	38
2.5.5 Effetto della tecnica di fabbricazione del MEA	40
2.6 Applicazioni	43

CAPITOLO 3. Stato dell'arte sul meccanismo dell'elettro-ossidazione dell'acido formico43
CAPITOLO 4. Basi fondamentali per la sintesi di catalizzatori efficienti
4.1 Catalisi eterogenea: principi fondamentali55
4.1.1 Differenze principali tra catalisi omogenea e catalisi eterogenea
4.2 L'importanza della nanoscala in elettrocatalisi60
4.3 Principi della sintesi by-design
4.3.1 Effetto del "terzo corpo"63
4.3.2 Effetto elettronico
4.3.3 Dipendenza dell'attività catalitica dalla "faccia" o facet67
CAPITOLO 5. Catalizzatori per la FAEOR69
5.1 Ruolo del supporto catalitico69
5.2 Panoramica sui catalizzatori impiegati per la FAEOR71
5.3 Stato dell'arte sui principali catalizzatori a base Pt per la FAEOR74
5.4 Stato dell'arte sui principali catalizzatori a base Pd per la FAEOR95
CAPITOLO 6. Attività sperimentale111
6.1 Sostanze chimiche111
6.2 Sintesi degli elettrocatalizzatori111
6.2.1 Sintesi del PtBi/C111
6.2.2 Sintesi del PtPd/C114
6.3 Caratterizzazione elettrochimica115
6.3.1 RDE115
6.3.2 Voltammetria ciclica (CV)119
CAPITOLO 7. Risultati dell'esperimento121
Conclusioni
Riferimenti143
Ringraziamenti155

### Introduzione

Il qui presente lavoro di Tesi Magistrale si pone l'obiettivo di dimostrare il potenziale utilizzo dell'acido formico come combustibile per la generazione di elettricità, prevalentemente in applicazioni di tipo portatile (laptops, droni, ecc.). Previo excursus sulla tecnologia e sulle principali tipologie di celle a combustibile, nonché dei loro costi ed efficienza energetica, si introducono le DFAFC, con particolare attenzione alle proprietà del *fuel* acido formico. Esso, infatti, è il candidato ideale sulla carta, in quanto non è tossico come il metanolo e può essere prodotto in maniera del tutto sostenibile. Tale aspetto è molto importante ai fini della commercializzazione su larga scala delle DFAFC, in quanto l'attenzione verso l'ambiente è sempre crescente a causa dei livelli di emissioni di  $CO_2$  sempre maggiori e del preoccupante fenomeno dello scioglimento dei ghiacci (permafrost compreso). Tuttavia, il costo relativamente elevato di una DFAFC è dovuto per il 35-45 % al catalizzatore.

Il focus di tale lavoro è dunque quello di evidenziare le strategie della sintesi *by-design* degli elettrocatalizzatori nanometrici a base Pt e Pd (capitolo 4), al fine di ridurre al minimo il quantitativo di metallo utilizzato. A tale scopo si ricorre all'impiego di ad-atomi che adsorbono sulla superficie metallica e agiscono secondo il principio del "terzo corpo", modificando la geometria e la disposizione elettronica della superficie catalitica. Si ricorre inoltre all'uso di cocatalizzatori, prevalentemente ossidi dei metalli di transizione, per stabilizzare l'elettrocatalizzatore e aumentarne la tolleranza al CO<sub>ads</sub>. Infine, le strategie di sintesi prevedono anche l'elaborazione di nanostrutture ordinate, al fine di far crescere le NP cristalline in maniera controllata e far sì che possano espletare la loro funzione catalitica al meglio, senza agglomerarsi e formare cluster che andrebbero a bloccare i siti attivi entro i quali avviene la FAEOR. Per fare tutto ciò è importante capire al meglio il meccanismo della FAEOR su Pt e Pd, il quale è in realtà costituito dall'insieme di due diversi cammini: diretto e indiretto. Il cammino diretto si verifica prevalentemente sulle superfici di Pd, mentre quello indiretto sulle superfici di Pt, maggiormente soggetto alla formazione della specie velenosa CO. Lo stato dell'arte sul meccanismo della FAEOR occupa interamente il terzo capitolo.

Il capitolo 5 è interamente dedicato ai principali catalizzatori impiegati per la FAEOR, con particolare attenzione al metodo di sintesi e al loro supporto. Il ruolo del supporto catalitico è infatti molto importante al fine di una buona attività; i supporti carboniosi inoltre sono anche sostenibili, in quanto possono essere ottenuti da materiali agricoli di scarto, con duplice vantaggio in quanto contengono eteroatomi che ne migliorano le caratteristiche (ad esempio azoto). Si discute il ruolo e la funzione di ogni promotore, co-catalizzatore o ad-atomo per ogni elettrocatalizzatore dai dati di letteratura, trovando una spiegazione a tale comportamento sulle basi teoriche precedentemente introdotte. Segue la caratterizzazione elettrochimica dei diversi catalizzatori, al fine di evidenziare quali sono i più attivi e promettenti come catalizzatori anodici in una DFAFC operante in condizioni reali.

Nel corso dell'attività sperimentale, si sono sintetizzati due campioni catalitici (precedentemente analizzati dalla letteratura): il PtBi/C e il PtPd/C. Per la sintesi si è impiegato il *polyol reflux method*, mentre per le caratterizzazioni elettrochimiche un RDE. Insieme ai catalizzatori sintetizzati in laboratorio, si è testato un catalizzatore commerciale, il Pt<sub>3</sub>Co/C. Lo scopo di tale attività è innanzitutto trovare un riscontro con i dati di letteratura e in secondo luogo mostrare come la sintesi giochi un ruolo fondamentale nell'attività di tali nanosistemi.

Segue il capitolo 7, in cui si presentano i risultati dell'attività sperimentale mediante diversi grafici. Per ogni catalizzatore testato si confrontano:

- le CV in soluzione del solo elettrolita e poi in presenza dell'elettrolita e del reagente acido formico a 0 rpm;

- le CV a diverse velocità del disco in soluzione elettrolita più reagente, in particolare a 300 rpm, 600 rpm, 1200 rpm e infine a 1500 rpm.

L'elettrolita impiegato è l'acido solforico  $H_2SO_4$  in concentrazione 0,5 M, mentre l'acido formico è 1 M. La velocità di scansione del potenziale si mantiene costante e uguale a 20 mV s<sup>-1</sup>. Segue il confronto con lo stato dell'arte relativo ai principali catalizzatori a base Pt e Pd precedentemente analizzati (si veda il capitolo 5), mediante tre grandezze fondamentali per l'attività catalitica:

- ECSA,  $m^2 g^{-1}$
- *Mass Activity*, mA mg<sup>-1</sup>
- Current Density, mA cm<sup>-2</sup>

Si normalizzano le diverse densità di corrente rispetto alle effettive aree geometriche dei WE utilizzati e si ottiene il seguente grafico riassuntivo per il confronto delle correnti ottenute dalla FAEOR (figura 7.16).



Figura 7.16: Intensità di corrente ottenuta dalla FAEOR sui catalizzatori sintetizzati in laboratorio e sui catalizzatori analizzati precedentemente in letteratura.

Si nota come i catalizzatori sintetizzati in laboratorio siano in linea con i risultati presenti in letteratura. Grazie all'attività di confronto è possibile stabilire che l'acido formico è un potenziale *fuel* del tutto sostenibile per le DFAFC nelle applicazioni portatili. L'attività catalitica per la FAEOR necessita di un'ulteriore spinta per rendere tali sistemi commercializzabili e a tal proposito nelle conclusioni sono illustrati i diversi metodi attraverso cui ciò è realizzabile, al fine di abbattere i costi del catalizzatore nobile anodico (il quale consta di circa il 40% del costo totale della cella). Infine, sono inseriti in ordine di comparsa i riferimenti consultati (bibliografici, *papers* e siti internet) e i ringraziamenti.

#### 1. Celle a Combustibile

#### 1.1 Basi Fondamentali

Le celle a combustibile sono sistemi di generazione di energia elettrica ad alta efficienza (compresa solitamente nel campo 40-60% in base alla tipologia di impianto) che possono impiegare sia combustibili tradizionali (gasolio, GPL, gas naturale, benzina, etc.), sia combustibili alternativi che consentono di ottenere una sinergia tra elevate efficienze e basse (se non nulle) emissioni. Sono sistemi elettrochimici in grado di convertire a temperatura costante l'energia chimica in energia elettrica mediante una coppia di reazioni redox; tali sistemi sono formati essenzialmente da tre componenti: un anodo, un catodo e un elettrolita.

Le celle possono essere alimentate con combustibili sia gassosi (idrogeno o metano) sia liquidi (di solito si tratta di piccole molecole organiche), e si differenziano principalmente per l'elettrolita impiegato. Tra i combustibili alternativi di maggior interesse vi è senz'altro l'idrogeno, inteso come vettore energetico abbinato alla produzione di energia da fonti rinnovabili, e i biocombustibili derivati da scarti agricoli (metanolo, etanolo, biogas, etc.) [1,2,3].

La reazione più semplice coinvolta è sicuramente quella che vede l'idrogeno impiegato come *fuel* :

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \to H_2O(l)$$
 (1.1)

Nella suddetta reazione [eq.(1.1)] l'idrogeno gassoso si combina con l'ossigeno gassoso e ne consegue la formazione di acqua. Il principio di funzionamento di una cella a combustibile fu scoperto nel 1839 da Sir William Grove, il quale realizzò successivamente (1842) una batteria da 50 celle utilizzando acido solforico diluito come elettrolita; il progetto fu poi abbandonato a causa della scarsa potenza ottenuta. Quasi cent'anni dopo, il lavoro di Sir William Grove venne ripreso e implementato dall'ingegnere Francis Th. Bacon. Negli anni Sessanta e Settanta la NASA impiegò sistemi di celle a combustibile come sorgenti di elettricità per viaggi spaziali della durata superiore a quattordici giorni; le celle in questione mostravano una potenza specifica otto volte superiore a quella delle migliori batterie allora disponibili. Nel 1973 l'interesse verso le celle a combustibile si ravvivò, in occasione dell'embargo del petrolio da parte dei paesi arabi. La messa a punto delle prime membrane polimeriche a conduzione protonica risale invece ai primi anni Ottanta [2].

La singola cella a combustibile (figura 1.1) è formata da due elettrodi porosi (anodo e catodo) separati da un elettrolita; gli elettrodi fungono da siti catalitici per le reazioni di cella. L'elettrolita ha invece la funzione di condurre gli ioni prodotti da una reazione e consumati all'altra, chiudendo il circuito elettrico nella cella. Il combustibile (in questo caso idrogeno gassoso) è alimentato all'anodo, dove si ossida sulla superficie catalitica a protone (ione H<sup>+</sup>) con cessione di elettroni. L'anodo fornisce pertanto gli elettroni e i protoni necessari per la reazione catodica. Gli elettroni fluiscono nel circuito esterno e forniscono energia elettrica, per poi giungere al catodo dove riducono l'ossigeno a ione ossidrile (OH<sup>-</sup>) con formazione di acqua. Le reazioni di cella (anodica e catodica) sono processi chimici catalizzati. I

catalizzatori sono infatti depositati (attraverso la preparazione di diversi inchiostri) sugli elettrodi, dove esplicano la loro fondamentale attività nei confronti delle reazioni di interesse.



Figura 1.1: Schema di una singola cella a combustibile del tipo PEM [4].

Una cella a combustibile funziona dunque come una batteria in quanto produce elettricità attraverso un processo elettrochimico, ma a differenza di quest'ultima consuma sostanze (reagenti) provenienti dall'esterno ed è quindi in grado di operare in maniera continua se sono presenti flussi continui di combustibile e ossidante (aria o ossigeno).

# 1.2 Efficienza e Prestazione di cella

Le celle a combustibile sono spesso descritte come motori elettrici, non soggetti alle limitazioni termodinamiche imposte dal ciclo di Carnot. L'efficienza di un motore termico è infatti funzione dei valori estremi di temperatura:

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{1.2}$$

L'andamento ideale di cella è definito dal suo potenziale di Nernst [eq.(1.3)], cioè dalla tensione di cella ideale. L'equazione di Nernst esprime la relazione tra il potenziale standard ideale ( $E^{\circ}$ ) per la reazione di cella e l'equilibrio ideale potenziale (E) a diversi valori di temperatura e pressione parziale dei reagenti e dei prodotti:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}}$$
(1.3)

L'efficienza di una cella a combustibile

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \tag{1.4}$$

è chiaramente funzione della variazione di energia libera standard per la reazione di cella. In condizioni standard (298 K e 1 atm), l'energia termica  $\Delta$ H nella reazione H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> è 285,8 kJ mol<sup>-1</sup> e l'energia libera disponibile per il lavoro utile è 237,1 kJ mol<sup>-1</sup>; ne consegue che l'efficienza ideale di una cella a combustibile operante con idrogeno e ossigeno è pari a 0,83. Essendo la tensione di cella effettiva inferiore a quella ideale (a causa di perdite associate alla polarizzazione della cella stessa e alla caduta ohmica), l'efficienza reale risulta minore:

$$\eta = \frac{energia\ utile}{\Delta H} = \frac{potenza\ utile}{\left(\frac{\Delta G}{0.83}\right)} = \frac{V_{attuali} \cdot I}{V_{ideali} \cdot I/0.83} = \frac{V_{attuali}}{V_{ideali}} \cdot 0.83$$
(1.5)

La tensione ideale di una CC operante in modo reversibile con ossigeno e idrogeno puri in condizioni standard è pari a 1,229 V. Una cella a combustibile può funzionare a diverse densità di corrente (mA cm<sup>-2</sup>); la corrispondente tensione di cella determina quindi l'efficienza reale del sistema. Diminuendo la densità di corrente aumenta la tensione di cella, aumentando così l'efficienza della CC.

Il potenziale effettivo di cella risulta minore rispetto al suo potenziale di equilibrio a causa delle perdite irreversibili; i fenomeni che contribuiscono a tale effetto sono: la sovratensione di attivazione, la sovratensione ohmica e la sovratensione di concentrazione [2].

#### 1.2.1 Variabili che influiscono sulla prestazione di una CC

La prestazione di una cella a combustibile è influenzata da alcune variabili (temperatura, pressione, composizione dei gas reagenti, usi, densità di corrente) e da altri fattori (impurità, vita utile della cella) che possono causare una diminuzione del potenziale ideale di cella e perdite di tensione. I parametri di funzionamento sono stabiliti in modo tale da soddisfare i requisiti delle applicazioni delle CC: costi minori e una vita media accettabile per il sistema.

Il punto di progetto ad alta densità di corrente per le applicazioni veicolistiche richiede piccole dimensioni, ma anche un'efficienza minore (a causa della tensione di cella minore) e un maggior costo operativo.

L'aumento di temperatura è vantaggioso nei sistemi CC, in quanto comporta un aumento della velocità di reazione e di trasferimento di massa; la resistenza di cella è inferiore grazie all'elevata conducibilità termica dell'elettrolita. La tolleranza al CO degli elettrocatalizzatori a base Pt migliora all'aumentare della temperatura, tuttavia è necessaria prudenza alle alte temperature in quanto si potrebbe verificare la sinterizzazione dei catalizzatori e/o avere perdita di elettrolita a causa dell'evaporazione.

L'aumento di pressione presenta diversi effetti positivi: in accordo all'eq.1.3 migliora la tensione ideale di cella e quindi l'efficienza del sistema. La solubilità dei gas aumenta e la quantità di elettrolita persa per evaporazione è ridotta. Operare a pressione maggiore significa però aumentare considerevolmente i costi dei reagenti in termini di pressurizzazione, nonché prevedere spessori maggiori per le tubazioni [2,3,4].

# 1.3 Tipologie di CC e Applicazioni

Le celle a combustibile si differenziano principalmente per la tipologia di elettrolita impiegato. Le tecnologie principali sono PEMFC, AFC, PAFC, MCFC e SOFC con un campo di temperatura che si estende oltre i 600°C ed efficienze variabili tra il 40 e il 60% (considerando di trovarsi al 50% della potenza massima) [2]. Nei dispositivi operanti ad alta temperatura (MCFC e SOFC) è possibile aumentare l'efficienza globale oltre l'80%, abbinando loro un sistema di recupero del calore [4]. Le applicazioni principali delle celle a combustibile sono nei dispositivi portatili (potenza nel campo 10-100 W), nel campo dei

trasporti (potenza compresa nel campo 5-200 kW) e in processi stazionari (potenza 1 kW- 10 MW). Le CC si possono impiegare anche in impianti ibridi con turbine a gas, nella generazione ausiliaria e nei sistemi avanzati per applicazioni militari quali sommergibili, veicoli autonomi terrestri e marini, oltre che apparati per radio ed elettronica portatile. Impiegando tali sistemi si è indipendenti dalla presa a muro, il che è ovviamente un enorme vantaggio per tutte le applicazioni mobili sopra discusse.

Fondamentali caratteristiche di questi sistemi, oltre all'alta efficienza e le basse emissioni, sono la modularità e la scalabilità. Attraverso un semplice dimensionamento degli elementi costituenti (elettrodi ed elettrolita) o un loro collegamento in serie è possibile progettare sistemi con caratteristiche diverse; si ottengono così anche installazioni da parecchi MW.

#### 1.3.1 PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells)

La tecnologia PEM (figura 1.1) è la più sviluppata e ormai prossima ad essere impiegata su larga scala per le celle operanti a bassa temperatura. Il campo di temperatura operativo è infatti 60-100°C. Idrogeno e ossigeno (entrambi gassosi) vengono ossidati e ridotti ad anodo e catodo. All'anodo si ha l'ossidazione dell'idrogeno:

$$H_2 \to 2H^+ + 2e^- \tag{1.6}$$

e al catodo si verifica la riduzione dell'ossigeno:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \to 2H_2O$$
 (1.7)

La reazione elettrochimica di cella è rappresentata dall'eq.1.1. Sulla superficie elettrodica sono deposti catalizzatori (convenzionalmente a base Pt) per le due semi reazioni di cella, con composizione differente per anodo e catodo. I due elettrodi sono separati da una membrana polimerica a solido ionico, tipicamente Nafion® (una membrana perfluorinata a base di acido solfonico). I protoni sui gruppi solfonici -SO<sub>3</sub>H "saltano" da un sito acido all'altro; i pori permettono il movimento dei cationi, ma le membrane non conducono anioni o elettroni. La gestione dell'acqua nelle celle a combustibile di tipo PEM è fondamentale nella progettazione e per il funzionamento delle stesse: la conducibilità delle membrane perfluorurate dipende fortemente dal livello di idratazione. I reagenti devono quindi essere umidificati per evitare l'evaporazione dell'acqua, nonostante la generazione di acqua al catodo [eq.(1.7)]. Per tale motivo, a temperature superiori a 100°C a pressione atmosferica, la conducibilità di una PEMFC diminuisce significativamente a causa della disidratazione. Si possono raggiungere temperature leggermente superiori solo se i reagenti sono a pressioni superiori a quella del vapore acqueo. L'efficienza (elettrica) tipica è del 40-50% e la tolleranza alla specie dannosa CO è inferiore a 50 ppm. La densità di potenza è di 50-150 mW cm<sup>-3</sup>, mentre il campo di potenza tipico è 0,001-1000 kW. Gli ossidanti impiegati sono ossigeno e aria. [2,3].

Le PEMFC possono impiegare anche combustibili liquidi come il metanolo (DMFC) e altre piccole molecole organiche, come avviene nel caso delle DFAFC (*Direct Formic Acid Fuel Cell*). Il capitolo 2 sarà dedicato interamente a questa tipologia di celle a combustibile, oggetto di interesse crescente nello scenario globale per applicazioni di avanguardia ed ecosostenibili. L'applicazione principale di una PEMFC è nel campo veicolistico come fonte di propulsione veicolare. Le auto a idrogeno (figura 1.2) presentano tuttavia diverse problematiche, dovute agli svantaggi nell'utilizzo dell'idrogeno come *fuel* discussi nella sezione 1.4. Le DMFC sono utilizzate nelle applicazioni portatili in sostituzione delle batterie [2].

La durabilità e i costi rappresentano le sfide primarie per rendere le PEMFC commercialmente competitive con le tradizionali tecnologie veicolistiche. Secondo un'analisi

dei costi del 2015, il costo di una PEMFC automotive da 80 kW/net (a H<sub>2</sub> diretto) è stimato a 53 kWnet se fabbricata in un volume di 500,000 units/year (figura 1.3). Il costo della membrana ammonta a circa il 5,6%. Il target imposto per la fine del 2021 è di 40 kWnet con l'attuale tecnologia nel settore automotive. Per ottenere una competitività economica sul lungo termine, è necessario che il target di costo scenda a 30 kWnet. [6].



Figura 1.2: Auto a idrogeno [5].



Figura 1.3: Analisi dei costi di un sistema automotive PEMFC da 80 kW/net su una proiezione di un volume di 500,000 units/year [6].

#### 1.3.2 AFC (Alkaline Fuel Cells)

Le AFC utilizzano un elettrolita alcalino, per esempio una soluzione acquosa di KOH, impregnante una matrice porosa. La concentrazione di idrossido varia dal 33% per celle

operanti alla temperatura di 80-90°C all'85% per le poche operanti alla temperatura di 250°C. All'anodo si ha l'ossidazione di idrogeno puro:

$$H_2 + 20H^- \to 2H_20 + 2e^-$$
 (1.8)

Al catodo:

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \to 2OH^- \tag{1.9}$$

La reazione totale è:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O \tag{1.10}$$

Lo ione che attraversa l'elettrolita è  $OH^-$ , il quale reagisce all'anodo [eq.(1.8)] con l'idrogeno di alimentazione rilasciando elettroni e producendo acqua. A catalizzare la reazione vi possono essere individualmente Pt, Au, Ag e Pd ed è per questo motivo che le AFC sono le celle più economiche da realizzare. In questi sistemi è fondamentale impiegare reagenti puri, dunque è necessaria una sezione di purificazione dei reagenti.

L'efficienza di una singola cella è di circa il 55%, tuttavia presentano anch'esse alcune limitazioni:

- Sono estremamente intolleranti alla CO<sub>2</sub> (massimo 350 ppm) e abbastanza intolleranti al CO
- Si possono verificare problemi di tenuta, in virtù dello stato liquido dell'elettrolita
- Il sistema richiede una complessa gestione dell'acqua prodotta all'anodo
- La vita media è relativamente corta

Le applicazioni sono di tipo veicolistico, militare e spaziale. Le AFC sono state impiegate per la prima volta a partire dagli anni Sessanta dalla NASA. La densità di potenza è di 300-500 mW cm<sup>-3</sup>, per celle a basso peso e volumi ridotti.

#### 1.3.3 PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)

Le celle a combustibile ad acido fosforico sono presenti sul mercato dagli anni Novanta e vengono impiegate prevalentemente negli impianti di tipo stazionario. L'architettura di tali sistemi prevede due elettrodi in grafite con carica di metalli nobili, tra i quali è interposta una matrice di carburo di silicio che trattiene l'acido fosforico (concentrazione del 95%). Le PAFC operano fino a 210°C e i reagenti impiegati possono essere: idrogeno, metano, gas naturale, ossigeno o aria.

All'anodo si ha:

$$2H_2 \to 4H^+ + 4e^-$$
 (1.11)

Al catodo:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \to 2H_2O$$
 (1.12)

La reazione totale è la seguente:

$$2H_2 + O_2 \to 2H_2O \tag{1.13}$$

La densità di potenza è di 200-300 mW cm<sup>-3</sup> e il rendimento di conversione per una cella sola del 40%; se accoppiate a sistemi di recupero del calore (CHP) si arriva al 70%. L'elettrolita è liquido anche in questo caso, tuttavia è poco volatile fino a quasi 200°C. Va però ripristinato durante il funzionamento e inoltre bisogna essere molto cauti, in quanto si tratta di un liquido

corrosivo. Il costo del catalizzatore è elevato, e questi sistemi sono suscettibili all'avvelenamento da CO e  $H_2S$ .

#### 1.3.4 MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)

Le celle a combustibile di tipo a sali fusi operano alla temperatura di 600-800°C. A tali temperature l'elettrolita è fuso (miscela di carbonati di Li e K) e consente il passaggio degli ioni carbonato  $CO_3^{2-}$  dal catodo all'anodo (figura 1.4). Tale miscela elettrolitica è trattenuta da forze capillari dentro a un supporto ceramico di alluminato di litio. L'anodo è di Ni, il catodo di NiO-litiato. Non sono necessari catalizzatori nobili, in quanto è l'elevata temperatura di esercizio che sostiene le reazioni. All'anodo si ha:

$$H_2 + CO_3^{--} \to H_2O + CO_2 + 2e^-$$
 (1.14)

Al catodo:

1

$$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \to CO_3^{--} \tag{1.15}$$

La reazione complessiva di cella:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O \tag{1.16}$$

Si nota che al catodo si formano ioni carbonato che migrano attraverso l'elettrolita fino all'anodo, ma ciò avviene solo in presenza di sufficiente  $CO_2$ . La miscela comburente deve quindi contenere  $CO_2$  e se non fosse sufficiente la si dovrebbe integrare. Una singola cella di 1 m<sup>2</sup> genera una tensione di 0,75 V e una potenza di 1 kW. Le MCFC risultano un buon sistema per produrre energia elettrica a livello stazionario, data la loro flessibilità nell'utilizzo dei combustibili. La loro elevata temperatura di funzionamento permette inoltre di includere nell'impianto un processo di reforming interno per la produzione di idrogeno e un recupero del calore, con un rendimento globale vicino al 90%.

Tra i vantaggi di questi sistemi:

- Cinetiche veloci
- Alimentazione *multi-fuel*
- Catalizzatori economici
- Uso diretto di CO

Tra gli svantaggi:

- Problemi di corrosione
- Impianti non compatti
- Perdite di elettrolita
- Dissoluzione del catodo



Figura 1.4: Schema di una MCFC [7].

#### 1.3.5 SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)

Esse lavorano con un elettrolita molto resistente alle alte temperature costituito da ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio  $(ZrO_2 - 15\% Y_2O_3)$ . La temperatura di lavoro è di 1000°C, pertanto in questi sistemi non è necessario impiegare catalizzatori nobili. L'elettrolita è solido e non vi sono dunque problemi di tenuta e/o di corrosione. L'anodo è costituito da un composito ceramico-metallico e il catodo è costituito da LaMnO<sub>3</sub> drogato con Sr.

All'anodo:

$$H_2 + 0^{--} \to H_2 0 + 2e^-$$
 (1.17)

Al catodo:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \to 0^{--} \tag{1.18}$$

La reazione totale sarà:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O$$
 (1.19)

I maggiori vantaggi di questi sistemi sono:

- Flessibilità nel tipo di combustibile impiegato
- Possibile abbinare un impianto di cogenerazione (energia termica)
- Densità di potenza abbastanza elevate (80-240 mW cm<sup>-3</sup>)

Tra gli svantaggi:

- Problemi legati agli stress termici e meccanici dei materiali
- Problemi legati ai materiali sigillanti
- Costi di fabbricazione e dei materiali elevati



Figura 1.5: Schema di una SOFC [8].

Data la varietà di tecnologie e possibili applicazioni, diversi sono gli stati di avanzamento: a sistemi ancora protipali (AFC) si affiancano sistemi *market-entry* (SOFC) e altri in piena commercializzazione (PEMFC). Problemi connessi alla reperibilità e mancanza di infrastrutture per l'idrogeno hanno spinto verso l'utilizzo (in sistemi CC a bassa temperatura) di combustibili alternativi, in particolare alcoli derivati da biomasse (metanolo, etanolo, glicerolo, etc.) acido formico e sodio boroidruro.

# 1.4 Svantaggi legati all'utilizzo di H<sub>2</sub> come combustibile nei sistemi PEMFC

L'idrogeno è uno degli elementi più diffusi sulla terra ed è il gas più leggero del nostro pianeta, con una densità di 0,0899 kg cm<sup>-3</sup>. È presente nell'acqua e in tutti i composti organici e organismi viventi e non esiste in forma molecolare. L'idrogeno non è una fonte primaria di energia ma solo un mezzo di immagazzinamento della stessa (*energy carrier*) e dev'essere prodotto con dispendio energetico da altre fonti.

I processi principali per la produzione di idrogeno sono [9,10]:

- Elettrolisi
- Natural gas reforming
- Gassificazione del carbone
- Gassificazione della biomassa
- Reforming di liquidi derivanti dalla biomassa
- Idrogeno termico solare
- Idrogeno come sottoprodotto di un impianto industriale

Per il 97% l'idrogeno è prodotto a partire da combustibili fossili, portando all'emissione di elevate quantità di  $CO_2$ . Solo il 3% può essere considerato *green hydrogen*, prodotto cioè a partire da fonti rinnovabili, dal solare o tramite elettrolisi (figura 1.6).



Figura 1.6: Tecnologie per la produzione di H<sub>2</sub> [2].

La tecnologia PEMFC trova principalmente applicazioni veicolistiche, ma la grande distribuzione non ha ancora preso piede a causa dei costi elevati dovuti essenzialmente al trasporto e allo stoccaggio dell'idrogeno. Data la sua bassa densità è impensabile uno stoccaggio in condizioni normali: un serbatoio da 50 L conterrebbe solo 0,004495 kg di idrogeno, una quantità decisamente esigua. Il trasporto dell'idrogeno può avvenire:

- Allo stato gassoso: il trasporto, tramite autocisterna o gasdotto, di quantità di idrogeno energeticamente significative richiede pressioni dalle 200 alle 300 atm, contro le 75 atm necessarie al trasporto di gas naturale.
- Allo stato liquido: il trasporto dell'idrogeno allo stato liquido richiede il raffreddamento a temperature vicine ai -253°C, contro i -161°C per il metano. La liquefazione dell'H<sub>2</sub> ha un costo mediamente analogo a quello dello SR: liquefare idrogeno costa quasi quanto produrlo.

Ai costi legati alla produzione e al trasporto di idrogeno è necessario sommare quelli inerenti allo stoccaggio presso il punto di utilizzo, oltre ai costi di tutti gli impianti necessari di rigassificazione e distribuzione. Per quanto riguarda il futuro del trasporto, la ricerca si sta orientando verso metodi di stoccaggio chimico o chimico-fisico. Si tratta in pratica di sistemi porosi (idruri di litio o berillio) in grado di trattenere grandi quantità di idrogeno in volumi contenuti. Tali sistemi devono però essere in grado di rilasciare idrogeno a richiesta (con relativa semplicità),oltre che essere sicuri (atossici, non infiammabili, né tantomeno esplosivi). In alternativa agli idruri, si utilizzano materiali nanostrutturati a base di carbonio.

La carenza di una rete capillare di distribuzione dell'idrogeno, insieme alla mancanza di infrastrutture per fare il pieno resta dunque il freno maggiore alla tecnologia PEMFC per applicazioni veicolistiche (in Italia e non solo).

Le auto a idrogeno attualmente in commercio in Italia sono solo due: la Hyundai Nexo e la Toyota Mirai, a prezzi non del tutto accessibili come mostra la tabella 1.1.

Modello e Potenza, CV	Prezzo, €	Autonomia, km
Hyundai Nexo -163	69400	800
Toyota Mirai Fuel Cell- 155	66000	500

Tabella 1.1. Auto a idrogeno in commercio in Italia

Nonostante la situazione attuale in Italia, l'auto a idrogeno si sta dimostrando una buona alternativa sia alle auto tradizionali che a quelle elettriche: oltre ad essere ecologiche e rispettose dell'ambiente, presentano anche bassi consumi. Una vettura a idrogeno consuma circa 1 kg di idrogeno ogni 100 km, mentre una Fiat 500 (utilizzata come paragone in quanto una delle auto a minor consumo) consuma 3,8 1 di benzina ogni 100 km. Attualmente l'idrogeno costa 10  $\in$  al kg, contro il prezzo di 1,39  $\in$  al 1 per la benzina. Ne consegue che il prezzo al km per un'auto a idrogeno è di soli 0,10  $\in$ . L'auto a idrogeno consuma meno combustibile e anche il prezzo pro-chilometro è minore, tuttavia a causa delle limitazioni di cui si è discusso, non possono ancora essere considerate alternative economicamente competitive [10,11].

# 1.5 Sostenibilità delle celle a combustibile

La concentrazione atmosferica di  $CO_2$  ha raggiunto livelli che la Terra non vedeva da milioni di anni, segnando purtroppo un nuovo valore record (figura 1.7) nonostante le limitazioni imposte dalle misure di *lockdown* per contrastare la diffusione del virus covid-19. La riduzione delle emissioni in risposta al blocco economico ha avuto dunque un effetto trascurabile, contrariamente a quanto atteso. Il picco registrato a giugno 2020 è di 417,9 ppm: si tratta della più alta lettura mensile mai registrata. Le rilevazioni di biossido di carbonio presso la stazione di Mauna Loa sono estremamente puntuali, in quanto essa è sita in un luogo lontano dalle fonti di inquinamento e dove la vegetazione è scarsa. Per l'anno 2020, la concentrazione è di ben 2,4 ppm sopra il picco del 2019: il calo delle emissioni è infatti troppo piccolo (-5%) e limitato nel tempo per essere apprezzato.



**Figura 1.7**: Concentrazione atmosferica di CO<sub>2</sub> misurata presso la stazione di rilevamento di Mauna Loa, parte dello *Scripps Institution of Oceanography*, UC San Diego [12].

L'energia ricavata tradizionalmente da processi che impiegano combustibili fossili genera quantità eccessive di inquinanti e gas serra, causando l'innalzamento della temperatura media ovunque sul pianeta (figura 1.8). L'aumento di temperatura è deleterio, in quanto si incorre sempre più in fenomeni come lo scioglimento dei ghiacci (figura 1.9), difficoltà nelle coltivazioni agricole (e non solo) e innalzamento medio globale del livello del mare (figura 1.10).



Figura 1.8: Aumento della temperatura globale annuale in termini di differenza relativa rispetto al periodo 1850-1900 [13].



**Figura 1.9**: Area storica (linea nera) e proiezione (linee colorate) del permafrost artico fino al 2100. Le proiezioni mostrano la media multimodello CMIP5 e la deviazione standard per RCP2.6 (blu), RCP4.5 (arancione) ed RCP8.5 (rosso) [14].



Figura 1.10: Innalzamento medio globale del livello del mare, in m, al 2300. In blu si ha l'andamento a basse emissioni (RCP 2.6) e in rosso quello ad alte emissioni (RCP 8.5) [14].

Le proiezioni presentate non sono affatto rassicuranti ed è assolutamente necessario intervenire, sfruttando metodi di produzione dell'energia alternativi. Nella tabella 1.2 è presentato il confronto fra le diverse tecnologie per la produzione di energia elettrica.

	Efficienza	Campo di	Durabilità ,	Costi attuali,
Tecnologia	elettrica,%	potenza, MW	anni	\$/kW
Microturbine	27-30	0,025-0,5	> 5	600-1100
Fotovoltaico	10	0,1-1	>10	5000-10000
Eolico	50-70	Variabile	Variabile	300-1000
Celle a				
Combustibile	40-60	0,001-20	5	2000-3500

Tabella 1.2. Confronto fra le diverse tecnologie per la produzione di energia elettrica.

Tabella tratta da [2] con modifiche.

Se impiegate correttamente, le celle a combustibile sono rispettose dell'ambiente e ciò rappresenta un grande vantaggio rispetto alle altre tecnologie di conversione dell'energia. L'impatto ambientale delle CC dipende tuttavia anche dal loro contesto di utilizzo, ovvero dalla metodologia con cui si produce l'idrogeno utilizzato come combustibile. Per tale motivo, negli ultimi anni si sperimentano sempre più sistemi operanti con combustivi alternativi, quali l'acido formico.

# 2. Celle a Combustibile ad Acido Formico (DFAFC)

# 2.1 DFAFC

Una DLFC (*Direct Liquid Fuel Cell*) impiega direttamente un liquido come combustibile, ossidandolo all'anodo senza *reforming*. Piccole molecole organiche, come il metanolo e l'acido formico, rappresentano alternative promettenti (rispetto all'idrogeno) come fonte di combustibile per la CC. Il metanolo è senz'altro il combustibile più studiato e testato in questi sistemi: possiede infatti un elevato valore di densità di energia teorica, è ampiamente disponibile e presenta cinetiche anodiche ragionevoli. L'acido formico, tuttavia, possiede alcune caratteristiche che lo rendono un'alternativa allettante in alcune applicazioni rispetto al metanolo.

Oggigiorno, la cattura e la conversione della  $CO_2$  sono una priorità sociale, economica e tecnologica a causa dell'emergenza relativa al cambiamento climatico. Per rendere il sequestro di  $CO_2$  conveniente è necessario sviluppare strategie per convertirla in prodotti fruibili. Uno dei modi più semplici per fare ciò è la riduzione di  $CO_2$  ad acido formico; in questo modo, l'energia rinnovabile, intermittente e imprevedibile, potrebbe essere "immagazzinata" nell'acido formico senza ulteriore rilascio di  $CO_2$  in atmosfera.

Nel 2018 è stato realizzato in Svizzera il primo impianto che produce energia dall'acido formico; si tratta di un impianto su scala economico ed efficiente. È composto da due unità principali: un *reformer* dell'idrogeno (l'elemento che "estrae" l'H<sub>2</sub> dall'acido formico) e da una PEMFC che converte l'idrogeno in energia elettrica. La prima unità realizzata presenta una potenza di 800 W ed è in grado di produrre annualmente 7000 kWh di energia dall'acido formico, con un'efficienza elettrica del 45%. L'acido formico impiegato nel processo può essere prodotto sia da rifiuti vegetali che dall'idrogenazione della CO<sub>2</sub> rilasciata dal reforming dell'idrogeno. In questo modo, la tecnologia si può definire sostenibile e rinnovabile [15].

Nonostante sia facile da trasportare e da immagazzinare anche per lunghi periodi, l'acido formico possiede una densità energetica minore rispetto agli altri combustibili (tabella 2.1): a ciò si può rimediare impiegando un'elevata concentrazione di acido formico nel *feed* [16,17].

Combustibile	Densità di energia teorica, kWhL <sup>-1</sup>
Metanolo	5,9
Acido formico	2,104
Idrogeno @15 MPa	0,4

Tabella 2.1. Valori di densità di energia teorica per diversi combustibili utilizzati nelle CC.

I valori di densità di energia di metanolo e acido formico sono di molto superiori a quello dell'idrogeno compresso a 15 MPa. Le soluzioni di acido formico hanno una densità di energia minore rispetto alle soluzioni di metanolo su base volumetrica e gravimetrica (figura 2.1).



**Figura 2.1**: Densità di energia volumetrica (linea continua) e gravimetrica (linea tratteggiata) di soluzioni acquose di metanolo e acido formico a 20°C e 101,3 kPa [16].

Nel caso delle CC ad acido formico (DFAFC) si sono ottenuti elevati valori di densità di potenza, ovvero elevate prestazioni di cella. Tuttavia, così come nelle DMFC, vi sono diversi aspetti che costituiscono vere e proprie sfide, tipici dei sistemi PEM: reazioni anodiche relativamente lente (rispetto all'ossidazione dell'H<sub>2</sub> nei classici sistemi H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) e fenomeni di *fuel crossover*, ovvero attraversamento della membrana da parte del *fuel* dall'anodo al catodo. Al catodo, il combustibile può reagire direttamente con l'ossigeno, generando calore indesiderato senza la produzione di elettricità. Nel caso delle DFAFC il fenomeno di *crossover* attraverso il Nafion® è decisamente più contenuto (6 volte inferiore rispetto al caso con metanolo) grazie alla sua natura anionica: l'acido formico dissocia parzialmente in ioni formiato HCOO<sup>-</sup>, i quali sono respinti dai gruppi solfonati presenti nella membrana [16,17]. L'aspetto più critico nelle DFAFC è la tendenza dell'acido formico a formare specie intermedie del tipo -CO nel corso della reazione di ossidazione anodica; le specie di questo tipo sono notoriamente dei veleni nei confronti dei catalizzatori a base platino. L'elettrocatalisi della reazione di ossidazione anodica rappresenta dunque il fattore determinante per il successo nelle applicazioni di un sistema DFAFC.

La reazione complessiva in una DFAFC è equivalente alla reazione di combustione dell'acido formico:

$$HCOOH + \frac{1}{2}O_2 \to CO_2 + H_2O$$
 (2.1)

L'acido formico potrebbe essere impiegato come *fuel* in una moltitudine di CC, tuttavia la necessità di operare a bassa temperatura nelle applicazioni di interesse, ne restringe l'utilizzo nei sistemi PEM o nelle AFC. Nel caso delle CC di tipo alcalino però, la chimica dell'acido formico cambierebbe, portando alla formazione di sali di formiato, i quali possiedono valori bassissimi di densità di energia. Di conseguenza, i sistemi di tipo PEM sono diventati il focus delle DFAFC operanti a bassa temperatura (figura 2.2) [16].



Figura 2.2: Schema di una DFAFC [16].

Il cuore di una PEMFC è il MEA (*Membrane Electrode Assembly*). Ogni MEA è costituito dai due elettrodi (anodo e catodo) sui quali è deposto un sottilissimo strato di catalizzatore, legato a entrambi i lati da una membrana a scambio protonico (figura 2.3). Un MEA con questa configurazione è noto come 5-*Layer* MEA. Un'alternativa strutturale è il 3-Layer MEA: si ha la PEM "schiacciata" tra i due elettrodi, ciascuno ricoperto da catalizzatore (figura 2.4). Il 3-*Layer* MEA è anche denominato CCM (*Catalyst Coated Membrane*).

La differenza chiave tra i due tipi di MEA (5-Layer e 3-Layer) è la presenza di un Gas Diffusion Layer (GDL) preselezionato. Nel 5-Layer MEA, il GDL è composto da una copertura di carbonio standard, sulla quale è applicato uno strato microporoso (MPL) da ogni lato. La copertura è realizzata in Teflon per far sì che l'acqua prodotta durante il processo sia allontanata dai siti attivi del catalizzatore. Lo strato microporoso è in polvere di carbonio, ottenuta in uno *slurry* con una soluzione di Teflon e applicata alla copertura per renderla omogenea e permettere al catalizzatore di essere depositato in maniera ottimale. La struttura microporosa del MPL facilita l'accesso ai siti attivi per la reazione di cella.

Nel 3-Layer MEA non sono presenti GDLs preselezionati: in questo modo è possibile testarne diversi per trovare quello ottimale. Lo svantaggio in questo caso è che il catalizzatore dev'essere applicato direttamente sulla membrana, il che è un'operazione molto delicata, in quanto la membrana si dilata man mano che si bagna. Entrambe le configurazioni sono performanti dopo il periodo di *break-in* per il MEA (24 ore di solito). In questo periodo, l'acqua prodotta al catodo è distribuita attraverso la membrana per idratarla. I 5-Layer MEAs sono solitamente più economici dei 3-Layer MEAs, per via del minor tempo di fabbricazione.



Figura 2.3: Schemi del MEA, sezione e dettagli strutturali [2].



Figura 2.4: Schema delle diverse architetture del MEA [18].

I componenti principali del MEA e le loro funzioni sono presentati in tabella 2.2. Il MEA ha un forte impatto sulle prestazioni della CC, sulla durabilità, sui costi: maggiore è la densità di potenza generata per unità di superficie di MEA, minore è l'*hardware* esterno necessario (*stack* più piccoli, più leggeri e meno costosi).

A seconda delle dimensioni (ovvero della sua superficie) e dei materiali catalitici di rivestimento, nonché dei supporti carboniosi utilizzati, il MEA ha diversi costi. Si va da cifre economiche (50 \$ circa per un 5-*Layer* MEA) sino a 500 \$ per un 3-*Layer* MEA [18].

Nell'ambiente acido di una PEMFC, le reazioni anodica e catodica per il sistema DFAFC sono rispettivamente:

$$HCOOH \to CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$
 (2.2)

$$2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O \tag{2.3}$$

I protoni generati all'anodo si muovono attraverso la membrana per giungere al catodo, mentre gli elettroni viaggiano nel circuito esterno, per poi combinarsi con l'ossigeno al catodo dove si ha la formazione di acqua. Questo è in sintesi ciò che avviene in ogni sistema di tipo PEM, così come descritto ampiamente nel capitolo 1. Il potenziale teorico di equilibrio  $E^0$  (in condizioni standard) per la reazione anodica è 0,19 V, mentre per la reazione catodica è 1,23 V. La variazione dell'energia libera di Gibbs complessiva per queste reazioni combinate è uguale a 262 kJ mol<sup>-1</sup>, equivalente a una tensione reversibile standard di cella di 1,41 V [16]. Il valore cambia leggermente a seconda della fonte; nel riferimento [19] ad esempio OCV = 1,48 V, mentre nel riferimento [17] OCV = 1,45 V. Il rendimento termodinamico di questi sistemi è elevato, come mostra la tabella 2.3.

Componente	Funzione
	Alimentazione e distribuzione del fuel
	Conduttività elettronica
	Rimozione del calore dalla zona di reazione
	Alimentazione H <sub>2</sub> O (vapore) e distribuzione
Substrato anodico	nell'elettrocatalizzatore
	Catalisi della reazione anodica
	Conduzione protoni dentro alla PEM
	Trasporto dell'H <sub>2</sub> O
Strato catalitico anodico	Conduttività protonica
	Conduttività protonica
	Trasporto dell'H <sub>2</sub> O
Membrana a scambio protonico (PEM)	Isolamento elettronico
	Catalisi della reazione catodica
	Trasporto dell'O2 ai siti attivi
	Conduttività protonica dalla PEM ai siti
	attivi
	Conduttività elettronica dal substrato alla
	zona di reazione
	Rimozione dell'H2O dalla zona di reazione
	verso il substrato
	Generazione e rimozione del calore di
Strato catalitico catodico	reazione
	Alimentazione e distribuzione dell'ossidante
	Conduttività elettronica verso le zone di
	reazione
Substrato catodico	Trasporto H <sub>2</sub> O (vapore)

 Tabella 2.2. Componenti del MEA e loro funzioni.

		Efficienza energetica
Combustibile	$E_e^0$ , V	reversibile, %
Acido formico	1,41	106
Metanolo	1,21	97
Idrogeno	1,23	83

**Tabella 2.3**. Tensione di cella ideale di equilibrio  $(E_e^0)$  ed efficienza termodinamica per<br/>l'acido formico rispetto agli altri combustibili.

Tabella tratta da [16] con modifiche.

Il valore minore di densità di energia per l'acido formico (2,104 kWhL<sup>-1</sup>) trova spiegazione nella reazione anodica [eq. (2.2)]: qui sono prodotti solo due elettroni per mole di acido formico, meno di quelli prodotti da altre molecole organiche come evidenziato nella tabella 2.4.

 Tabella 2.4: Elettroni rilasciati per mole di combustibile nella reazione anodica di una PEMFC.

Combustibile	Elettroni rilasciati per mole di <i>fuel</i>
.Metano	4
Metanolo	6
Etanolo	12
Acido formico	2

Il fatto che nella reazione anodica complessiva dell'acido formico siano coinvolti meno elettroni, non è solo uno svantaggio in termini di densità energetica minore. La reazione di elettro-ossidazione anodica prevede infatti meno *steps*, con conseguente vantaggio nell'utilizzo del *fuel* e cinetica più veloce rispetto ad altri sistemi. Il vantaggio maggiore dell'impiego di acido formico come combustibile, tuttavia, risiede nella presenza di due atomi di ossigeno nella sua struttura: ciò significa che non è necessario introdurre acqua al catodo per completare la reazione di ossidazione dell'acido, cosa che avviene invece nel caso dell'ossidazione del metanolo:

$$CH_3OH + H_2O \to 6H^+ + 6e^- + CO_2$$
 (2.4)

La necessità di introdurre acqua nei sistemi DMFC implica che la concentrazione di metanolo debba essere inferiore al 50% mol (cioè 10,6 mol L<sup>-1</sup> o 36% wt) [16], mentre l'acido formico può essere impiegato nella cella (almeno idealmente) senza alcuna diluizione. Recentemente si è dimostrato che l'acido formico non agisce solo come combustibile nelle DFAFC, ma che ha un effetto benefico sulla conduzione protonica, in quanto i protoni prodotti durante l'ossidazione fungono da elettrolita.

# 2.2 Proprietà dell'acido formico come combustibile per le CC

L'acido formico deve il suo nome alle formiche, dalle quali viene sintetizzato e usato come veleno urticante. Può essere prodotto tramite diversi processi (idrolisi del formiato di metile, come sottoprodotto nella produzione di acido acetico) e in particolare da vegetali di scarto o dall'idrogenazione di CO<sub>2</sub> in modo sostenibile.

Gli usi principali dell'acido formico sono:

- Agente conservante e antibatterico nei mangimi per animali d'allevamento
- Additivo alimentare (sigla E 236)
- In apicoltura per debellare la Varroa destructor (un acaro parassita esterno che attacca le api)
- I formiati (sali dell'acido formico) vengono impiegati nell'industria tessile, della carta, della gomma, della plastica e nella concia di pellami.
- Come combustibile nelle CC per applicazioni portatili in sostituzione al metanolo

Il minor *crossover* e la velocità della reazione ossidativa rendono l'acido formico un attraente combustibile nelle DLFC per applicazioni in cui è richiesta una bassa potenza (solitamente inferiore ai 20 W). Tuttavia, l'acido formico presenta proprietà chimico-fisiche molto diverse da quelle dei classici combustibili, pertanto è necessario indagarle per gestire al meglio tutte le operazioni (comprese quelle di stoccaggio) [15,16,20].

#### 2.2.1 Stabilità chimica

Allo stato puro, l'acido formico può prontamente decomporsi ad acqua e CO a basse temperature. Siccome l'acqua che si forma durante la reazione di decomposizione dell'acido formico avviene ad alte concentrazioni dello stesso, la velocità di tale reazione decade rapidamente man mano che la concentrazione diminuisce. L'acido formico è quindi stabile a pressione e temperatura ambiente, purché in concentrazione inferiore al 98 % wt. Per tale motivo è venduto in contenitori di plastica a tale concentrazione con tappi autoventilanti [16,21,22].



Figura 2.5: Struttura chimica dell'acido formico [21]

#### 2.2.2 Infiammabilità

A concentrazioni superiori all'85% wt, l'acido formico è considerato combustibile ma non infiammabile (da United States Occupational Safety and Health Administration).

Sotto l'85% wt, l'acido formico ha un flash point al di sotto dei 60°C e non è considerato neanche infiammabile secondo lo stesso standard (figura 2.6).

Il PEL (*Permissable Exposure Level*) del vapore dell'acido formico nell'ambiente lavorativo è di 5 ppm (stabilito dall'OSHA).



**Figura 2.6**: Flash point, infiammabilità e limiti di combustibilità per soluzioni acquose di acido formico e metanolo a pressione atmosferica [16].

In contrasto, il metanolo è infiammabile a tutte le concentrazioni superiori al 25% wt (7,5 mol  $L^{-1}$ ). Questo rende l'acido formico il candidato ideale, specialmente in condizioni dove è presente un maggior rischio di infiammabilità, come nel campo dei soccorsi d'emergenza [16,22,23,24].

#### 2.2.3 Stato liquido

È sempre preferibile impiegare e stoccare il combustibile allo stato liquido, ma con l'acido formico non vi è alcun problema. Esso è completamente miscibile in acqua e può essere impiegato nelle CC con qualsiasi valore di concentrazione. Nella figura 2.7 è illustrato il diagramma di fase per soluzioni acquose di acido formico. L'acido formico rimane liquido ad ogni concentrazione al di sopra dei 100°C; a 0°C esso è liquido a patto che la sua concentrazione sia superiore al 95% wt. Se si impiega una soluzione al 60% wt circa, è possibile utilizzare le DFAFC anche a temperature al di sotto degli 0°C. Il sistema metanolo-acqua invece è sempre liquido al di sotto degli 0°C. In applicazioni dove il range di temperatura potrebbe essere estremo, l'uso dell'acido formico è limitato dal suo *freezing point* e quello del metanolo dal suo *boiling point*. In questi casi, la concentrazione del combustibile si può diminuire, per andare incontro alle specifiche richieste del campo applicativo.



Figura 2.7: Diagramma di fase per soluzioni acquose di acido formico a pressione atmosferica [16].

#### 2.2.4 Tossicità

L'acido formico ha una bassa tossicità, con un valore di  $LD_{50}$  uguale a 1,8 g/kg (testato oralmente sui topi). Per via del suo odore pungente, è tuttavia molto difficile che venga ingerito accidentalmente. L'acido concentrato può essere dannoso per la pelle, creando vesciche e bolle.

L'acido formico è prontamente metabolizzato ed eliminato dall'organismo umano, tuttavia ha effetti tossici specifici. Sia l'acido formico sia la formaldeide, prodotti come metaboliti del metanolo, sono responsabili di danni al nervo ottico, causando cecità nei casi peggiori (si è osservato nei casi di avvelenamento da metanolo). L'esposizione cronica all'acido formico può portare ad avere danni ai reni e problemi alla pelle. La pericolosità o meno di una soluzione di acido formico dipende dalla sua concentrazione; la seguente tabella mostra la classificazione europea per tali soluzioni.

Concentrazione acido formico, wt%	Classificazione
2-10%	Irritante (Xi)
10-90%	Corrosiva (C)
>90%	Corrosiva (C)

 Tabella 2.5. Classificazione EU per le soluzioni di acido formico.

Tabella tratta da [22] e modificata.

#### 2.2.5 Corrosività

L'acido formico è un acido debole, con una costante di dissociazione acida leggermente minore rispetto all'acido acetico (tabella 2.6). Tra gli acidi carbossilici è il più corrosivo, a causa delle sue proprietà riducenti. La corrosione di diverse leghe di acciaio è stata osservata per varie concentrazioni di acido formico. A bassa temperatura (25-45°C), il tasso massimo di corrosione si è osservato per concentrazioni di acido di circa 25-30% wt. Il tasso di corrosione

diminuisce considerevolmente (meno della metà del massimo) se aumenta la concentrazione di acido: è quindi preferibile utilizzare elevate concentrazioni nelle applicazioni desiderate. Se si impiega un'elevata concentrazione di acido formico nella CC, la selezione dei materiali per una DFAFC richiede particolare attenzione solo nelle parti conduttive.

Acido	pKa
Acido solforico	1,99
Acido carbonico	3,06
Acido formico	3,75
Acido acetico	4,04
Acido ascorbico	4,76
Metanolo	29
Acqua	32

	<u> </u>	1.	1	•	• 1	•
Tabella 2.6.	Costanti c	11 (	dissocia	azione	acida	per varie sostanze.

#### 2.2.6 Costi

Il maggior produttore di acido formico in Europa è la BASF, tuttavia non è stato possibile accedere ai dati in chiaro. Sul sito della società tedesca il 10 novembre 2020 sono stati dichiarati gli aumenti di prezzo registrati in tabella [25].

Tabella 2.7: Aumenti di	prezzo per area	geografica	dichiarati dall	a BASF in data	a 10/11/2020.
		0 0			

Area geografica	Aumento di prezzo		
Europa	+100 €/ton		
Asia	+120 US-\$/ton		
America del Sud	+110 US-\$/ton		
America del Nord	+0,05 US-\$/pound		

L'incremento è dovuto al fatto che l'acido formico trova un ampio campo d'applicazione ed è un intermedio di alta qualità. Alcuni dei suoi sali, tra cui il formiato di potassio, sono compatibili con l'ambiente e vengono impiegati come agenti antigelo sulle strade e sulle piste degli aeroporti. Inoltre, sia l'acido che il formiato di potassio sono utilizzati nell'industria petrolifera.

Tuttavia, per avere un'idea dei costi dell'acido formico rispetto alle altre molecole organiche impiegate come combustibili, si fa riferimento ai dati provenienti dal mercato asiatico (in particolare dalla Cina). Il grafico sottostante (figura 2.8) rappresenta l'andamento del prezzo (per tonnellata e in RMB) dell'acido formico sul mercato asiatico. Si ricorda che 1 RMB =  $0,13 \in$  per agevolare la lettura del grafico.



Figura 2.8: Andamento del prezzo medio mensile degli ultimi 10 anni dell'acido formico al 94% sul mercato asiatico [26].

Si nota che il costo dell'acido formico sul mercato asiatico a fine 2019 ammontava a circa 4000 RMB/ton, cioè 508,35 €/ton. A questo prezzo si deve ancora aggiungere la maggiorazione introdotta di recente. Tra il 2015 e il 2017 il prezzo del formico era notevolmente minore (almeno sul mercato asiatico).

Per quanto riguarda il metanolo e l'etanolo, si faccia riferimento ai grafici sottostanti (figura 2.9 e 2.10).



Figura 2.9: Andamento del prezzo medio mensile degli ultimi 10 anni del metanolo sul mercato asiatico [27].



Figura 2.10: Andamento del prezzo medio mensile degli ultimi 10 anni dell'etanolo sul mercato asiatico [28].

Si nota che tra i tre composti organici il più caro è l'etanolo (711,69 €/ton), motivo per cui nelle applicazioni DLFC si preferisce impiegare l'acido formico. Tra tutti, il metanolo è il più economico: 285,95 €/ton.

L'acido formico, tuttavia, garantisce al sistema DFAFC elevate velocità di reazione anodica per applicazioni a bassa potenza richiedenti piccole quantità di *fuel*.

# 2.3 Elettrocatalisi

Sulla superficie metallica degli elettrodi sono disposti film di catalizzatore, in modo da abbatterne i costi. Il catalizzatore/elettrodo mette a disposizione dei reagenti i suoi siti attivi per far sì che i sistemi elettrochimici come le CC raggiungano elevate prestazioni.

In ogni dispositivo di questo tipo , una reazione di ossidazione è combinata ad una di riduzione. Nelle DFAFC, ad esempio, si ha l'ossidazione di acido formico combinata alla reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) [eq (2.2), eq.(2.3)].

Gli elettrocatalizzatori funzionano come normali catalizzatori, ovvero abbassano l'energia di attivazione delle reazioni coinvolte (figura 2.11). Inoltre, grazie all'elettrocatalisi, si ha una diminuzione della sovratensione ad "alti campi" (cioè per elevati valori del potenziale di cella), che può essere dovuta a un aumento della densità della corrente di scambio oppure a una diminuzione del coefficiente di trasferimento di carica ad alti campi (a causa della modifica del meccanismo di reazione) (figura 2.12) [2,30].

La distinzione chiave tra una DFAFC e un'altra DLFC è il meccanismo della reazione di ossidazione anodica. La reazione di elettro-ossidazione dell'acido formico (FAEOR: *Formic Acid Electro-oxidation Reaction*) richiede particolare attenzione e ad essa sarà dedicato interamente il capitolo 3. È proprio da questa reazione che dipende l'elevata efficienza del sistema DFAFC.



Figura 2.11: Confronto dell'andamento di reazione di un processo catalizzato (curva verde) e non (curva rossa) [29].



Figura 2.12: Effetto del catalizzatore sulla corrente di scambio (grafico a sinistra) ed effetto del catalizzatore sul meccanismo di reazione (grafico a destra) [2].

Contrariamente a quanto avviene per altre piccole molecole organiche come metanolo ed etanolo, l'acido formico mostra una buona attività sia sui catalizzatori a base platino, sia su quelli a base palladio. Lo svantaggio maggiore delle DFAFC sta nel fatto che i catalizzatori più utilizzati e attivi per la FAEOR sono appunto quelli a base di metalli nobili, estremamente costosi. Nella figura 2.13 è possibile verificare tale affermazione.


Figura 2.13: Prezzo medio mensile di Pt e Pd negli ultimi dieci anni dai listini della Johnson-Matthey. (USD, US dollar) [31].

Il prezzo medio del platino negli ultimi dieci anni è di 1191,67 \$ (cioè 1005,88 €), mentre quello del palladio è 976,56 \$ (cioè 820,86 €). Il prezzo è da intendersi a *troy ounce*: 1 oncia troy corrisponde a circa 31 g. Nonostante il prezzo medio del palladio sia più basso, si nota dal grafico che negli ultimi anni è in aumento, mentre quello del platino sta mediamente diminuendo. La spiegazione di questo *trend* è nel fatto che le scorte di palladio si stanno esaurendo, mentre la sua domanda sul mercato continua a crescere. Esso, infatti, è impiegato come catalizzatore nelle auto a benzina e ibride e le normative sempre più stringenti per il controllo delle emissioni costringono a utilizzarne quantità maggiori nei sistemi catalitici. Secondo le stime fornite dal Sole24Ore [32], le scorte sono scese a livelli critici: nei magazzini di tutto il mondo sarebbero rimaste tra 10 e 18 milioni di once di palladio, equivalenti a circa 2-3 anni di consumi.

Il palladio risulta essere un catalizzatore vantaggioso anche nella FAEOR, in quanto in condizioni standard è 1,75 volte meno denso del platino (12 vs. 21 g cm<sup>-3</sup>). Ciò significa che eguali nanoparticelle (aventi cioè la stessa massa) sferiche di catalizzatore hanno il 75% in più di superficie disponibile (rispetto alle sfere catalitiche a base Pt) [16,29].

### 2.3.1 Catalizzatori anodici a base Pt

Sulle superfici catalitiche a base platino, la FAEOR procede attraverso il cosiddetto meccanismo *dual pathway*, proposto per la prima volta da Capon e Parsons. Nel caso del Pt puro, il cammino diretto [eq.(2.5)] è una reazione molto veloce che implica la presenza di intermedi reattivi, mentre il cammino indiretto [eq. (2.6), eq. (2.7), eq. (2.8)] prevede la presenza di intermedi velenosi per il catalizzatore o bloccanti l'accesso ai siti catalitici. Gli intermedi in questione sono del tipo -CO.

$$\begin{array}{ll} HCOOH \to 2H^{+} + CO_{2} + 2e^{-} & (2.5) \\ Pt + HCOOH \to Pt(HCOO)ad + H^{+} + e^{-} & (2.6) \\ Pt + H_{2}O \to Pt - OH + H^{+} + e^{-} & (2.7) \end{array}$$

$$Pt-OH + Pt(HCOO)ad \rightarrow 2Pt + CO_2 + H_2O$$
(2.8)

Il seguente meccanismo trova conferma nella voltammetria ciclica (CV) dell'acido formico in  $H_2SO_4$  (figura 2.14). Il primo picco osservato a circa 0,6 V (vs. RHE) corrisponde all'ossidazione diretta dell'acido formico a  $CO_2$ , secondo l'equazione 2.5. Il secondo picco, a 0,9 V (vs. RHE) rappresenta il meccanismo indiretto di ossidazione dell'acido formico secondo le equazioni 2.6-2.8. L'ossidazione diretta si verifica solo su una superficie catalitica "fresca" e molto attiva; quando la superficie del Pt si trova in presenza dell'acido formico a circuito aperto per meno di cinque minuti, la superficie viene saturata con intermedi di reazione velenosi e fortemente adsorbiti [eq.(2.5)], i quali non vengono rimossi finchè non si verifica la dissociazione dell'acqua sul platino a potenziali maggiori [eq.(2.7)]. Si può dunque affermare che la FAEOR su Pt procede prevalentemente secondo il meccanismo indiretto.



**Figura 2.14**: CV per un elettrodo di Pt (d = 0,15 mm) a 25°C in 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenente 0,1 mol L<sup>-1</sup> di acido formico. Velocità di scansione uguale a 140 mV s<sup>-1</sup>. La linea continua indica la lettura continua, mentre la linea tratteggiata indica la lettura dopo 5 minuti a circuito aperto [16, riprodotta a sua volta da Capon A. e Parsons R. (1973) The oxidation of formic acid on noble metal electrodes III. Intermediates and mechanism on platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 45: 205-231].

È preferibile il meccanismo di ossidazione diretta, in quanto avviene a potenziali minori ed evita la formazione delle specie velenose intermedie. Si può aggiungere un secondo metallo al Pt, in modo da ottenerne un duplice vantaggio:

- Si riduce il quantitativo di Pt e in questo modo si abbassa il costo del catalizzatore.
- L'aggiunta di un secondo metallo previene la formazione delle specie intermedie (fortemente adsorbite e velenose per il catalizzatore) grazie all'effetto cosiddetto del *third-body* e a modificazioni elettroniche.

Secondo alcuni autori [33] il meccanismo sul Pt potrebbe essere addirittura triplo e coinvolgere specie intermedie diverse (si veda il capitolo 3).

Un'altra soluzione per sviluppare catalizzatori anodici a base Pt efficienti è quella di abbassare il potenziale a cui avviene la reazione di dissociazione dell'acqua. Si abbassa dunque il potenziale al quale corrisponde prevalentemente il meccanismo indiretto, aggiungendo ad esempio il Rh [2,16,33].

#### 2.3.2 Catalizzatori anodici a base Pd

La FAEOR sul Pd procede invece prevalentemente secondo il meccanismo diretto e al contrario di quanto avviene sulle superfici catalitiche a base Pt, non vi è dunque la formazione di specie intermedie fortemente adsorbite sulla superficie. Sulla superficie pulita del Pd, l'elettro-ossidazione dell'acido formico avviene con perdite cinetiche minime, avvicinandosi alla velocità di reazione dell'idrogeno sul Pt e impartendo alla CC un'elevata efficienza. Anche in questo caso, il meccanismo proposto trova conferma nella CV, come mostrato in figura 2.15. Il picco anodico e quello catodico hanno approssimativamente la stessa intensità e la stessa forma: ciò a conferma del fatto che in questo caso non vi è la formazione di intermedi adsorbiti che bloccano i siti attivi del catalizzatore.



**Figura 2.15**: CV per un elettrodo di Pd a filo (10 mm x 0,15 mm) a 25°C in 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenente 0,1 mol L<sup>-1</sup> di acido formico. Velocità di scansione uguale a 70 mV s<sup>-1</sup>. [16, riprodotta a sua volta da Capon A. e Parsons R. (1973) The oxidation of formic acid on noble metal electrodes II. A comparison of the behaviour of pure electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 44: 239-254].

La reazione di ossidazione raggiunge il massimo (in termini di attività , e quindi di corrente) intorno a 0,4 V (vs. RHE). Dopo il picco ossidativo, tuttavia, si ha un costante declino in attività che corrisponde a una lenta disattivazione del catalizzatore.

È stato suggerito che la reazione di ossidazione dell'acido formico sul Pd sia auto inibitoria, secondo le reazioni:

$$Pd + HCOOH \to Pd(HCOO)ad + H^+ + e^-$$
(2.9)

 $Pd + HCOOH + Pd(HCOO)ad \to Pd_2(C(OH)_2)ad + CO_2 + H^+ + e^-$  (2.10)

$$Pd_2(C(OH)_2)ad \to 2Pd + CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$
 (2.11)

Il responsabile del decadimento della reazione sembra essere la specie intermedia debolmente adsorbita del tipo  $C(OH)_2$ . Nel tempo, la superficie del catalizzatore a base Pd, si satura con questi intermedi debolmente adsorbiti, ciascuno dei quali occupa due siti di Pd [eq.(2.10)]. La reazione 2.11 diventa così lo step limitante man mano che la reazione avanza. Il problema principale dei catalizzatori a base palladio dunque è la stabilità. Si può rimediare inserendo anche piccolissime quantità di Pt, anche se così i sovra potenziali cinetici sono più elevati. Il palladio si può stabilizzare aggiungendo un secondo metallo, ma la stabilità a lungo termine non è facile da mantenere. [16,2,33].

## 2.3.3 Catalizzatori catodici per la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR)

La riduzione dell'ossigeno nelle celle a combustibile ad acido formico segue l'equazione 2.3 (in ambiente acido). La cinetica della reazione è molto complessa e presenta notevoli limitazioni, primo fra tutti un elevato valore della sovratensione di attivazione, fattore fortemente limitante.

Per superare queste difficoltà, si utilizzano anche in questo caso dei materiali catalitici costituiti da metalli nobili, specialmente il Pt. Tra i motivi che complicano la cinetica della reazione:

- Forza del legame O-O elevata, formando così specie Pt-O e Pt-OH molto stabili.
- La reazione prevede il trasferimento di quattro elettroni.
- Formazione di specie intermedie (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Per ridurre una mole di ossigeno sono necessari quattro elettroni, pertanto non è ipotizzabile un unico stadio di reazione. Il meccanismo più accreditato è costituito da molti stadi, con formazione di intermedi adsorbiti di varia natura:

$$O_2 + M \to M - O_2 \tag{2.12}$$

$$M - O_2 + H^+ + e^- \to M - O_2 H$$
 (2.13)

$$M - O_2 H + M \to M - OH + M - O \tag{2.14}$$

$$M - O_2 H + H^+ + e^- \to MO + H_2 O$$
 (2.15)

$$MO + H^+ + e^- \to M - OH \tag{2.16}$$

$$M - OH + H^+ + e^- \to M + H_2 O$$
 (2.17)

L'ipotesi più accreditata è che il secondo stadio [eq. (2.13)] sia lo step determinante. Per la ORR si utilizzano pertanto catalizzatori a base Pt su supporto carbonioso (Pt/C) [2,34].

Recentemente, alcuni autori [34] hanno proposto e studiato l'utilizzo di catalizzatori non nobili per la reazione catodica, al fine di ridurre i costi del sistema DFAFC e di migliorare la tolleranza del catodo nei confronti dei combustibili organici. Il Pt, infatti, non tollera i *fuel* organici come metanolo, etanolo e acido formico che potrebbero arrivare al catodo per *crossover*. Nonostante l'acido formico mostri un *crossover* decisamente contenuto rispetto al metanolo, sul lungo termine sarebbe meglio sostituire il Pt con metalli non preziosi (NPMCs: *Non Precious Metal Catalysts*).

L'attenzione del seguente lavoro è rivolta interamente alla reazione anodica di elettroossidazione dell'acido formico, pertanto d'ora in avanti i catalizzatori menzionati saranno riferiti unicamente all'anodo.

## 2.4 Prestazioni di una DFAFC

Le DFAFC restituiscono alti valori di densità di potenza, sicuramente grazie alla limitazione del fenomeno di crossover e alla velocità della reazione anodica. Le DFAFC operano con successo con concentrazioni di acido formico fino al 60% wt (15 mol L<sup>-1</sup>) senza mostrare effetti significativi legati al *crossover*. Inoltre, neanche la disidratazione della membrana è un problema, come determinato dalle misurazioni di resistenza ad alta frequenza [16].

I risultati sono particolarmente degni di nota a bassa temperatura (30-60°C): a una densità di corrente relativamente bassa (100 mA cm<sup>-2</sup>), se si impiegano catalizzatori a base Pd si raggiungono efficienze di oltre il 50%, mentre con i catalizzatori a base Pt si ottengono efficienze del 30-40% (a seconda della composizione del catalizzatore).

Le curve di polarizzazione tipiche di una DFAFC sono mostrate in figura 2.16 e 2.17, con concentrazioni di 10 mol L<sup>-1</sup> e 15 mol L<sup>-1</sup> di acido formico rispettivamente. La temperatura è di 30°C. I risultati sono visibilmente migliori rispetto a quelli del sistema DMFC, in cui è stato utilizzato metanolo in modo tale che avesse la stessa densità di energia volumetrica dell'acido formico (cioè una concentrazione di 3,8 mol L<sup>-1</sup> nel sistema con 15 mol L<sup>-1</sup> di formico e 5,8 mol L<sup>-1</sup> nel sistema 15 mol L<sup>-1</sup>).



**Figura 2.16**: Performance di una singola DFAFC (concentrazione 10 mol L-1 di acido formico nel *feed*) e di una singola DMFC (concentrazione di 3,8 mol L-1 di metanolo nel *feed*) a confronto. Temperatura T = 30°C. Le linee continue rappresentano la tensione di cella (E). Le linee tratteggiate rappresentano la densità di potenza (P) [16].

I catalizzatori impiegati sono a base Pt e Pd, come emerge dalla legenda del grafico. La DFAFC è nettamente performante rispetto alla DMFC. Sul Pd raggiunge una densità di

potenza superiore a 150 mW cm<sup>-2</sup>, mentre la DMFC raggiunge un picco di circa 25 mW cm<sup>-2</sup>, prima che la densità di potenza inizi a diminuire con l'aumentare della densità di corrente.

Sul PtSn la performance della DFAFC è inferiore: per lo stesso valore di densità di corrente (circa 350 mA cm<sup>-2</sup>) la densità di potenza ottenuta è decisamente minore, non si arriva infatti neanche a 100 mW cm<sup>-2</sup>.



**Figura 2.17**: Performance di una singola DFAFC (concentrazione 15 mol L-1 di acido formico nel *feed*) e di una singola DMFC (concentrazione di 5,8 mol L-1 di metanolo nel *feed*) a confronto. Temperatura T = 30°C. Le linee continue rappresentano la tensione di cella (E). Le linee tratteggiate rappresentano la densità di potenza (P) [16].

Le DFAFC operano meglio alle basse temperature e alte concentrazioni del *feed*. Quando la concentrazione del *feed* viene aumentata del 50% (da 10 mol L<sup>-1</sup> a 15 mol L<sup>-1</sup> di acido formico), le perdite (in termini di densità di potenza) nella regione a bassa densità di corrente sono minime. Per il metanolo invece, le perdite sono visibilmente significative. Inoltre, a 30°C la reazione di ossidazione del metanolo presenta scarsa cinetica; l'ottimo in termini di temperatura per il sistema DMFC è intorno ai 60°C, dimostrando ancora una volta il vantaggio dell'impiego di una DFAFC nelle applicazioni portatili a temperatura ambiente.

Il lavoro di Yu e Pickup [19] ha dimostrato che il picco di densità di potenza per una DFAFC è uguale a 375 mW cm<sup>-2</sup> a 50°C, utilizzando Pd come catalizzatore anodico. In tabella 2.8 è presente il confronto fra la classica PEMFC a H<sub>2</sub>, la DMFC e la DFAFC. Per la DFAFC si variano anche la concentrazione di *fuel* e la temperatura; dai risultati ottenuti è evidente che il sistema acido formico-aria è il più promettente, in quanto si avvicina ai valori di densità di potenza della classica PEMFC già a temperatura ambiente. Si nota che per concentrazioni relativamente basse di *fuel* (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 mol L<sup>-1</sup>), la performance della DFAFC migliora man mano che si aumenta la temperatura (in ogni caso non si può andare oltre i 69°C , *flash point*  dell'acido formico). Se aumenta la concentrazione di acido invece, la performance cala drasticamente, fino al minimo di 103 mW cm<sup>-2</sup>. Ciò è in accordo con quanto osservato precedentemente.

Cella a	Catalizzatore	Temperatura,	Concentrazione	Potenza,
combustibile	anodico	°C	<i>fuel</i> , mol L <sup>-1</sup>	mW cm <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub> -aria	Pd	20	-	320
Metanolo-aria	Pt-Ru	20	1,0	50
Acido formico-aria	Pt-Ru	20	3,0	84
Acido formico-aria	Pd	20	3,0	253
Acido formico-aria	Pd	30	3,0	300
Acido formico-aria	Pd	40	3,0	350
Acido formico-aria	Pd	50	3,0	375
Acido formico-aria	Pd	20	10,0	255
Acido formico-aria	Pd	20	15,0	230
Acido formico-aria	Pd	20	20,0	103

**Tabella 2.8**. Confronto dei valori di densità di potenza per diverse CC sotto diverse condizioni operative.

Tabella tratta da [19] con modifiche.

# 2.5 Fattori che influenzano le prestazioni di cella

Le prestazioni di cella sono ovviamente funzione di diversi fattori, tra cui:

- Temperatura
- Pressione
- Spessore della membrana
- Umidità relativa
- Concentrazione del *fuel*
- Portata dei reagenti
- Tecniche di fabbricazione del MEA
- Catalizzatori anodici per FAEOR

La temperatura e la pressione hanno da sempre un ruolo fondamentale in ogni reazione chimica, pertanto l'importanza dell'influenza di tali variabili permane anche nelle reazioni elettrochimiche.

Dal MEA dipende in gran parte l'efficienza del sistema, pertanto si è alla costante ricerca di tecniche di fabbricazione e assemblaggio che consentano di ridurre al minimo la quantità di catalizzatore depositata, aumentando al contempo l'area specifica del MEA.

I catalizzatori impiegati, a seconda della loro attività e di altri parametri (quali la velocità di rotazione del disco nel caso di RDE), possono garantire cinetiche migliori e quindi valori maggiori di densità di corrente; in tal modo, si avranno anche prestazioni di cella migliori, dovute ad elevate densità di potenza.

Nel seguente lavoro di Tesi Magistrale ci limiteremo a dimostrare come la giusta composizione catalitica possa migliorare la cinetica della FAEOR, raggiungendo ottimi valori di corrente nel circuito esterno a valori ragionevoli del potenziale. Il tutto sarà discusso nel capitolo 4.

In letteratura sono presenti molti studi sulle prestazioni e sui modelli elettrochimici [35-39], tuttavia per quanto riguarda le DFAFC, l'attenzione è focalizzata sui miglioramenti nelle prestazioni più dal punto di vista di catalizzatori ed elettrodi.

Alcuni autori [17,40] hanno presentato uno studio in cui le prestazioni di cella variano a seconda di diversi parametri operativi.

Sull'effetto della temperatura e della concentrazione dell'acido formico si è già discusso nel paragrafo precedente, pertanto in questa sezione si analizzeranno gli altri fattori che intervengono sulla prestazione di una DFAFC.

### 2.5.1 Effetto della pressione

Se la pressione operativa della CC aumenta, l'efficienza decresce in modo proporzionale insieme alla potenza (figura 2.18). Si nota che se la pressione aumenta da 1 atm a 3 atm, la potenza prodotta scende da 6,2 kW a 5,4 kW.



**Figura 2.18**: Andamento dell'efficienza e della potenza di cella in funzione della pressione operativa e della densità di corrente [40].

L'aumento della pressione operativa causa anche un aumento nel fenomeno di *crossove*r del *fuel*, nonché di consumo di potenza (l'acido formico è infatti pompato nel sistema, in modo tale da raggiungere temperature prossime a quelle di funzionamento).

### 2.5.2 Effetto dello spessore della membrana

È noto che aumentando lo spessore della membrana, il fenomeno del crossover è ridotto [40,41], ma al contempo vi è anche un effetto negativo: aumenta la resistenza al trasporto elettronico.

In figura 2.19 si può constatare quanto affermato: a spessori minori della membrana corrispondono potenza ed efficienza maggiori. Se lo spessore aumenta di 1 cm, si ha una caduta di efficienza del 3% e una caduta di potenza prodotta dal sistema di 2 kW.



Figura 2.19: Andamento dell'efficienza e della potenza di cella in funzione dello spessore della membrana e della densità di corrente [40].

Nonostante vi sia anche un effetto negativo, è sempre preferibile operare con membrane a spessore minore, in modo da favorire il trasporto di elettroni.

## 2.5.3 Effetto dell'umidità relativa

Nell'esperimento proposto da Siti Zuulaika Rejal et al. [17] si opera con una DFAFC in cui il catalizzatore anodico è Pd/C (con un carico di 4,0 mg cm<sup>-2</sup>) e il catalizzatore catodico è Pt/C (con un carico di 3,0 mg cm<sup>-2</sup>). Il MEA è fabbricato mettendo la membrana in mezzo ai due elettrodi e pressando il tutto a 135°C e 5 MPa per tre minuti. L'area attiva dell'elettrodo risultante è 2,5 cm<sup>2</sup>.

In figura 2.20 si osserva l'effetto dell'umidità dell'aria (RH: Relative Humidity) sulla performance di cella. La DFAFC è posizionata all'interno della camera di umidità per controllare l'umidità dell'aria a 30°C con una tensione di cella pari a 0,4 V.

Si ha un aumento della densità di corrente (e quindi della performance di cella) fino a un'umidità relativa dell'80%, dopodiché (tra l'80 e il 90%) la densità di corrente diminuisce. Un valore elevato di RH può prevenire la disidratazione della membrana, il che migliora le prestazioni della cella ad alti valori di concentrazione dell'acido formico.



**Figura 2.20**: Effetto dell'umidità dell'aria sulla performance di una DFAFC a 30°C, con una concentrazione di HCOOH 10 M e una tensione di cella pari a 0,4 V. Operazione stabile, durata di 1h [17].

#### 2.5.4 Effetto della portata dei reagenti

La relazione tra la portata d'aria e il flusso di acido formico è mostrata in figura 2.21(a). Aumentando la portata d'aria fino a 400 mL min<sup>-1</sup>, si ha un aumento della densità di corrente (con picco a 43,38 mA cm<sup>-2</sup>) e dunque della potenza. Aumentando la portata d'aria al catodo, si aumenta anche la *driving force* per il trasporto di materia attraverso il MEA e si previene il fenomeno di *flooding*, aumentando il tasso di rimozione dell'acqua per evaporazione. Tuttavia, a portate maggiori d'aria, la densità di corrente inizia a diminuire. Questo effetto si ha forse per la disidratazione della membrana; il trasporto protonico è rallentato, dunque si ha una diminuzione nei valori di densità di corrente.

In figura 2.21(b) si mostra l'effetto della portata di  $O_2$  ( inviata al catodo al posto dell'aria) sulla performance della DFAFC e sul flusso di acido formico, impiegando una concentrazione 10 M. Il picco di densità di corrente è uguale a 53,14 mA cm<sup>-2</sup> (a cui corrisponde una portata di  $O_2$  di 50 mL min<sup>-1</sup>), maggiore rispetto al caso in cui si invia aria al catodo. È pertanto preferibile utilizzare una portata di ossigeno puro nelle applicazioni. Se la portata di ossigeno aumenta ancora, si ha anche in questo caso una diminuzione dei valori di densità di corrente, in quanto la purezza dell'ossigeno può interferire nel bilancio stechiometrico della reazione complessiva. [17,40].

Nelle zone in cui la tangente alla curva ha pendenza positiva (a basse portate di  $O_2$ ), la prestazione è limitata dal trasporto di ossigeno al catodo. Nelle zone in cui si ha il cambio di pendenza della retta, da positiva a negativa, si crede che il fenomeno sia controllato dalle velocità delle reazioni che avvengono sulle superfici elettrodiche. Il tutto è probabilmente

dovuto al fatto che la cinetica della reazione anodica di ossidazione dell'acido formico è più veloce di quella dell'ORR al catodo.

Per quanto riguarda il flusso di acido formico, ci si aspetta che all'aumentare della portata di ossigeno venga ossidato più acido formico, il che risulterebbe in un maggior *crossover* dello stesso verso il catodo. Tuttavia, dallo studio analizzato [17], si osserva che il flusso di acido formico diminuisce all'aumentare della portata di aria e di quella di ossigeno (figure 2.21(a) e (b)). Il *crossover* dell'acido formico diminuisce all'aumentare della portata di ossidante: quando la portata di O<sub>2</sub> aumenta, anche la velocità di reazione aumenta e di conseguenza anche la densità di corrente. Ad un'alta velocità di reazione anodica l'acido formico è dunque ossidato ad alta efficienza; ciò significa che si ha un basso trasporto di massa dall'anodo al catodo attraverso la membrana.



**Figura 2.21**: Effetto della portata di ossidante sulla performance di una DFAFC e sul flusso di acido formico con una concentrazione 10 M di acido. (a) portata d'aria, (b) portata di ossigeno [17].

## 2.5.5 Effetto della tecnica di fabbricazione del MEA

Il classico MEA per una DFAFC può essere rappresentato come in figura:



Figura 2.22: Design del MEA, sezione trasversale [23].

Il MEA ha un forte impatto sulle prestazioni di una CC, sulla durabilità e sui costi: si deve quindi adottare la tecnica di fabbricazione e assemblaggio ottimale per garantire un'elevata superficie. Nel progettare una DFAFC performante, oltre a selezionare i materiali impiegati nel MEA, si deve prestare anche particolare attenzione alle tecniche utilizzate per fabbricare gli elettrodi. Queste ultime, infatti, influenzano la potenza erogata dalla cella. La reazione rilevante (dal punto di vista elettrochimico) è la FAEOR all'anodo e si verifica sulla superficie catalitica, dove si ha il contatto di tre fasi distinte: catalizzatore, *fuel* ed elettrolita. Un velo sottile di elettrolita circonda l'elettrocatalizzatore, promuovendo il contatto fra le tre fasi (figura 2.23).

Le tecniche tradizionali per la deposizione del catalizzatore anodico sono:

- Spraying
- Direct painting

È possibile anche utilizzare la tecnica di *spraying* ultrasonico. Un recente studio [42] dimostra come impiegando questa tecnica, sia possibile ridurre la quantità di catalizzatore depositato, ottenendo ottimi risultati in termini di densità di potenza. Si dimostra inoltre che il *layer* catalitico preparato mediante *spraying* ultrasonico è quello che possiede la maggiore ECSA (*Electrochemical Surface Area*). Se il catalizzatore anodico è depositato direttamente sulla membrana mediante tale procedura, si ottengono i valori più elevati di densità di potenza, in quanto la resistenza ohmica è minima. In questo modo si ottiene un picco di densità di potenza pari a 245 mW cm<sup>-2</sup>, utilizzando una concentrazione di 5 mol L<sup>-1</sup> di acido formico e 2

mg cm<sup>-2</sup> di catalizzatore. I catalizzatori impiegati nello studio e i risultati ottenuti sono riassunti in tabella 2.9. Si considerino entrambi i catalizzatori puri (Pt, Pd) e il PtRu *black*.



Figura 2.23: Rappresentazione del three-phase boundary [2].

Tabella 2.9. Pi	cchi di densità di potenza ottenuti in una DFAFC in funzione delle varie
	tecniche di deposizione del catalizzatore [42-51].

Tecnica di rivestimento	Catalizzatore anodico, catodico	Carico di catalizzatore, mg cm <sup>-2</sup>	Metodo di rivestimento	Potenza, mW cm <sup>-2</sup>	Temperatura(°C), ossidante al catodo
DMS	Pd, Pt	8,7	CCS	235	30, aria
AS	Pd, Pt	8,7	CCS	182	30, aria
DP	Pd, Pt	8,7	CCS	175	30, aria
DP	PtRu, Pt	9,9	CCM	115	40, aria
DP	Pd, Pt	2,5	CCM	27	25, aria
ES	Pd, Pt	3,4	CCS	75	30, aria
DP	PtRu, Pt	8,5	CCM	160	60, aria
DP	Pd/C, Pt	4,5	CCM	163	60, O <sub>2</sub>

DP	Pd/C, Pt/C	8,4	CCS	170	50, O <sub>2</sub>
DP	Pd, Pt	8,5	CCM	375	50, aria
DP	Pd, Pt	2,4	CCM	93	60, O <sub>2</sub>
US (US-M)	Pd, Pt/-C	2,2	ССМ	245	60, O <sub>2</sub>

DMS = Dual-mode spray; AS = Air spray; DP = Direct painting; US = Ultrasonic spray; CCS = Catalyst coated substrate; CCM = Catalyst coated membrane.

La tecnica CCM consente di ottenere picchi di densità di potenza maggiori. Applicando oltre ad essa la tecnica dello *spraying* ultrasonico, si ottiene un picco di 245 mW cm<sup>-2</sup> con soli 2,2 mg cm<sup>-2</sup> di catalizzatore depositato. Essendo l'area dell'elettrodo impiegato pari a 4,84 cm<sup>2</sup>, i milligrammi totali di catalizzatore deposto (mediante *ink*) sono 10,648 mg. Si nota nuovamente che le *performance* migliori si hanno utilizzando il Pd come catalizzatore anodico.

# 2.6 Applicazioni

Le DFAFC rappresentano un'ottima alternativa ai sistemi tradizionali nelle applicazioni portatili. Vi è un'infinità di possibilità in tal senso: computer portatili, telefoni, macchine fotografiche, droni. Sono inoltre molto efficienti in un ampio campo di temperatura. I vantaggi principali legati all'utilizzo di questa tecnologia sono:

- Elevata efficienza di conversione energetica
- Velocità maggiori della cinetica ossidativa
- Maggiore OCV
- Minor tossicità e *fuel crossover*
- Sicurezza
- Indipendenza dalla rete elettrica

Tuttavia, questa tecnologia presenta un grande svantaggio, ovvero un'insufficiente stabilità a lungo termine che ne impedisce la commercializzazione su larga scala.

L'instabilità di questi sistemi è principalmente dovuta alla rapida disattivazione degli elettrocatalizzatori a base Pt, per via delle specie intermedie -CO. Da qui la necessità di trovare delle strategie che consentano di aggirare il problema, tramite la realizzazione di nuovi elettrocatalizzatori in cui anche il supporto gioca un ruolo fondamentale.



Figura 2.24: CC miniaturizzata per videocamera [52].

# 3. Stato dell'arte sul meccanismo dell'elettro-ossidazione dell'acido formico

La reazione di elettro-ossidazione dell'acido formico (FAEOR) è una reazione molto importante per ciò che concerne la conversione di energia, in quanto l'acido formico può essere direttamente impiegato come *fuel* nelle PEMFC ed è inoltre un intermedio nell'ossidazione del metanolo, combustibile più studiato per le PEMFC (dopo l'idrogeno).

Comprendere al meglio il meccanismo della FAEOR, così come i fattori che ne influenzano la cinetica, è di grande importanza per la messa a punto di elettrocatalizzatori efficienti e competitivi sul mercato. Basti pensare che le spese per i soli catalizzatori ammontano a circa il 30% del costo totale di una CC. È indispensabile ridurre il quantitativo di metalli nobili e prediligere (ove possibile) il percorso di ossidazione diretto, al fine di evitare la formazione di specie intermedie velenose che sul lungo termine disattivano il catalizzatore anodico, rendendolo sempre meno performante e di conseguenza ottenendo valori di intensità di corrente sempre minori e a potenziali via via maggiori.

Sin dagli anni '70 sono stati proposti diversi meccanismi per la FAEOR su Pt, a poco a poco modificati, grazie anche alla disponibilità di strumenti sempre più all'avanguardia per la ricerca. Il primo meccanismo plausibile fu proposto da Capon e Parsons nel 1973, ed è quello consistente nel doppio cammino (diretto e indiretto). Il percorso diretto consiste in una reazione veloce che procede tramite un intermedio reattivo, immediatamente ossidato a  $CO_2$ . Inizialmente si credeva che il candidato come intermedio reattivo fosse la specie COOH (legata alla superficie catalitica mediante l'atomo di carbonio), ma non è stata riscontrata alcuna evidenza spettroscopica che fosse riproducibile in tal senso [53]. Osawa e altri autori hanno invece proposto come intermedio reattivo il formiato in una configurazione "legata" a ponte, ovvero la specie (HCOO<sub>B</sub>) sarebbe legata alla superficie catalitica mediante entrambi gli atomi di ossigeno. Entrambe le specie (COOH e HCOO<sub>B</sub>) sono da intendersi come intermedi reattivi per il cammino diretto della FAEOR su Pt.

La figura 3.1 propone uno schema per il meccanismo *dual-pathway* su Pt, già discusso nel paragrafo 2.3 del capitolo 2.

$$HCOOH \xrightarrow{H^+ + e^-} HCOO_B \xrightarrow{H^+ + e^-} CO_2$$

$$HCOOH \xrightarrow{H_2O} CO_L \xrightarrow{2H^+ + 2e^-} CO_2$$

$$H_2O_{ads} \xrightarrow{H_2O_{ads}} CO_2$$

Figura 3.1: Schema del meccanismo dual-pathway per la FAEOR su Pt [33].

Il cammino indiretto invece prevede la formazione di CO che si adsorbe (al procedere della reazione) sulla superficie catalitica, avvelenandola e impedendo ai reagenti di raggiungerne i siti attivi.

Tuttavia, il meccanismo *dual-pathway* e il ruolo del formiato come intermedio reattivo (nella configurazione legata a ponte) sono tuttora discussi in modo controverso. Sembrerebbe infatti che il formiato non possa essere considerato come l'intermedio di reazione nel cammino reattivo dominante [54-56]. Considerando che il formiato sia dunque uno "spettatore" piuttosto che l'intermedio reattivo nella FAEOR su Pt, alcuni autori hanno proposto un terzo percorso nel meccanismo di reazione [54-60]. Ciononostante, alcuni studi che impiegano tecnologie avanzate, indicano che HCOO<sub>B</sub> può essere un intermedio reattivo nella FAEOR [55,59,60,61]. Su quale specie detenga il ruolo di intermedio reattivo nel meccanismo della FAEOR su Pt, dunque, vi sono ancora pareri contrastanti.

Un'altra questione tuttora controversa è il contributo del formiato (HCOO<sup>-</sup>) nella reazione generale. John et al. suggeriscono un meccanismo *dual-pathway* per l'ossidazione di HCOO<sup>-</sup>[62].

In aggiunta agli studi convenzionali, anche la modellazione cinetica della FAEOR (specialmente sotto regime oscillatorio) può fornire ulteriori informazioni sulla dinamica degli elettrodi, aiutando a capire maggiormente il meccanismo di reazione.

Un sistema lontano dall'equilibrio termodinamico può andare spontaneamente incontro a instabilità dinamiche, le quali possono essere ad esempio oscillazioni o modelli spaziali se le leggi dell'evoluzione contengono cicli di *feedback* appropriati. Nei sistemi elettrochimici, tali cicli di *feedback* si formano con facilità, e fenomeni non lineari sono osservati in ogni reazione elettrochimica. In tali sistemi, il potenziale d'elettrodo gioca un ruolo fondamentale, ovvero l'instabilità cessa di esistere quando la caduta di potenziale attraverso il doppio strato elettrico è costante a valori prefissati di parametri e variabili esterne.



Figura 3.2: Schema del doppio strato elettrico [2].

Una conseguenza importante di quanto detto è che la stabilità del sistema non è determinata soltanto dalle caratteristiche dell'interfaccia elettrodo/elettrolita, ma da tutti gli elementi facenti parte del circuito elettrico: resistività dell'elettrolita e strumenti di controllo esterni (potenziostato, galvanostato).

Le equazioni differenziali che governano l'evoluzione temporale di tali sistemi sono derivate dalle cariche in gioco, ma anche dal *mass balance*. Nelle reazioni elettrocatalitiche, la formazione di specie velenose durante la reazione e l'ossidazione della superficie catalitica, nonché l'adsorbimento di anioni, promuove fortemente l'insorgere di instabilità. Nelle CC che operano a bassa temperatura, ad esempio, uno dei problemi principali che causa perdita di potenza nel sistema è l'avvelenamento dell'anodo con il CO. L'avvelenamento dell'elettrodo ad opera del CO potrebbe anche destabilizzare il modo di operazione stazionaria nella CC, causando un'oscillazione della tensione di cella. È quindi indispensabile conoscere le condizioni sotto le quali tali instabilità potrebbero verificarsi, in modo tale da operare in cella in modo efficiente [63].

La maggior parte delle instabilità che si verificano nei sistemi elettrochimici sono legate alla dipendenza ad N della corrente (I) dal potenziale di elettrodo ( $\varphi$ ). La curva I/ $\varphi$  possiede dunque una regione con una resistenza differenziale negativa (NDR: *Negative Differential Resistance*). L'effetto predominante della NDR è di introdurre un ciclo di *feedback* positivo ( cioè *self-enhancing*) nel sistema. In assenza di altri *loops* di *feedback*, un *loop* positivo non può che portare ad una condizione di bistabilità, cioè alla coesistenza di diversi stati agli stessi valori dei parametri esterni. L'aggiunta di un altro loop negativo potrebbe causare semplici oscillazioni periodiche, mentre l'aggiunta di altri loops potrebbe causare oscillazioni complesse periodiche, quasi periodiche e caotiche.

Una NDR negativa si può originare molto facilmente ed è il motivo per cui le oscillazioni sono molto frequenti nei sistemi elettrochimici. Le possibili origini di una N-NDR (*N-type Negative Differential Resistance*) sono state discusse in modo conciso da Koper [64].

Partendo da un'espressione generale per la corrente di reazione (faradica):

$$I_F(\varphi) = nFA(\varphi)c(\varphi)k(\varphi)$$
(3.1)

l'impedenza faradica è data da:

$$Z_F^{-1} = \frac{dI_F(\varphi)}{d\varphi} = nF(ck\frac{dA}{d\varphi} + Ac\frac{dk}{d\varphi} + Ak\frac{dc}{d\varphi})$$
(3.2)

Dove n è il numero di elettroni coinvolti nel processo di trasferimento di carica, F è la costante di Faraday, A è l'area disponibile dell'elettrodo/catalizzatore, k è la costante cinetica ed infine c rappresenta la concentrazione della specie reattiva all'elettrodo.

Dall'equazione 3.2 emerge che le cause per un valore di impedenza negativa possono essere tre:

- 1.  $dA/d\phi < 0$
- 2.  $dk/d\phi < 0$
- 3. dc/ d $\phi < 0$

Tutti e tre i casi sono stati analizzati in letteratura, per cui per le reazioni elettrocatalitiche i primi due sono dominanti.

1. La superficie disponibile dell'elettrodo (inteso come elettrocatalizzatore) diminuisce man mano che la polarizzazione aumenta se vi è adsorbimento (in funzione del potenziale) di una specie che inibisce la reazione e il tasso di adsorbimento aumenta se aumenta il sovrapotenziale. L'esempio per eccellenza di tale fenomeno è l'avvelenamento di un elettrodo ad opera di strati di ossido adsorbiti sulla supercifie anodica (esattamente ciò che avviene nel caso della formazione di CO su catalizzatori base Pt).

- 2. La diminuzione della *rate constant* con la crescente polarizzazione può avere diversa origine: può essere causata da adsorbati che non inibiscono totalmente la reazione (come nel caso 1) ma causano un aumento dell'energia di attivazione, oppure dal desorbimento del catalizzatore (dipendente dal potenziale).
- 3. A basse forze ioniche, gli effetti elettrostatici possono causare una diminuzione della concentrazione delle specie elettroattive (sempre all'aumentare del potenziale) se i cationi sono ossidati o gli anioni ridotti, come emerso dagli studi di Frumkin [65].

Molte reazioni di ossidazione che coinvolgono piccole molecole organiche (acido formico, formaldeide, metanolo, ecc.) hanno in comune due peculiarità che le rendono suscettibili alle instabilità dinamiche. In primis, le reazioni procedono con un meccanismo *dual-pathway*: il *fuel* può essere direttamente ossidato a CO<sub>2</sub> senza la formazione di intermedi di reazione sulla superficie catalitica resistenti a lungo, oppure l'elettrodo catalizza la dissociazione eterogenea del reagente in almeno un adsorbato stabile che richiede una sovratensione maggiore per essere ossidato. L'adsorbato agisce come veleno per il meccanismo diretto, portando ad una considerevole diminuzione della densità di corrente a bassi sovrapotenziali. In secondo luogo, vi è una competizione per l'adsorbimento sui siti liberi tra la molecola organica e l'acqua, in quanto la forza del legame tra il metallo e l'acqua diventa maggiore all'aumentare del potenziale. Non tenendo conto del cammino indiretto, la seconda peculiarità origina una N-NDR dal momento che i siti superficiali disponibili per questo cammino (e di conseguenza la corrente di ossidazione) diminuiscono al crescere del sovrapotenziale.

La reazione di ossidazione dell'acido formico è un esempio lampante di quanto detto. È risaputo che l'ossidazione dell'acido formico su Pt procede attraverso due cammini paralleli e nello specifico:

$$HCOOH + * \leftrightarrow HCOOH_{ads} \tag{3.3}$$

$$\to \ \blacksquare COOH_{ads} + H^+ + e^- \to CO_2 + * + 2H^+ + 2e^-$$
(3.4)

$$\rightarrow CO_{ads} + H_2 0 \tag{3.5}$$

Dove \* denota un sito libero di adsorbimento. Il primo cammino [eq.(3.4)] rappresenta l'ossidazione diretta dell'acido formico, in cui HCOOH adsorbito viene ossidato ad un intermedio reattivo,  $\blacksquare$  COOH<sub>ads</sub> probabilmente, il quale è immediatamente ossidato nel prodotto finale CO<sub>2</sub>. Il cammino indiretto è associato alla dissociazione catalitica ed eterogenea dell'acido formico ad acqua e CO<sub>ads</sub>, il quale blocca i siti attivi per ulteriore adsorbimento di acido formico e impedisce cioè il procedere della reazione. La rimozione del CO procede attraverso un'altra reazione elettrochimica con l'acqua legata alla superficie [66]:

$$H_20 + * \leftrightarrow 0H_{ads} + H^+ + e^- \tag{3.6}$$

$$CO_{ads} + OH_{ads} \to CO_2 + H^+ + e^- + 2^*$$
 (3.7)

La specie OH (definita *surface bonded water*) blocca i siti attivi per l'ossidazione dell'acido formico. Il cammino diretto di reazione [eq.(3.4)] rappresenta la stragrande maggioranza della corrente ossidativa ed è inibito dall'adsorbimento di OH [eq.(3.6)], processo molto veloce. Le reazioni 3.4 e 3.6 originano così una caratteristica corrente-potenziale con una pendenza negativa nella regione del potenziale in cui si verifica l'adsorbimento di OH. Per potenziali negativi all'adsorbimento di OH, il CO avvelena lentamente la superficie [eq.(3.5)] ed è rimosso secondo la reazione 3.7. L'ossidazione diretta dell'acido formico è dunque soppressa per potenziali negativi all'insorgenza dell'adsorbimento di CO, con i siti attivi liberi (e quindi

nuovamente fruibili per HCOOH) e correnti di ossidazione apprezzabili solo quando il CO è rimosso [63].

Diverse ricerche hanno inoltre evidenziato che il comportamento dinamico dell'ossidazione dell'acido formico su piani monocristallini a basso indice presenta effetti strutturali. [67-70].

Basandosi sul meccanismo *dual-pathway* [eq. 3.3-3.7] Albahadily e Schell nel 1991 modellarono il meccanismo della FAEOR (in regime oscillatorio) con 10 *steps* di reazione e 7 variabili [71]. Nel 1996, Okamoto et al. simularono con successo le oscillazioni del potenziale con sole 3 variabili e 5 steps di reazione, suggerendo che gli *steps* realmente importanti fossero limitati [66]. Un anno dopo, Strasser et al. misero a punto un modello cinetico sotto controllo potenziostatico, che include anche il bilancio di materia della concentrazione superficiale di acido formico in 4 equazioni differenziali [72]. Mukouyama et al. hanno invece modellato le oscillazioni durante la FAEOR e proposto che il  $CO_{ads}$  non solo agisce bloccando i siti attivi del catalizzatore, ma sopprime anche la decomposizione di HCOO<sub>B</sub>, la cui interazione porta a instabilità [73].

A differenza dei modelli sopracitati, come d'altronde sostenuto anche da altri autori, Mei et al. suggeriscono che il cammino diretto implichi un intermedio reattivo diverso dalla specie  $\rm HCOO_B$  che richiede la rottura dei legami O-H e C-H , come proposto nel terzo cammino (figura 3.2).



Figura 3.2: Schema del meccanismo triple-pathway per la FAEOR su Pt [33].

Da quanto detto finora, si evince come il meccanismo della FAEOR sia ancora sotto discussione. Da un recente studio [33] è stato realizzato un modello cinetico aggiornato ed efficace per descrivere il meccanismo.

Stando a recenti pubblicazioni [74-76], sembrerebbe che la specie  $HCOO_L$  sia un intermedio sia nella reazione in cui si forma il  $CO_{ads}$  su Pt, sia nella produzione di  $CO_2$ . Inoltre, si discute di come il formiato nella sua configurazione monodentata, sia velocemente trasformato nella configurazione bidentata, molto più favorevole.



Figura 3.3: Schema di reazione dall'acido formico alle specie formiato su una superficie di rame [77].

È pertanto ragionevole assumere che l'adsorbimento dell'acido formico produca  $HCOO_B$  e che l'intermedio reattivo  $HCOO_L$  sia formato dalla trasformazione configurazionale (reversibile) a partire da  $HCOO_B$ .

Nel nuovo meccanismo proposto da Calderón-Cárdenas e al. [33], del tipo *triple-pathway*, le reazioni coinvolte sono mostrate nella figura 3.4:

$$HCOOH \xrightarrow{1}_{-1}^{H^+ + e^-} HCOO_B \xrightarrow{2} HCOO_L \xrightarrow{4}_{-1}^{\Lambda} CO_2$$

$$HCOO^- \xrightarrow{7}_{\Lambda}^{H^+ + 2e^-} CO_2$$

$$H^+ + e^- H_2O \xrightarrow{H^+ + e^-}_{-5} OH_{ads}$$

Figura 3.4: Schema di reazione per il meccanismo del tipo *triple-pathway* proposto recentemente [33].

Nel seguito si analizzano nel dettaglio le reazioni coinvolte. Il primo cammino ad essere osservato è quello relativo alla deidrogenazione dell'acido formico, anche noto come il "percorso del formiato".

Le reazioni coinvolte sono:

2

1

$$HCOOH + 2^* \stackrel{\rightarrow}{\underset{-1}{\leftarrow}} HCOO_B + H^+ + e^-$$
(3.8)

$$HCOO_B + 2^* \xrightarrow{2} HCOO_L + 3^* \tag{3.9}$$

$$HCOO_L + * \xrightarrow{3} CO_2 + H^+ + e^- + 2^*$$
 (3.10)

L'asterisco rappresenta nuovamente un sito superficiale libero, mentre i pedici B ed L si riferiscono alla configurazione del formiato adsorbito sulla superficie elettrodica: B indica la configurazione a ponte (*bridge-bonded*) ed L la configurazione lineare. Nella reazione 3.8, 1 rappresenta l'adsorbimento veloce dell'acido formico sulla superficie del Pt, mentre -1 si

riferisce al desorbimento della specie  $HCOO_B$  dallo stesso. Gao e al. [75,78] suggerirono che la formazione di  $CO_2$  avesse origine da un'unica molecola di  $HCOO_B$ , in un processo che coinvolgeva il trasferimento accoppiato protone-elettrone. Tuttavia,  $HCOO_B$  non è la specie che forma direttamente  $CO_2$ , poiché la rottura del legame C-H richiede una maggior energia di attivazione, superiore a 1 eV [75]. Si ritiene dunque che il *rate determining step* (RDS) sia il 2.

Il secondo step è quello che prevede il cambiamento configurazionale del formiato adsorbito: si passa infatti dalla configurazione a ponte a quella monodentata. Questo cambio nella conformazione della molecola è necessario per l'attivazione del legame C-H che richiede un'orientazione nella quale l'atomo di idrogeno punti verso la superficie metallica [75]. Il tutto è in accordo con il lavoro di Ferre-Villaplana e Cuesta [74,76], i quali concordano nell'affermare che la reazione è guidata prevalentemente dall'ossidazione del formiato nella sua configurazione monodentata.

Il cambiamento configurazionale è espresso dalla reazione 3.9, nella quale si assume la necessità di avere due siti liberi per ogni molecola di  $HCOO_B$ .

Infine, lo *step* 3 [eq.(3.10)] vede l'ossidazione della specie  $HCOO_L$  al prodotto finale  $CO_2$  attraverso la configurazione "C-H-*down*", dove il legame C-H si scinde dando origine alla deidrogenazione con un'energia di attivazione minore [74,75].

Il secondo pathway analizzato è quello indiretto. Dall'intermedio  $HCOO_L$  si origina anche la specie  $CO_L$  e la reazione proposta è:

$$HCOO_L + H^+ + e^- + 2^* \xrightarrow{4} CO_L + H_2O + 2^*$$
 (3.11)

È ormai risaputo che il CO è una specie velenosa per i catalizzatori a base Pt, tuttavia la novità di questo modello consiste nel fatto che si ha la formazione del  $CO_L$  a partire dallo stesso intermedio (HCOO<sub>L</sub>) che origina anche la CO<sub>2</sub>. Si crede che questo passaggio avvenga all'interfaccia solido-gas [79] e che la reazione 3.11 rappresenti la cinetica generale del processo, il quale non consisterebbe in realtà in un unico *step* elementare (4).

Dalla 3.11 è evidente che in questo caso occorrono due siti vacanti, in aggiunta a quello necessario per l'adsorbimento di HCOO<sub>L</sub> [eq.(3.10)]. La formazione di CO<sub>ads</sub> richiede quindi la presenza di almeno tre atomi di Pt vicini, ma l'equazione cinetica [eq.(3.21)] relativa a tale reazione è di second'ordine (rispetto a  $\theta_{vac}$ ). D'altro canto, si sa che la velocità di formazione della specie CO<sub>ads</sub> diminuisce all'aumentare del potenziale. Il modello in questione considera che la deidrogenazione [eq.(3.11)] sia originata da un processo elettro-riduttivo, il che spiegherebbe la forte dipendenza dal potenziale di CO<sub>L</sub>.

Per quanto concerne la specie  $OH_{ads}$ , si assume che le specie ossigenate sulla superficie elettrodica si formino dall'acqua a partire dal valore del potenziale uguale a 0,50 V. Non si tiene conto della formazione di ossidi di Pt (PtO<sub>x</sub>) in quanto essi sono formati a potenziali ancora maggiori, i quali non rientrano nel range della reazione predominante e non alterano di molto i risultati osservati.

$$H_2 O + \stackrel{5}{\underset{-5}{\leftarrow}} O H_{ads} + H^+ + e^- + *$$
(3.12)

Nel range di potenziale in cui è presente la specie  $OH_{ads}$ , il  $CO_L$  può essere ossidato a  $CO_2$  attraverso il meccanismo di Langmuir-Hinshelwood [66,80]. L'equazione rappresentativa è la seguente:

$$CO_L + OH_{ads} \xrightarrow{6} CO_2 + H^+ + e^- + 2^*$$
 (3.13)

49

Il terzo *pathway* analizzato è invece quello diretto. In questo caso, il formiato in soluzione è velocemente ossidato a CO<sub>2</sub> mediante deidrogenazione:

$$HCOO^{-} + * \xrightarrow{\prime} CO_{2} + H^{+} + 2e^{-} + *$$
 (3.14)

Al contrario dei modelli precedenti [53,81,82], si ritiene che la specie attiva in questo ultimo percorso di reazione sia l'anione formiato (HCOO<sup>-</sup>) invece dell'acido formico. L'anione in questione richiede un solo sito attivo. A sostegno di ciò, recenti studi [82,83,84] sull'efetto del pH sulla FAEOR hanno dimostrato che all'aumentare del pH aumenta anche la corrente, suggerendo dunque che la specie attiva in questo percorso reattivo sia proprio l'anione formiato e non l'acido formico (come si credeva in precedenza).

Sulla base del meccanismo *triple-pathway* descritto da Calderón-Cárdenas e al. [33] si derivano le equazioni del modello cinetico. La velocità per ogni *step* n-esimo è espressa nella seguente forma:

$$\nu_n \equiv k_n(\varphi) \prod_R (C_R \ o \ \theta_R) \tag{3.15}$$

Dove  $k_n(\phi)$  è il coefficiente di velocità della reazione n-esima al potenziale  $\phi$ ,  $C_R$  la concentrazione del reagente in prossimità della superficie dell'elettrodo e  $\theta_R$  il grado di copertura di un reagente adsorbito sulla superficie. Il grado di copertura è definito come il rapporto tra la quantità di specie adsorbita e il numero di siti attivi totali.

In virtù di ciò, le velocità per le reazioni 3.8-3.10 sono espresse come:

$$\nu_1 = k_1(\varphi) \mathcal{C}_{HCOOH} \theta_{vac}^2 \tag{3.16}$$

$$\nu_{-1} = k_{-1}(\varphi)\theta_{HCOO_B}$$
(3.17)

$$\nu_2 = k_2(\varphi)\theta_{HCOO_B}\theta_{vac}^2 \tag{3.18}$$

$$\nu_3 = k_3(\varphi)\theta_{HCOO_L}\theta_{vac} \tag{3.19}$$

Dove  $\theta_{vac}$  è la frazione di siti vacanti, definita da:

$$\theta_{vac} \equiv (1 - \theta_{CO_L} - 2\theta_{CO_B} - \theta_{HCOO_L} - 2\theta_{HCOO_B} - \theta_{OH})$$
(3.20)

Nel lavoro proposto [33], si considera che la relazione tra  $CO_L$  e  $CO_B$  sia vicina all'equilibrio, al quale si ha  $\theta_{COB} \approx 0,258 \ \theta_{COL}$ .  $\theta_{COB} \in \theta_{HCOOB}$  sono moltiplicati per 2 nella 3.20 in quanto ogni molecola occupa due siti attivi. Inoltre, non si è tenuto conto della presenza di altre specie adsorbite (ad esempio HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) per semplicità.

Le velocità per il *set* di reazioni che prevede la formazione di CO, l'adsorbimento e il desorbimento di acqua e l'ossidazione del CO sono:

$$\nu_4 = k_4(\varphi)\theta_{HCOO_L}\theta_{vac}^2 \tag{3.21}$$

$$\nu_5 = k_5(\varphi) \mathcal{C}_{H_2O} \theta_{\nu ac} \tag{3.22}$$

$$\nu_{-5} = k_{-5}(\varphi)\theta_{0H} \tag{3.23}$$

$$\nu_6 = k_6(\varphi)\theta_{CO_L}\theta_{OH} \tag{3.24}$$

Mentre la velocità per la reazione 3.14 è data da:

$$\nu_7 = k_7(\varphi) C_{HCOO} - \theta_{\nu ac} \tag{3.25}$$

Nelle equazioni sovrastanti, le concentrazioni (molari) dell'acido formico e del formiato in soluzione sono determinate in funzione del valore di pH = 1 nel *bulk*.

Secondo la teoria di Butler-Wolmer, le costanti  $k_n(\phi)$  sono date dalla seguente formula per le reazioni di ossidazione:

$$k_n(\varphi) = k_n^0 e^{\frac{\beta_n F}{RT}(\varphi - \varphi_n^0)}$$
(3.26)

e dalla formula sottostante per le reazioni inverse:

$$k_{-n}(\varphi) = k_{-n}^{0} e^{-\frac{(1-\beta_n)F}{RT}(\varphi-\varphi_n^0)}$$
(3.27)

Dove l'apice 0 indica le condizioni standard,  $\beta_n$  è il coefficiente di trasferimento di carica, F è la costante di Faraday, R è la costante dei gas ideali e T è la temperatura.

Il modello cinetico per la FAEOR è infine definito dai vari bilanci di materia per la concentrazione dei reagenti sulla superficie elettrodica  $\theta_R$ .

Si può dunque scrivere l'equazione per l'evoluzione nel tempo delle specie  $HCOO_B$ ,  $HCOO_L$ ,  $CO_L$  e  $OH_{ads}$  come segue:

$$\frac{d\theta_{HCOO_B}}{dt} = \nu_1 - \nu_{-1} - \nu_2 \tag{3.28}$$

$$\frac{d\theta_{HCOO_L}}{dt} = \nu_2 - \nu_3 - \nu_4 \tag{3.29}$$

$$\frac{d\theta_{CO_L}}{dt} = \nu_4 - \nu_6 \tag{3.30}$$

$$\frac{d\theta_{OH}}{dt} = \nu_5 - \nu_{-5} - \nu_6 \tag{3.30}$$

Per risolvere il sistema di equazioni differenziali non lineari è necessaria un'altra equazione, la quale deriva dal bilancio di carica sulla superficie elettrica e quindi dipende dal tipo di esperimento elettrochimico in atto [85]. Per un esperimento in controllo galvanostatico, la corrente applicata al sistema elettrochimico  $i_{app}$  corrisponde alla somma delle correnti faradica e capacitiva dei processi, rispettivamente denominate  $i_F$  e  $i_C$ .

La densità di corrente per processi non-faradici (capacitivi dunque) è espressa come:

$$j_C = C_d \frac{d\varphi}{dt} \tag{3.31}$$

Dove  $C_d$  è la capacità associata al DSE (Doppio Strato Elettrico) e  $\varphi$  la differenza di potenziale tra l'elettrodo e la soluzione. La densità di corrente faradica complessiva è invece espressa come:

$$j_F = \sum_n F N_{tot} \nu_n \tag{3.32}$$

Dove  $N_{tot}$  rappresenta i siti attivi superficiali presenti sull'elettrodo per unità di superficie; l'espressione 3.32 va moltiplicata per il numero di elettroni trasferiti ad ogni n-esimo *step* di reazione. Ne consegue che l'equazione mancante è:

$$C_{d} \frac{d\varphi}{dt} = j_{app} - FN_{tot}(\nu_{1} - \nu_{-1} + \nu_{3} - \nu_{4} + \nu_{5} - \nu_{-5} + \nu_{6} + 2\nu_{7})$$
(3.33)

Sotto controllo potenziostatico, ovvero nel caso degli esperimenti voltammetrici, al posto del termine  $j_{app}$  è presente il termine  $\frac{E-\varphi}{AR_s}$  nella 3.33, dove E è il voltaggio applicato (tra l'elettrodo *reference* e l'elettrodo *working*), A la superficie elettroattiva e R<sub>s</sub> la resistenza elettrica. Sono inoltre valutati i valori delle costanti di velocità di reazione per ogni *step* visto (k<sub>1</sub>, k<sub>-1</sub>, k<sub>3</sub>, k<sub>4</sub>, k<sub>5</sub>, k<sub>-5</sub>, k<sub>6</sub>, k<sub>7</sub>) [33].

Calderón-Cárdenas e al. [33] utilizzano le seguenti costanti ( $R_s$ ,  $C_d$ , A ed  $N_{tot}$ ) per effettuare simulazioni numeriche (in termini di risposte voltammetriche del sistema elettrochimico) da confrontare con la risposta sperimentale a verifica del modello proposto (figura 3.5).



**Figura 3.5**: Voltammetria ciclica della FAEOR. L'esperimento è condotto con una soluzione contenente 0,4 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 M HCOOH di pH 1,02 con velocità di scansione pari a 50 mV s<sup>-1</sup> [33, riprodotta a sua volta da 82].

Lungo lo *scan* positivo appaiono due picchi ossidativi (I e II), mentre nello *scan* negativo sono visibili altri due picchi (IV e V). In tutti i picchi presenti nella voltammetria vi è un contributo importante dato dall'ossidazione mediante il cammino diretto. Inoltre, il picco II presenta anche un piccolo contributo alla corrente totale (inferiore all'1% a temperatura ambiente) del processo ossidativo del  $CO_{ads}$  [33]. Per quanto riguarda il "percorso del formiato", anche in questo caso il contributo all'intero processo ossidativo è molto modesto. Di conseguenza , quasi tutta la corrente faradica osservata corrisponde all'ossidazione del formiato mediante il cammino diretto e ciò è in linea con la presenza di un'ampia regione ad alta densità di corrente compresa tra 0,50 V e 0,70 V (osservando sia lo *scan* di *forward* che quello di *backward*).

L'interazione tra i processi di adsorbimento/ossidazione delle specie  $CO_B$ ,  $HCOO_B$  e  $OH_{ads}$  influisce sul profilo voltammetrico. L'intensità del picco I nella scansione di forward è influenzata dall'incremento della copertura della superficie da parte degli adsorbati. Il  $CO_{ads}$  viene adsorbito sulla superficie catalitica in un ampio range di potenziale (0,0-0,70 V), dopodiché la sua elevata copertura diminuisce rapidamente sino allo zero (a causa della sua ossidazione). Dopo l'ossidazione del  $CO_{ads}$ , i siti di Pt diventano disponibili e permettono il processo diretto di ossidazione, dando così origine al picco II.

Durante la scansione di *backward*, l'intensità dei picchi di densità di corrente è maggiore, in ragione del fatto che i processi elettro-ossidativi hanno luogo intorno a 0,50 V sulla superficie catalitica ora libera dal  $CO_{ads}$ . Il picco IV è associato all'ossidazione diretta dell'acido formico, mentre il picco V prevede la formazione di  $CO_2$  sia tramite il cammino diretto sia tramite l'inverso.

I risultati sono coerenti con quanto osservato sperimentalmente, dunque il modello proposto rappresenta una novità in termini della conoscenza del meccanismo della FAEOR sul Pt.

In conclusione, dall'analisi del meccanismo proposto per l'elettro-ossidazione dell'acido formico su Pt, emerge che esso ha luogo prevalentemente tramite il cammino di reazione diretto che coinvolge un intermedio attivo (probabilmente l'anione formiato anziché l'acido formico) e che ad esso è associato anche un cammino di reazione indiretto che procede grazie al cambiamento configurazionale del formiato (da *bridge-bonded* a monodentato) [33,83-85].

Per quanto riguarda il meccanismo della FAEOR sul Pd, è ormai risaputo che il cammino della disidratazione (ovvero il cammino indiretto) non è favorito sulle superfici elettrodiche a base Pd e che l'assenza dell'avvelenamento da CO porta ad un'attività catalitica iniziale molto più elevata a bassi valori del potenziale. Il prodotto principale dato dalla "decomposizione" dell'acido formico è proprio la CO<sub>2</sub> sulle superfici di Pd(111) [81], dunque il cammino prediletto su tali superfici è la deidrogenazione (cammino diretto).

Il Pd *black* fu impiegato per la prima volta come catalizzatore anodico in una DFAFC da Masel et al. [86] con risultati sorprendenti: la DFAFC dimostrò infatti miglioramenti apprezzabili nella prestazione. Tuttavia, il catalizzatore che sembrerebbe perfetto, presenta un importante limite nelle applicazioni (oltre ai prezzi recentemente sempre più proibitivi, come illustrato nel capitolo 2): la disattivazione durante il processo ossidativo.

In letteratura, sono ipotizzati e suggeriti diversi motivi volti a spiegare questo fenomeno, tra cui l'aggregazione delle nanoparticelle (NPs: *NanoParticles*) di Pd [87] e la formazione di bolle di CO<sub>2</sub> che bloccano i siti attivi [88]. Oltre a questi fattori inibitivi di natura fisica, il problema maggiore sembrerebbe esser rappresentato dall'accumulo superficiale di intermedi di reazione inattivi (possono essere veleni o semplici spettatori della reazione), osservati per la prima volta nel 1988 da Solis et al. [89]. Utilizzando la tecnica di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), Uhm, Masel et al. [89,92] confermarono la presenza di questi "residui" fortemente adsorbiti.

I residui in questione sarebbero delle specie del tipo CO<sub>ads</sub> secondo diversi studi [89,91,92]. Si riporta anche che la presenza di specie del tipo Pd-O(H) [93] o un trattamento che prevede l'applicazione di un potenziale positivo all'elettrodo possano facilitare la rimozione dei residui sovra menzionati, per restaurare la *performance* della DFAFC [87, 94, 95]. Al contrario, nessuna specie adsorbita del tipo CO<sub>ads</sub> è stata trovata su strati di Pd ultrasottili.

Il meccanismo della FAEOR su Pd può essere rappresentato:





Il grado di copertura superficiale del  $CO_{ad}$  (indagato mediante ATR-SEIRAS in situ [96]) dipende dalla concentrazione superficiale del prodotto  $CO_2$  e dal potenziale di elettrodo. Si ritiene che il  $CO_{ad}$  sia originato dalla riduzione della  $CO_2$ , a sua volta prodotto della deidrogenazione dell'acido formico [81].

Questa conclusione è avvalorata da un altro studio, condotto su elettrodi Au@Pd [97] che presentavano diverso spessore dello strato catalitico: la crescente velocità di ossidazione dell'acido formico accelera l'avvelenamento da  $CO_{ad}$ , proprio a causa della riduzione del prodotto di reazione (CO<sub>2</sub>). Per tale motivo, più la soluzione è concentrata in termini di acido formico, maggiore sarà il grado di copertura superficiale del  $CO_{ad}$ . È dunque fondamentale operare trattamenti sugli elettrodi per prevenire la disattivazione del catalizzatore a base Pd durante la FAEOR.

Lo studio del meccanismo della FAEOR sulle superfici catalitiche a base Pt e Pd ha portato a numerosi miglioramenti sulla messa a punto di catalizzatori sempre più attivi e performanti. La sintesi di tali catalizzatori è infatti una "sintesi *by-design*", adottata per raggiungere elevate prestazioni nell'impiego di nanocatalizzatori a base Pt e/o Pd.

# 4. Basi fondamentali per la sintesi di catalizzatori efficienti

# 4.1 Catalisi eterogenea: principi fondamentali

Nell'antica Grecia il termine *catalisi* era utilizzato per descrivere l'abbattimento di barriere di tipo etico, politico e morale. Nel 1835, Berzelius formulò forse la prima definizione di catalizzatore: "un catalizzatore è una sostanza che incrementa la velocità con cui una reazione chimica raggiunge il suo equilibrio, senza essere consumata in modo apprezzabile". Il catalizzatore non interviene infatti nella modifica delle costanti di equilibrio, poiché agisce nello stesso modo sia sulla reazione diretta che sull'inversa. L'effetto più importante è il raggiungimento dell'equilibrio in un tempo notevolmente inferiore rispetto a quello della reazione in cui il catalizzatore non è presente.

In seguito a Berzelius, Bodenstein e Ostwald fecero studi fondamentali per permettere lo sviluppo di un sistema catalitico. Tra il 1800 e il 1900, grazie anche al pieno sviluppo industriale del tempo, molti scienziati provarono innumerevoli materiali al fine di trovare i catalizzatori ottimali per una serie di processi.

Si iniziò ad osservare che a seconda del sistema catalitico selezionato per una data reazione, si ottenevano cammini di reazione differenti, ad esempio per l'acido formico:

$HCOOH \leftrightarrow H_2O + CO$	catalizzato da ossidi (es. allumina)	(4.1)

 $HCOOH \leftrightarrow H_2 + CO_2$  catalizzato da metalli vari (4.2)

Nel 1920 Sabatier e Langmuir cominciarono a indagare i processi che avvenivano sulla superficie catalitica, in catalisi eterogenea. Sabatier si concentrò sull'idrogenazione su base Ni metallico; la necessità di questi studi nacque per via delle guerre: era necessario fornire ai soldati dei grassi saturi con maggiore stabilità (ovvero un punto di fusione più alto).

Gli studi di Langmuir invece furono di fondamentale importanza per Bosch e Haber, i quali misero a punto il celeberrimo processo omonimo per la sintesi dell'ammoniaca.

Langmuir inoltre, insieme a Hinshelwood, mise a punto un meccanismo di reazione generico per i sistemi catalitici e successivamente Eley-Rideal lo ottimizzarono. In base a questi primi studi Taylor espresse il concetto di sito attivo. Con l'arrivo dei microscopi elettronici e di tutte le migliorie tecnologiche, si poteva osservare sempre meglio ciò che effettivamente avveniva sulla superficie catalitica.

L'utilizzo di un catalizzatore in una data reazione non è in grado in nessuna circostanza di far avvenire una reazione termodinamicamente impossibile. La catalisi è una scienza relativamente "giovane" e non vi è una teoria unificata che spieghi i sistemi catalitici e il loro funzionamento a prescindere dalla composizione e dalla reazione per cui sono impiegati. Quasi tutti i processi catalitici rientrano nella catalisi eterogenea.

La catalisi eterogenea implica che il catalizzatore sia in una fase fisica diversa dai reagenti; generalmente il catalizzatore è infatti un solido, e i reagenti sono liquidi (come nel caso dell'acido formico ad esempio) o gassosi.

La cinetica gioca un ruolo chiave nelle reazioni catalitiche, ed è importante principalmente per due aspetti: definire quali sono i meccanismi di reazione che avvengono sul catalizzatore e scegliere quale seguire tra i vari cammini di reazione possibili.

Le reazioni, in catalisi eterogenea, si sviluppano sulla superficie catalitica in questo ordine:

1) Adsorbimento dei reagenti sul sito attivo

- 2) Ridisposizione dei legami chimici con formazione di prodotti ancora adsorbiti sulla superficie catalitica
- 3) Desorbimento del prodotto dai siti attivi

Per spiegare le tre fasi principali della catalisi eterogenea (e non) sono state proposte tre diverse teorie, presentate in ordine cronologico:

1) Teoria geometrica: la presenza, su un catalizzatore solido, di determinate fasi cristalline o di determinati piani cristallini determina una specifica cinetica di reazione. Le reazioni catalitiche si possono dividere in *structural sensitive* e *structural insensitive*: nelle prime i piani cristallini in superficie sono importanti al fine catalitico (migliore reattività su certi piani rispetto ad altri); nelle *structural insensitive* invece la struttura reticolare non è importante ai fini catalitici.

2) Teoria elettronica: l'adsorbimento è paragonabile ad un'interazione elettronica tra reagenti e superficie.

3) Teoria chimica (la più realistica): i reagenti si chemisorbono sulla superficie catalitica formando un "coniugato attivato", cioè una specie diversa dal reagente ottenuta mediante un riarrangiamento dei legami.

Sabatier per primo intuì che il reagente interagiva con il solido formando dei legami chimici con diverse forze e che il sistema poteva evolvere o meno a seconda dell'entità del legame. Quando una molecola della specie reagente arriva sulla superficie catalitica, si adsorbe sulla superficie stessa e la forza del legame non dev'essere né troppo debole né troppo forte. Se la forza del legame è troppo debole le molecole non impattano bene e non danno luogo alla formazione dell'intermedio di reazione, perché "scappano" dalla superficie. Al contrario, se la forza del legame è troppo elevata, l'intermedio non riesce a lasciare la superficie e quindi blocca il sito attivo che dovrebbe invece ospitare una nuova molecola di reagente.

La velocità di reazione così diminuisce. Sulla superficie catalitica avviene una vera e propria reazione e i punti salienti sono: la valle di adsorbimento dei reagenti e la valle di desorbimento dei prodotti (figura 4.1).



Figura 4.1: Cambiamenti energetici associati agli *steps* individuali di reazione [3].

Una reazione catalitica avviene secondo i seguenti step:

- 1. Trasporto dei reagenti verso la superficie del catalizzatore
- 2. Diffusione all'interno dei pori del catalizzatore
- 3. Adsorbimento dei reagenti (processo esotermico)
- 4. Reazione con formazione del complesso attivato
- 5. Desorbimento del/i prodotto/i (processo endotermico)
- 6. Diffusione dei prodotti verso l'esterno
- 7. Trasporto dei prodotti via dalla superficie catalitica

Gli steps 3,4 e 5 sono gli step della cinetica intrinseca e sono descritti in figura 4.1.

Nello specifico, i modelli per la catalisi eterogenea sono tre:

- Langmuir-Hinshelwood
- Eley-Rideal
- Mars Van Krevelen

Tutti e tre prevedono che almeno un reagente venga chemisorbito (cioè adsorbito chimicamente) sulla superficie del catalizzatore e che uno o più prodotti siano successivamente desorbiti.

A fine '800 Arrhenius formulò empiricamente l'equazione 4.3 per la costante cinetica k:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{4.3}$$

Dove A è il fattore pre-esponenziale e rappresenta la frequenza degli urti efficaci tra molecole;  $E_a$  è l'energia di attivazione. L'equazione 4.3 in forma logaritmica si può scrivere come:

$$lnk = lnA - \frac{E_a}{RT} \tag{4.4}$$

Dalle equazioni 4.3 e 4.4 si vede chiaramente che la costante cinetica dipende dalla temperatura; in accordo all'equazione 4.4, più la pendenza della retta è elevata, maggiore la variazione della velocità di reazione con il cambiamento di temperatura.

L'energia di attivazione  $E_a$  corrisponde al valore di energia che le molecole (all'urto) devono possedere affinché l'urto fra le stesse risulti efficace per riuscire a dare luogo alla reazione, ovvero affinché l'urto non sia elastico (in tal caso i reagenti rimarrebbero inalterati) ma sia sufficientemente energetico da rompere i legami dei reagenti e formare i nuovi legami dei prodotti.

Affinché la reazione abbia luogo, le molecole che si urtano devono soddisfare i seguenti requisiti:

- 1) Requisito sterico: l'orientazione delle molecole dev'essere "corretta" affinché l'urto sia reattivo
- Requisito energetico: l'energia cinetica delle molecole che si urtano deve avere un determinato valore, la cui distribuzione è descritta da Maxwell-Boltzmann e assume l'andamento seguente:



Figura 4.2: Distribuzione dell'energia secondo Maxwell-Boltzmann [3].

Ogni reazione possiede una specifica energia di attivazione, ovvero una barriera energetica da superare per avvenire. Dal grafico riportato (figura 4.2) si può notare che all'aumentare della temperatura cresce il numero di molecole aventi energia cinetica superiore. Soltanto le molecole aventi energia cinetica maggiore all'energia di attivazione daranno luogo alla reazione; le molecole restanti, pur urtando fra loro, non dispongono dell'energia sufficiente.

La costante cinetica k, vista in modo più approfondito:

$$k = pZe^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{4.5}$$

Dove p è la frazione di urti con l'orientazione giusta per la reazione, Z è invece una costante legata alla frequenza delle collisioni. Il termine  $e^{-E_a/RT}$  rappresenta la frazione di urti con energia sufficiente per la reazione. La costante cinetica k, dunque, aumenta all'aumentare della temperatura T, oppure se diminuisce l'energia di attivazione  $E_a$ .

L'energia di attivazione è proprio il parametro su cui si basa la catalisi, nonché l'elettrocatalisi. Un catalizzatore è dunque un materiale in grado di accelerare la velocità di reazione e il raggiungimento dell'equilibrio; nella catalisi si cerca di favorire il decorso della reazione attraverso cammini ad energia di attivazione minore. Un sistema catalitico consente quindi di diminuire l'energia di attivazione, aumentando la cinetica di reazione.

 $E_a$  è un fattore intrinseco del catalizzatore selezionato, ovvero dipende dalla sua natura e non dalla morfologia. La dispersione del principio catalitico (ovvero la densità specifica atomica) agisce sul fattore di frequenza A, aumentando quindi la costante cinetica: è pertanto uno degli aspetti fondamentali della catalisi eterogenea. Aumentando il fattore di frequenza, di fatto si aumenta il numero di siti attivi sulla superficie catalitica e ciò è reso possibile aumentando l'area superficiale.

In un processo catalizzato, si può incorrere in tre situazioni possibili in funzione della temperatura (figura 4.3):

- 1. Controllo cinetico (è il catalizzatore a determinare la velocità di reazione)
- 2. Mass transfer dal bulk alla superficie del poro attraverso il film controllante
- 3. Diffusione nel poro controllante



Figura 4.3: Situazioni possibili per il meccanismo controllante in funzione della temperatura [3].

Nei processi catalitici ovviamente si predilige la situazione 1: alle basse temperature il controllo dev'essere cinetico.

Negli ultimi anni sono stati sintetizzati nanocatalizzatori a base Pt e Pd molto efficienti e attivi per la FAEOR, grazie al principio della sintesi *by-design*. L'obiettivo principale della ricerca è diminuire la quantità di metallo nobile impiegato, per abbattere i costi del catalizzatore e rendere così le DFAFC competitive sul mercato.

L'obiettivo primario deve inoltre andare di pari passo con l'efficienza catalitica, ovvero il catalizzatore anodico deve possedere requisiti fondamentali:

- Selettività nei confronti della specie reagente
- Elevata attività
- Stabilità
- Possibilità di essere riattivato

I catalizzatori anodici di nostro interesse possono essere disattivati principalmente per avvelenamento da CO, come precedentemente illustrato [2,3,16]

### 4.1.1 Differenze principali tra catalisi omogenea e catalisi eterogenea

Innanzitutto, in catalisi eterogenea sono coinvolti solo (e non tutti) gli atomi superficiali, mentre in catalisi omogenea ogni molecola di catalizzatore che è solubilizzata nel solvente è un sito attivo (in questo caso sono dunque sufficienti bassissime concentrazioni di catalizzatore).

Il sito attivo è il luogo fisico in cui avviene la reazione chimica sul catalizzatore. Le superfici catalitiche sono piene di difetti (vacanze atomiche, siti elettronicamente non saturi, ecc.), i quali sono i principali responsabili delle reazioni superficiali. Gli atomi presenti sulla superficie catalitica sono moltissimi (dell'ordine di  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup>), ma ovviamente non tutti sono

siti attivi: se così fosse si avrebbero velocità elevatissime. In realtà, i siti attivi effettivi sono in numero molto minore rispetto alla totalità di atomi superficiali.

La selettività in catalisi eterogenea è mediamente più bassa rispetto alla catalisi eterogena. In catalisi omogenea, inoltre, non si hanno problemi legati al controllo diffusivo in quanto reagenti e catalizzatore sono nella stessa fase.

La catalisi eterogenea presenta un ampio campo di applicabilità, tuttavia se la temperatura è troppo elevata, si può incorrere nella disattivazione del catalizzatore per sinterizzazione, ovvero la perdita di superficie specifica dello stesso.

La catalisi eterogenea è fondamentale nei più svariati processi tecnologici (costituisce l'80% del totale dei processi catalitici) e i settori di utilizzo sono nell'industria dei polimeri, nella produzione dei *chemicals*, nel petrolchimico e nel settore ambientale, in particolare nello sviluppo di CC sostenibili [3].

## 4.2 L'importanza della nanoscala in elettrocatalisi

Tra le nanoparticelle impiegate in catalisi e gli enzimi vi sono alcune analogie, sia per il tipo di reazioni catalizzate, sia per la dimensione fisica di queste due tipologie di catalizzatori. Queste similitudini hanno portato alla coniazione del termine "nanozimi", per descrivere le nanoparticelle che catalizzavano le medesime reazioni degli enzimi. Recentemente il concetto è stato applicato anche alle particelle nanometriche che mimano la struttura geometrica 3-D degli enzimi per l'elettrocatalisi [99-102].

In figura 4.4 è presentato in modo schematico il funzionamento di un enzima qualsiasi:



Figura 4.4: Schema del funzionamento di un enzima [103].

Gli enzimi, così come i catalizzatori, agiscono in modo altamente specifico.

Recentemente si sono sintetizzate nanoparticelle catalitiche con canali di substrato isolati che penetrano fino al cuore della NP, con la superficie esterna passivata (elettrochimicamente) da un tensioattivo, in modo tale da far avvenire la reazione in un canale del substrato nano-

confinato e da simulare il comportamento enzimatico. In questo modo si isola il "centro di reazione" dal *bulk* della soluzione, il che garantisce un maggior controllo cinetico.

Wordsworth e altri [104] hanno utilizzato nanoparticelle Pt-Ni per la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR); l'incisione del Ni in ambiente acido origina infatti canali del substrato isolati, con diametro uguale a un paio di nanometri.

L'impatto del diametro del canale del substrato è stato osservato per nanozimi con tre diverse distribuzioni di diametro: piccolo, medio e grande. Sono inclusi nell'analisi anche i risultati ottenuti impiegando le particelle mesoporose con tensioattivo, per dimostrare l'importanza dell'isolamento dei canali.



**Figura 4.5**: Densità di corrente cinetica calcolata utilizzando i Koutecky-Levich *plots* nel range 0,8-1,0 V (RHE) per (a)NZ<sub>small</sub> (nero), NZ<sub>medium</sub> (azzurro), NZ<sub>large</sub> (rosso), particelle mesoporose (bianco); (b) particelle con piccoli canali senza tensioattivo (nero), particelle a canale medio senza tensioattivo (azzurro), particelle a canale largo senza tensioattivo (rosso), particelle mesoporose senza tensioattivo (bianco) [104].

Nella zona a basso sovrapotenziale (dove è dominante la cinetica del trasferimento elettronico) le particelle  $NZ_{medium}$  e le  $NZ_{large}$  mostrano una simile attività specifica, mentre le particelle  $NZ_{small}$  hanno un'attività specifica visibilmente più elevata. Man mano che il sovrapotenziale aumenta e la regione a controllo cinetico entra in conflitto con quella a controllo diffusivo, la reazione è progressivamente più veloce per le  $NZ_{medium}$  e le  $NZ_{large}$ ; si

nota inoltre che le NZ<sub>medium</sub> sono più attive delle NZ<sub>small</sub>. I canali a diametro minore fanno sì che il catalizzatore abbia maggiore attività a bassi sovrapotenziali, ovvero nella regione a controllo cinetico. Nella regione a controllo diffusivo invece, ovvero a valori elevati del sovrapotenziale, il diametro maggiore favorisce l'attività catalitica, in quanto il reagente (ossigeno) riesce a diffondere meglio all'interno dei pori.

Rimuovendo il tensioattivo inoltre (figura 4.5 (b)), le particelle mostrano un comportamento differente: l'attività specifica è minore, indipendentemente dalla dimensione del canale e ciò indica l'importanza dell'isolamento e del nano-confinamento per la reazione elettrochimica. Ad elevati valori del sovrapotenziale invece, l'attività specifica aumenta contemporaneamente all'aumento di diametro. Si nota inoltre il raggiungimento di un plateau in questo caso.

In conclusione, per bassi valori del sovrapotenziale (dove si è in controllo cinetico), la reazione elettrocatalitica sembra procedere lungo l'intero canale del substrato: maggiore il nano-confinamento (cioè minore il diametro del canale), migliore l'attività e quindi la *performance elettrocatalitica*. Al contrario, nella regione ad elevato sovrapotenziale (dove il fenomeno controllante è il *mass-transport*), si ritiene che la reazione avvenga perlopiù all'ingresso del canale; di conseguenza in questo caso maggiore è il diametro del canale, maggiore l'attività catalitica [104,105].

Il fatto che l'attività specifica migliori con il nano-confinamento della reazione trova spiegazione nella necessità di compensazione della carica superficiale (sulle pareti del substrato). I protoni sono infatti i *counter-ions*, che possono essere considerati reagenti stessi nel sistema elettrochimico: maggiore la loro concentrazione, maggiore l'attività catalitica [104].



Figura 4.6: Schema di distribuzione protonica nei canali di diverse dimensioni per la ORR [104].

La reazione di ORR è stata utilizzata come modello per descrivere il concetto, ma ovviamente esso può essere esteso ad ogni reazione elettrochimica, FAEOR compresa. I fenomeni che entrano in gioco e i meccanismi sono del tutto similari.

Le nanoparticelle (NPs) hanno diametro compreso fra 1 e 100 nm e sono dunque utilizzate come catalizzatori nella FAEOR (e non solo) per via dell'elevato rapporto tra superficie e volume, il quale garantisce elevata attività catalitica (il che si traduce in elevati valori di intensità di corrente ottenuta nelle applicazioni di nostro interesse).

# 4.3 Principi della sintesi by-design

Il meccanismo della FAEOR su catalizzatori a base Pt e Pd ha fornito numerosi spunti per la sintesi di nuovi nanocatalizzatori ad elevata attività catalitica, durabilità e minor costo. Il catalizzatore ottimale non esiste fatto e finito, ma va sintetizzato ad hoc per garantire al sistema una maggior efficienza e soprattutto al fine di utilizzare nello stesso un minor quantitativo di metallo nobile.

A tal proposito, per la sintesi dei nanocatalizzatori utilizzati, ci si basa sul concetto della sintesi *by-design*. La sintesi *by-design* si basa a sua volta su tre principi fondamentali.

## 4.3.1 Effetto del "terzo corpo"

Il modo più efficace per far sì che il meccanismo della FAEOR su Pt proceda mediante il cammino diretto (ovvero tramite deidrogenazione) è creare una superficie sfavorevole alla formazione della specie CO<sub>ad</sub>, responsabile dell'avvelenamento dell'elettrocatalizzatore. La via più semplice per ottenere questo risultato è modificare la superficie di Pt mediante l'aggiunta di un secondo metallo. Il secondo metallo è aggiunto nella forma di ad-atoms, ovvero atomi adsorbiti irreversibilmente sulla superficie o tramite deposizione sotto potenziale (UPD: *Underpotential Deposition*).

Gli atomi più comunemente impiegati per ottenere questo effetto sono Pb, Sb e Bi. L'aggiunta di questi atomi sulla superficie crea delle discontinuità nei siti Pt e ostacolando così la formazione del CO<sub>ad</sub>, ovvero il cammino di reazione indiretto. Si sono ottenuti risultati soddisfacenti anche legando il Pt con altri metalli (Au, Ag, Fe e Cu).

A fine anni '80, Watanabe e altri [106] riportarono che l'ossidazione dell'acido formico aumentava di ben tre ordini di grandezza su elettrodi di Pt modificati con *ad-atoms* di metalli del gruppo V. Tuttavia, il grado di copertura ottimale di tali metalli non è determinato univocamente, probabilmente a causa dei diversi siti superficiali, i diversi metalli impiegati come *ad-atoms* e i metodi di modifica adottati.

Sfruttando questo l'effetto del terzo corpo nella fabbricazione delle NPs, si sono ottenuti ad oggi nanocatalizzatori a base Pt e Pd ad alta efficienza.

A titolo di esempio in figura 4.7 è illustrato il concetto impiegando nanocatalizzatori a base Pt modificati con Bi adsorbito irreversibilmente e diverso grado di copertura.



**Figura 4.7**: Voltamogrammi di stripping del CO adsorbito e specie velenosa su elettrodi ricoperti di Pt *black,* modificati con Bi adsorbito irreversibilmente con diverso grado di copertura: (a) 0, (b) 0,05, (c) 0,08, (d) 0,13, (e) 0,18 ed (f) 0,25 in una soluzione 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [81].

L'attività catalitica dipende dal grado di copertura del Bi tra le altre cose: l'avvelenamento da CO è soppresso quasi del tutto se si raggiunge un grado superiore a 0,18 sugli elettrodi, consentendo una performance catalitica decisamente migliore.

#### 4.3.2 Effetto elettronico

Quando i metalli Pt e Pd puri sono legati o modificati con un secondo metallo, il cambiamento della struttura atomica superficiale è accompagnata da un cambiamento della loro valenza elettronica. La teoria *d-band* è in grado di illustrare il fenomeno della variazione della struttura elettronica sulle superfici dei metalli di transizione. Questa teoria è stata dapprima impiegata e sviluppata per la catalisi eterogenea, per poi approdare anche nel ramo dell'elettrocatalisi; di fatto, l'elettrocatalisi prevede esattamente gli stessi passaggi della catalisi eterogenea (come evidenziato nel paragrafo 4.1).

La teoria *d-band* (o della banda d) si basa sulla struttura elettronica a bande dei solidi, e in particolare dei metalli. Tale struttura descrive la gamma di energie che a un elettrone di un dato materiale è "consentito" o meno possedere e determina molte caratteristiche fisiche del sistema [107]. In breve, la posizione del centro *d-band* ( $\varepsilon_d$ ) è controllata dalla forma della banda d e dal numero di elettroni in essa contenuti. La posizione del centro  $\varepsilon_d$  è influenzata dalla distanza interatomica dei metalli [108,109].

Quando Pt o Pd sono modificati mediante aggiunta di un secondo metallo con una costante di reticolo maggiore, il metallo primario va in trazione e come risultato si ha una banda d minore
e il centro si sposta in alto (figura 4.8, lato sinistro). Al contrario, se il secondo metallo ha una costante di reticolo minore il metallo primario va in compressione, la banda d risulta maggiore e il centro si sposta verso il basso (figura 4.8, lato destro).



Figura 4.8: Schema che rappresenta l'effetto di tensione sulla posizione del centro *d*-band  $\varepsilon_d$  [81].

Lo shift del centro della banda d potrebbe essere causato anche dall'effetto di Ligand: gli elettroni della banda d dei metalli meno nobili (Co, Ag, Fe e Ni ad esempio) tendono a trasferirsi su Pt e Pd.



Figura 4.9: Schema che rappresenta l'effetto Ligand sulla posizione del centro *d-band*  $\varepsilon_d$  [81].

Kibler e altri [110] hanno dimostrato la correlazione tra la posizione del centro *d-band*  $\varepsilon_d$  e l'attività catalitica nei confronti della FAEOR su Pd. Il gruppo di lavoro ha messo in risalto una relazione quasi lineare tra l'energia di legame (cioè il potenziale corrispondente al picco ossidativo) dell'idrogeno adsorbito e lo spostamento del centro  $\varepsilon_d$  e l'*overlayer* di Pd su diversi elettrodi cristallini (figura 4.10).





Le diverse prestazioni catalitiche per la FAEOR su Pd<sub>ML</sub> sono presentate in figura 4.11.



Figura 4.11: Andamento FAEOR su diversi monolayers di Pd [81].

Le prestazioni catalitiche migliori si hanno su elettrodi  $Pd_{ML}/Pt(111)$  e  $Pd_{ML}/PtRu(111)$ . La differenza rispetto alle performances su altri catalizzatori è apprezzabile e questo miglioramento nell'attività catalitica potrebbe essere dovuto a un'agevolazione nell'adsorbimento/desorbimento durante il processo ossidativo, grazie a uno spostamento verso il basso del centro della banda d del Pd, corrispondente all'energia di legame dell'intermedio reattivo [81].

#### 4.3.3 Dipendenza dell'attività catalitica dalla "faccia" o facet

Nel design di un catalizzatore efficace in elettrocatalisi, si deve tener conto anche della dipendenza dell'attività catalitica dalla faccia cristallina. In una tipica curva CV, si nota che la corrente di ossidazione (dovuta alla FAEOR) sul Pt(110) e sul Pt(100) è fortemente inibita dal CO adsorbito lungo lo *scan* positivo (o di *forward*), mentre il Pt(111) sembra non essere intaccato particolarmente da questo fenomeno. Tuttavia, dopo che il CO è ossidato ad alti potenziali, la miglior attività catalitica si ha sul Pt(100) nello *scan* di *backward* (con un picco ossidativo circa 5 volte maggiore a quello che si ha sul Pt(110) e sul Pt(111)).

È molto difficile sfruttare tale effetto in modo positivo nel design del nanocatalizzatore a base Pt, in quanto le variabili da tenere in considerazione sono troppo elevate. Non è prassi comune, ma è possibile anche in tal senso costruire un catalizzatore ad hoc [111-115].

Tale effetto strutturale sulla FAEOR è stato analizzato anche su elettrodi di Pd che presentavano indici di piano alti e bassi [116,117]. Per gli indici di piano bassi, si è trovato che la densità di corrente ossidativa aumenta lungo lo *scan* positivo in questo modo: Pd(110) < Pd(111) < Pd(100). Per gli indici di piano maggiori invece, il massimo della densità di corrente ossidativa si ha sull'elettrodo Pd(511) (=5(100)-(111)).

# 5. Catalizzatori per la FAEOR

## 5.1 Ruolo del supporto catalitico

In ogni tipo di PEMFC, la selezione del metallo nobile (cioè del catalizzatore) e del suo supporto carbonioso è un passaggio chiave per agevolare la reazione anodica raggiungendo efficienze vicine al 100%.

Il materiale di supporto permette infatti l'aumento della superficie attiva, il che ovviamente è più che positivo per l'aumento dell'attività catalitica. Per quanto riguarda il materiale di supporto per i catalizzatori coinvolti nella FAEOR, si tratta principalmente di carbonio. Finora, si sono esplorati moltissimi tipi di supporto carbonioso: carbone *black* (di solito Vulcan XC-72®), nanotubi di carbonio, carboni attivi, nitruro di carbonio, grafene, ossido di grafene ridotto eccetera.



Figura 5.1: Carbon black e nanotubi di carbonio [118,119].

Tra i supporti elencati, l'ossido di grafene ridotto è senz'altro quello che sta ricevendo maggior attenzione negli ultimi tempi, in quanto possiede un'elevata conduttività elettrica  $(10^5-10^6 \text{ S m}^{-1})$ , maggiore superficie (circa 2600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e un'eccellente stabilità [81,120-122]. Il doping dell'ossido di grafene ridotto con eteroatomi, ad esempio azoto, può aumentare la velocità del trasferimento elettronico e generare nuovi siti attivi sulla superficie catalitica (modificando la struttura elettronica dell'ossido), migliorando così la performance catalitica. Esso inoltre, se sintetizzato correttamente, facilita la nucleazione e la crescita del catalizzatore Pd-Co per la reazione di ossidazione del metanolo [123] e può fungere da sito attivo per l'"ancoraggio" delle nanoparticelle Pd-Ni, causando una miglior distribuzione delle stesse e consentendo al catalizzatore di possedere una maggior superficie [124]. Dalla letteratura emerge inoltre che l'aggiunta di atomi di azoto non è favorevole unicamente per l'ossido ridotto di grafene, ma anche per le altre strutture di supporti carboniosi, in quanto in tutti i casi sembra fornire nuovi siti attivi per la reazione elettrocatalitica [125].

Di solito, per la sintesi del N-rGO (*Nitrogen-reduced Graphene Oxide*) si utilizza il classico *hydrothermal method* con una quantità controllata di atomi di azoto dopanti la superficie. L'ossido di grafene è sintetizzato con il metodo di Hummer [126]. Il doping con azoto si effettua mediante riduzione "idrotermale" del GO (*Graphene Oxide*) precedentemente ottenuto.

Nello schema sottostante, si riporta a titolo di esempio la sintesi dei diversi nanocatalizzatori  $Pd_xCu_{100-x}$  supportati da N-rGO.



Figura 5.2: Schema rappresentante la sintesi dei catalizzatori Pd<sub>x</sub>Cu<sub>100-x</sub> supportati dal N-rGO [127].

Dalle prove CV per la FAEOR dei seguenti catalizzatori, emerge che essi sono tanto più attivi quanto maggiore è il contenuto di rame e inoltre l'ECSA (*Electrochemical Surface Area*) di tali nanocatalizzatori è decisamente maggiore rispetto al catalizzatore Pd/C commerciale. Conseguentemente a quanto detto, è migliore anche l'attività catalitica, con un picco ossidativo (nello scan di forward) che raggiunge il valore di 88,7 mA cm<sup>-2</sup>.

**Tabella 5.1**. Valori di ECSA, picchi ossidativi di *forward* e di *backward* (if e ib) e rispettivi potenziali (Ef ed Eb). Area del GCE (*Glassy Carbon Electrode*) uguale a 0,07 cm<sup>2</sup> e velocità di scansione pari a 50 mV s<sup>-1</sup>. 0,5 M HCOOH in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Catalizzatore	ECSA,	I <sub>f</sub> ,	E <sub>f</sub> ,	I <sub>b</sub> ,	E <sub>b</sub> ,
	m <sup>2</sup> mg <sup>-1</sup> Pd	mA cm <sup>-2</sup>	V	mA cm <sup>-2</sup>	V
Pd/C	29,44	26,9	0,106	24,6	0,387
Pd/N-rGO	41,22	45,0	0,346	28,6	0,402
Pd <sub>85</sub> Cu <sub>15</sub> /N- rGO	50,84	55,0	0,131	32,1	0,401
Pd75Cu25/N- rGO	73,39	88,7	0,139	61,8	0,406
Pd50Cu50/N- rGO	43,74	42,3	0,125	21,1	0,415

Tabella tratta da [127] con modifiche.

La diminuzione di attività catalitica per il catalizzatore Pd<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>/N-rGO è causata dall'alto contenuto di Cu: in presenza della metà di rame, infatti, il potenziale di adsorbimento e quello di rimozione del CO sulla superficie di Pd sono maggiori.

La presenza dell'azoto nel supporto carbonioso, in sintesi, migliora la stabilità e l'attività catalitica.

Nel caso dei materiali carboniosi provenienti da scarti agricoli, spesso non è necessaria alcuna aggiunta superficiale di eteroatomi (come azoto, zolfo, fosforo e boro) poiché sono già inglobati nella matrice carboniosa. Questi materiali hanno di recente attirato l'attenzione di diversi gruppi di ricerca, in quanto:

- Sono facilmente reperibili a bassissimo (se non nullo) costo
- Sostenibili ed *eco-friendly*

• Riciclabili

Inoltre, dal punto di vista prettamente elettrochimico, essi possiedono:

- Una superficie specifica maggiore (elevata porosità)
- Funzionalità date dalla presenza di ossigeno organico
- Proprietà superficiali facilmente modificabili
- Presenza di eteroatomi
- Maggior stabilità

I materiali carboniosi contenenti specie azotate offrono una maggior bagnabilità, più siti attivi e una dispersione omogenea delle nanoparticelle metalliche, le quali avranno di conseguenza una maggior interazione col supporto [128-131].

È possibile ottenere nanosfere di carbonio dall'amido ottenuto dai rifiuti agricoli mediante il processo della cosiddetta *hydrothermal carbonization*, seguita da un'attivazione di tipo fisico.



Figura 5.3: Schema per la preparazione delle CS (*carbon spheres*) dalla polvere di amido AHS (*Artocarpus heterophyllus seeds*) [132].

Per garantire un maggior "attaccamento" delle nanoparticelle catalitiche al supporto carbonioso, sono spesso necessari dei pretrattamenti per garantirne una migliore funzionalità. Sul carbone mesoporoso, ad esempio, è possibile effettuare un rivestimento di zolfo per intrappolare i precursori metallici e ottenere una maggior dispersione dei nanocristalliti a base Pt/Pd [133]. È inoltre possibile ottimizzare anche la funzionalità dei nanotubi di carbonio, mediante 1,10-fenantrolina, principalmente per "immobilizzare" le nanoparticelle di Pd e far sì che esse rimangano ben adese alla superficie carboniosa [134].

## 5.2 Panoramica sui catalizzatori impiegati per la FAEOR

Il più grande ostacolo per la commercializzazione delle DFAFC è il loro costo elevato, dipendente per la stragrande maggioranza dal catalizzatore anodico. L'obiettivo principale

della ricerca è dunque quello di trovare catalizzatori performanti con un contenuto ridotto di metallo nobile (Pt e/o Pd), in modo da rendere le CC competitive sul mercato e spingere un numero sempre maggiore di persone a optare per soluzioni *green* o *eco-friendly* per i loro dispositivi portatili. Dal punto di vista economico, dunque, la riduzione (in termini quantitativi) di metallo nobile nella matrice catalitica è un'assoluta priorità. Inoltre, si cerca di diminuire e/o ovviare all'avvelenamento da CO, migliorando la cinetica di reazione. A tal proposito si adottano tre principali strategie:

- 1. *Doping* della superficie di Pt con altri metalli per migliorare l'adsorbimento del reagente sulla stessa, impedendo il rilascio di CO.
- 2. Modifica della superficie di Pt mediante nanostrutture a base di ossido dei metalli di transizione (Ni, Mn, Co, Cu) i quali arricchiscono la superficie di frazioni di ossigeno, facilitando la rimozione (mediante ossidazione) del CO a potenziali relativamente bassi.
- 3. Apposita modifica della superficie di Pt al fine di indebolire il più possibile il legame Pt-CO, facilitando così il rilascio della specie velenosa.

Negli ultimi anni, in letteratura sono comparsi molti studi inerenti alle possibilità di modifica e/o sintesi ad hoc di nanocatalizzatori a base Pt e Pd per la FAEOR, mostrando chiaramente che il *trend* mondiale è quello del continuo interesse verso queste tecnologie sostenibili.

In questo paragrafo si analizzano i principali catalizzatori base Pt, ponendoli a confronto e cercando di mettere in evidenza quelle che sono le motivazioni dietro a migliori performance catalitiche. I catalizzatori che mostreranno una maggior corrente ossidativa (durante la FAEOR), saranno ovviamente i più efficaci in termini di attività catalitica e quelli che potrebbero permettere una performance di cella migliore.

Nonostante la velocità iniziale di formazione delle specie CO adsorbite sia molto bassa, il suo accumulo sulle superfici di Pt danneggia gravemente i siti attivi e impedisce lo svolgimento della FAEOR diretta.

I catalizzatori base Pt possono essere sintetizzati utilizzando diverse metodologie se legati con uno più metalli, oppure essere modificati superficialmente (dopando la superficie catalitica con atomi metallici diversi dal Pt) sfruttando l'effetto del terzo corpo o il cosiddetto "effetto di insieme", i quali impediscono la formazione del CO<sub>ads</sub> e provocano uno *shift* negativo nel potenziale corrispondente ai picchi ossidativi; in questo modo, la FAEOR avviene a potenziali minori, il che corrisponde (nella veduta d'insieme della cella) a un dispendio energetico minore. Maggiore il potenziale applicato, maggiore il dispendio energetico.

Si sono ottenuti discreti successi per quanto riguarda i catalizzatori base Pt modificati superficialmente, specialmente per le modifiche ottenute con atomi di Bi [81].

Oltre ai catalizzatori base Pt modificati superficialmente, sono presenti nella trattazione anche quelli sintetizzati "in lega" ad altri metalli e quelli con composizione generica  $Pt_xPd_y/C$ .

I metalli che si utilizzano per creare i nanocatalizzatori a base Pt sono numerosi: Au, Bi, Pb, Sb, Pd, Ru, Sn, Cu, Ag e Fe. In funzione al secondo metallo inserito e al tipo di supporto, i catalizzatori possono essere più o meno performanti, anche se i meccanismi sottostanti non sono tuttora interamente chiari.

Al fine di poter effettuare il confronto tra i vari nanocatalizzatori stessi e quello commerciale Pt/C, si deve innanzitutto avere ben chiara la procedura utilizzata in tutti i lavori di ricerca analizzati:

1. Sintesi del nanocatalizzatore ed eventuali pretrattamenti

- 2. Caratterizzazione strutturale e morfologica: i campioni preparati vengono analizzati mediante strumentazione basata su diversi approcci tecnologici.
- 3. Caratterizzazione elettrochimica: dapprima si studia il comportamento del catalizzatore in presenza della sola soluzione di elettrolita, in un secondo momento vi è l'aggiunta del reagente (acido formico nel nostro caso).

La sintesi del nanocatalizzatore è realizzata attraverso diverse metodologie, ad oggi bene o male tutte efficaci ma altrettanto meticolose.

La caratterizzazione strutturale è effettuata mediante:

- XRD (*X-Ray Diffraction*): i modelli ottenuti dalla XRD mettono in relazione l'angolo di Bragg 20 (in gradi) e l'intensità del picco (in a.u).
- Spettri XPR (X-Ray Photoelectron Spectroscopy): fornisce la composizione elementare del catalizzatore, ponendo in relazione l'energia di legame (binding energy) espressa in eV e l'intensità del picco (in a.u).
- Analisi EDX (*Energy Dispersive*): consente di calcolare la percentuale di peso atomico di ciascun elemento.

La caratterizzazione morfologica è invece condotta attraverso diverse tecniche microscopiche, come la tecnologia TEM (Microscopia Elettronica a Trasmissione).

Per quanto riguarda la caratterizzazione elettrochimica, sono importanti i seguenti parametri:

- *Work station* impiegata
- Caratteristiche dell'elettrodo di lavoro: materiale, diametro, area esposta, eventuali trattamenti superficiali
- Elettrodi di *counter* e di riferimento utilizzati
- Composizione dell'inchiostro (*ink*) elettrocatalitico
- Asciugatura dell'*ink* sul WE (*Working Electrode*)
- Concentrazione dell'elettrolita
- Velocità di scansione o *scan rate*
- Concentrazione dell'acido formico (impiegato nel secondo *step* della caratterizzazione elettrochimica del catalizzatore)

Lo scopo della caratterizzazione elettrochimica effettuata mediante il solo elettrolita è il calcolo dell'ECSA; maggiore la superficie elettrochimica, maggiore l'attività catalitica.

L'ECSA è calcolata come:

$$ECSA_{Pt,cat} (m^2 g_{Pt}^{-1}) = \left[ \frac{Q_{H-adsorption}(C)}{210 \,\mu C \, cm_{Pt}^{-2} \, L_{Pt}(mg_{Pt} \, cm^{-2}) A_g(cm^2)} \right] 10^5$$
(5.1)

L'espressione 5.1 è valida anche nel caso di calcolo dell'ECSA per elettrocatalizzatori diversi dal Pt. La carica corrispondente alla copertura totale per il platino policristallino "pulito" è  $Q_H$  = 210 µC cm<sup>-2</sup> ed è utilizzato come fattore di conversione. L<sub>Pt</sub> è il carico di Pt sul WE, mentre A<sub>g</sub> è l'area dello stesso. Q<sub>H-adsorption</sub> è la carica di adsorbimento dell'idrogeno, ottenuta per l'appunto mediante le curve CV in elettrolita.

Si possono inoltre calcolare l'"attività di massa" e l'"attività di superficie",  $M_A$  e  $S_{pt}$  rispettivamente (espresse entrambe in mA g<sup>-1</sup>).

## 5.3 Stato dell'arte sui principali catalizzatori a base Pt per la FAEOR

Nel seguito sono presentati i principali catalizzatori a base Pt analizzati e testati in letteratura, con risultati promettenti che saranno interpretati e contestualizzati, al fine di confrontarli con quanto ottenuto nel corso dell'attività sperimentale presentata nel capitolo 6.

In tabella 5.2 sono riportati i principali elettrocatalizzatori a base Pt impiegati per l'elettroossidazione dell'acido formico e i metodi di sintesi con i rispettivi riferimenti dalla letteratura. Grazie ai pedici x e y si individuano le diverse composizioni catalitiche, ovvero i rapporti atomici misurati mediante EDX. Saranno individuate e commentate le caratteristiche e gli aspetti rilevanti, al fine di evidenziare i catalizzatori e le strategie di sintesi più promettenti per la tecnologia DFAFC.

Catalizzatore	Precursori	Metodo di sintesi	Supporto	Trattamenti sul supporto	% Metalli, wt	Rif.
Rh <sub>x</sub> @Pt <sub>y</sub> /C	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O (Precious Metals Online), K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> (Fulka)	Procedura sequenziale: sintesi delle NP di Rh a partire dal sale precursore in soluzione e successivamente deposizione dei fogli di Pt	Vulcan Carbon (C; Cabot Corp.)	-	40	[135-138]
Pt <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub>	H2PtCl6, PdCl2 (Sigma-Aldrich)	Polyol reflux method	CS ottenute da rifiuti agricoli (sottoforma di polveri) mediante HTC	Attivazione fisica delle CS in una fornace tubolare a 700°C per 3 ore sotto N <sub>2</sub>	20	[132]
TiO <sub>x</sub> /Pt	Ti (3%) disciolto in alcol (Koujundo Kagaku. Co., Ltd., Japan)	Preparazione del substrato Si- TiO <sub>x</sub> e successiva deposizione del Pt per 1 min a RT e sotto Ar (pressione di 0,7 Pa)	Si-TiO <sub>x</sub> preparato mediante RF (densità di potenza di 6,4 W $cm^{-2}$ ) e <i>sputtering</i> del TiO <sub>x</sub> su un substrato di Si per 10 min a RT, sotto una pressione	Deposizione dello strato "spruzzato" TiO <sub>x</sub> per rinforzare l'adesione del Pt sul Si		[139]

**Tabella 5.2**. Principali nanocatalizzatori a base Pt per l'elettro-ossidazione dell'acido formico: metodo di sintesi, supporto e annessa percentuale di metalli presenti nel nanocatalizzatore stesso

			totale di 0,6 Pa			
Pd <sub>ML</sub> Pt(100)	Pt(100), PdSO4 (Sigma- Aldrich Ultrapure)	Metodo di Clavilier per preparazione Pt(100), successivamente immerso in soluzione contenente ioni Pd <sup>2+</sup> per la deposizione	-	-	-	[140,141]
Pt-Bi/C	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99,999% Sigma-Aldrich), 40% Pt/C (Johnson Matthey, HiSPEC ® 4000)	$Bi_2O_3$ aggiunto in 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , con aggiunta del catalizzatore commerciale Pt/C; la miscela è mescolata per 48 ore in modo da far adsorbire irreversibilmente gli ioni Bi <sup>3+</sup> sulla superficie del Pt. Successivamente si seguono le fasi del <i>polyol</i> <i>reflux method</i> per l'asciugatura e la sistemazione del pH	Carbon black	-	40	[142]
Pt <sub>x</sub> -Bi <sub>y</sub> /C	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O,$ Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> \cdot 5H <sub>2</sub> O	Metodo di riduzione boroidruro	Vulcan XC72	-	20	[143]
Pt-Au/C	K₂PtCl <sub>6</sub> , HAuCl₄·4H₂O	Il precursore K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> è ridotto da NaBH4, mentre HAuCl4 è ridotto dall'acido ascorbico	Vulcan XC72R	-	20	[144]
PtRu/C	-	Commerciale (HISPEC 10000)	Carbon black	-	40 (Pt) 20 (Ru)	[145]
Pt/Ni(OH) <sub>2</sub> - NiOOH/Pd MHNRA	Matrici di nanorod ZnO/Pt; H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<ol> <li>Procedura sequenziale:         <ol> <li>Trattamenti sui nanorod ZnO</li> <li>Sintesi di ZnO/Pt NRA</li> <li>Elettrodeposizione dei vari strati: Ni(OH)<sub>2</sub>- NiOOH per la formazione di ZnO/Pt@Ni(OH)<sub>2</sub>- NiOOH NRA e Pd per la formazione di ZnO/Pt/Ni(OH)<sub>2</sub>- NiOOH/Pd NRA</li> <li>Rimozione di ZnO</li> </ol> </li> </ol>	_	-	20	[145]

Il metodo di sintesi più utilizzato è senz'altro il *polyol reflux method*, che sarà descritto in maniera dettagliata nel capitolo 6. I metalli nobili impiegati si trovano all'interno dei loro sali, ad eccezione del catalizzatore Pt-Bi/C in cui la base catalitica è costituita da un catalizzatore commerciale JM Pt/C.

Tra gli elettrocatalizzatori più studiati per la FAEOR, vi sono indubbiamente le nanoparticelle del tipo *core-shell*. Si tratta di nanocatalizzatori in cui è presente un nucleo metallico (M) ricoperto da uno o più monostrati (ML) di Pt, largamente impiegati nella ORR per applicazioni in diverse CC, dove il metallo può essere Fe, Co, Ni e Cu. Per quanto riguarda la FAEOR, i metalli più interessanti per ottenere tali strutture sono: Pd, Au, Ru e Rh. Tali strutture conferiscono al catalizzatore un utilizzo più efficiente del Pt, in quanto si riesce così a controllare la struttura elettronica, la geometria e la reattività superficiale [135].

Oltre alle tre strategie introdotte all'inizio del capitolo, si è introdotto un nuovo tipo di catalizzatore a base Pt che presenta una maggiore stabilità (oltre alle migliorie nella cinetica): si utilizza come "agente di modifica" (per la superficie di Pt) l'ossido di Ti. La sintesi di tale catalizzatore è descritta dettagliatamente nel riferimento [139] e presenta una serie di passaggi piuttosto complessi, riassunti in parte in tabella 5.2.

Gli ossidi dei matalli di transizione, ad esempio CeO2, RuO2, TiO2 e MoO2, usati come cocatalizzatori, presentano diversi vantaggi: riducono innanzitutto il costo del catalizzatore e inoltre promuovono l'attività catalitica e la tolleranza verso l'avvelenamento da CO (per Pt e Pd) grazie alla loro elevata capacità di scambio cationico. Ciononostante, l'impiego su larga scala di tali ossidi in campo catalitico è ostacolato dalla loro bassa conduttività elettrica. In alternativa agli ossidi dei metalli di transizione, si possono utilizzare i corrispettivi idrossidi (Ni, Fe e Co ad esempio); tali composti sono solitamente impiegati per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER: Oxygen Evolution Reaction), nel fotovoltaico organico e nei sistemi supercapacitori e di recente hanno acquisito un interesse crescente da parte del mondo dell'elettrocatalisi, per l'ossidazione di piccole molecole organiche. Gli idrossidi dei metalli di transizione hanno una buona conduttività elettrica e sono in grado di produrre sufficienti specie OH<sub>ads</sub> per ossidare il CO<sub>ads</sub> sulla superficie catalitica. Tali sostanze, combinate a una strategia di sintesi e ottimizzazione della quantità di metallo nobile, sono in grado di migliorare le prestazioni dell'elettrocatalizzatore. A tale scopo, si creano nanomateriali di metallo nobile con matrici nanorod dalle multi-pareti cave: la struttura cava consente di ottimizzare la superficie esposta, diminuendo così la quantità di metallo nobile impiegato e di realizzare un effetto sinergico importante tra i diversi strati di materiale. Nel Pt/Ni(OH)2-NiOOH/Pd MHNRA lo strato di idrossidi di Ni [Ni(OH)2-NiOOH] è posto nel mezzo dei due strati di metallo nobile (Pt e Pd) mediante una tecnica di sintesi descritta esaustivamente nel riferimento [145]. Lo strato di idrossidi Ni(OH)<sub>2</sub>-NiOOH promuove il trasporto elettronico e contribuisce a rimuovere efficacemente il CO dalle superfici metalliche. La struttura a pareti cave dell'elettrocatalizzatore Pt/Ni(OH)2-NiOOH/Pd MHNRA è confermata dall'immagine al SEM.



Figura 5.4: Immagine al SEM del Pt/Ni(OH)<sub>2</sub>-NiOOH/Pd MHNRA e un nanorod cavo "spezzato" (inserto) [145].

L'elevato volume di vuoto nel Pt/Ni(OH)<sub>2</sub>-NiOOH/Pd MHNRA procura al catalizzatore un ottimo spazio 3D per il trasporto di massa del reagente e dei prodotti durante la FAEOR.

Per la determinazione delle prove elettrochimiche è importante specificare le caratteristiche della postazione di lavoro utilizzata (o *work station*) e la composizione dell'*ink* catalitico depositato sull'elettrodo di lavoro (WE), nonché la quantità. Le caratteristiche relative alla postazione di lavoro sono riportate (per ogni eletrocatalizzatore testato) in tabella 5.3, mentre le informazioni relative all'*ink* catalitico si trovano in tabella 5.4.

Catalizzatore	Work Station	Elettrodo di <i>counter,</i> CE	Elettrodo di riferimento, RE	Elettrodo di lavoro, WE	Area del WE, cm <sup>2</sup>	Diametro del WE, mm	Rif.
Rh <sub>x</sub> @Pt <sub>y</sub> /C	RDE4 (Pine Instruments)	Filo di Pt	SCE	GCE	-	3	[135]
Pt <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub>	Bio-Logic SP150	Filo di Pt	Ag/AgCl	GCE	0,071	3,0	[132]
TiO <sub>x</sub> /Pt	Bio-Logic SAS (modello SP150)	Filo di Pt	SCE	Ti500,Ti600,Ti700	-	-	[139]
Pd <sub>ML</sub> Pt(100)	RDE (sistema classico a tre elettrodi,modello non specificato)	Filo di Pt	RHE	Pt(100)	-	2,56	[140]
Pt-Bi/C	RDE (modello non specificato)	<i>Mesh</i> di Pt	SCE	GCE	0,196	-	[142]
Pt <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub> /C	Potenziostato Microquimica	Piastra di Pt	RHE (con elettrolita H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ); Ag/AgCl	Pt-Bi preparato mediante la tecnica di rivestimento	0,3	3,0	[143]

Tabella 5.3. Caratteristiche della postazione di lavoro per ogni elettrocatalizzatore testato.

			(con elettrolita KOH)	poroso sottile			
Pt <sub>x</sub> Au <sub>y</sub> /C	CHI660D (CH Instruments)	Filo di Pt	SCE	GCD	-	3,0	[144]
PtRu/C	CHI 760E	Foglio di Pt	SCE	GCE	0,1962	-	[145]
Pt/Ni(OH)2- NiOOH/Pd MHNRA	CHI 760E	Foglio di Pt	SCE	Lastra di Ti su cui sono depositati direttamente i MHNRA	2 (loading area)	-	[145]

SCE = Saturated Calomel Electrode; GCE = Glassy Carbon Electrode; GCD = Glassy Carbon Disk;

Per l'elettrocatalizzatore TiO<sub>x</sub>/Pt l'elettrodo di lavoro è costituito di fatto da uno strato di Ti su Pt e i pedici 500,600 e 700 fanno riferimento all' *"annealing" temperature* (temperatura di ricottura) a cui è stato sottoposto il WE previa caratterizzazione elettrochimica. L'area effettiva dell'elettrodo di lavoro è calcolata mediante la carica associata alla riduzione dello strato PtO (420  $\mu$ C cm<sup>-2</sup>).

La necessità di combinare ossidi dei metalli al supporto nei catalizzatori a base Pt è dovuta alla graduale dissoluzione del secondo metallo aggiunto al Pt nel corso dell'ossidazione. L'ossido metallico combinato al supporto carbonioso (MO/C) è in grado di aumentare notevolmente l'attività catalitica del Pt per la sua natura intrinseca: aumentano infatti la corrosione elettrochimica e la tolleranza al CO, inoltre è promossa la dispersione delle NP di Pt sul supporto, con limitazioni alla loro migrazione e formazione di agglomerati [146].

Catalizzatore	Composizione dell' <i>ink</i>	Quantità depositata sul WE, μL	Asciugatura ed eventuali trattamenti	Rif.
Rh <sub>x</sub> @Pt <sub>y</sub> /C	1,5 mg di polvere catalitica (NP/C)	8,3	Asciugatura a temperatura	[135]
	5 mL di acqua deionizzata e distillata (Analar-grade)		ambiente	
$Pt_xPd_y$	1 mg di catalizzatore (NP/C)	2	Asciugatura sottovuoto per 10	[132]
	150 μL di acqua Millipore		minuti	
	50 μL di alcol isopropilico			
	8 μL di Nafion®			

Tabella 5.4. Composizione dell'ink catalitico depositato sul WE e trattamenti di asciugatura.

TiO <sub>x</sub> /Pt	-	-	-	[139]
$Pd_{ML}Pt(100)$	-	-	-	[140]
Pt-Bi/C	5 mg di catalizzatore	5	Asciugatura a temperatura	[142]
	500 μL di alcol isopropilico		ambiente per 5 minuti	
	24,75 μL di Nafion® al 5% wt.		mmuti	
Pt <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub> /C	-	-	-	[143]
Pt <sub>x</sub> Au <sub>y</sub> /C	10 μg <sub>metallo</sub> cm <sup>-2</sup> (densità di copertura)	2,5	Asciugatura a temperatura	[144]
	2,5 μL di Nafion® al 5% wt.		ambiente	
PtRu/C	24,46 μg cm <sup>-2</sup> (carico di metallo sul WE)	-	-	[145]
Pt/Ni(OH)2- NiOOH/Pd MHNRA	26,15 μg cm <sup>-2</sup> (carico di metallo sul WE)	-	-	[145]

Per il catalizzatore  $Pd_{ML}Pt(100)$  e il TiO<sub>x</sub>/Pt non è presente alcuna composizione dell'*ink* in quanto sia il monostrato di Pd, sia l'ossido di Ti, sono depositati direttamente sull'elettrodo di lavoro in Pt.

Le proprietà elettrochimiche dei catalizzatori si indagano mediante voltammetrie cicliche, sia in elettrolita, sia in soluzione elettrolita-reagente. Nella tabella 5.5, il potenziale di picco  $(E_{picco})$  corrisponde all'adsorbimento dell'idrogeno.

Catalizzatore	Elettrolita	Concentrazione elettrolita, M	Scan rate, mV s <sup>-1</sup>	Epicco, V	ECSA, m <sup>2</sup> g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	Rif.
Pt/C	$H_2SO_4$	0,5	20	-0,04	68,4	[132]
Rh <sub>x</sub> @Pt <sub>y</sub> /C	$H_2SO_4$	0,1	20	-	-	[135]
$Pt_{0.5}Pd_1/C$	$H_2SO_4$	0,5	20	-0,02	105,9	[132]
$Pt_1Pd_{0.5}/C$	$H_2SO_4$	0,5	20	-0,03	82,5	[132]
$Pt_1Pd_1/C$	$H_2SO_4$	0,5	20	-0,10	49,1	[132]
TiO <sub>x</sub> /Pt	$H_2SO_4$	0,5	100	-	-	[139]
$Pd_{ML}Pt(100)$	$H_2SO_4$	0,1	50	-	-	[140]
$Pd_{ML}Pt(100)$	HClO <sub>4</sub>	0,1	50	-	-	[140]
PtBi/C	HClO <sub>4</sub>	0,1	50	0,15	19,43	[142]
Pt <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub> /C	$H_2SO_4$	0,5	10	-	-	[143]

**Tabella 5.5**. Proprietà elettrochimiche dei principali catalizzatori a base Pt mediante voltammetria ciclica in soluzione di solo elettrolita.

Pt <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub> /C	КОН	1	10	-	-	[143]
Pt <sub>x</sub> Au <sub>y</sub> /C	$H_2SO_4$	0,5	-	0,30	44,4	[144]
PtRu/C	$H_2SO_4$	0,5	20	-0,10	26,56	[145]
Pt/Ni(OH)2- NiOOH/Pd MHNRA	$H_2SO_4$	0,5	20	-0,18	94,84	[145]

 $M = mol L^{-1}$ 

I potenziali in tabella 5.5 e 5.6 sono espressi in riferimento all'elettrodo di riferimento specificato a sua volta in tabella 5.3.

La corrente di picco non è univocamente definita da una sola unità di misura nei dati di letteratura, in quanto è normalizzata rispetto a diverse quantità (massa di catalizzatore depositato sull'elettrodo di lavoro, area geometrica dell'elettrodo di lavoro, ecc.) a seconda del riferimento consultato. Essa può infatti essere espressa in termini di attività di massa, ovvero in A g<sup>-1</sup> (e sottomultipli), oppure in termini di densità di corrente, ovvero in mA cm<sup>-2</sup>.

I profili voltammetrici per il catalizzatore  $Rh_x@Pt_y/C$  (con le diverse composizioni) sono più vicini al profilo del Pt/C che non al Rh/C, e ciò conferma la struttura del tipo *core-shell* per le NP di Rh@Pt (figura 5.5). Le NP Rh<sub>40</sub>@Pt<sub>60</sub>/C presentano un profilo praticamente sovrapponibile a quello del Pt/C, pertanto non vi è influenza del nucleo di Rh e gli effetti elettronico e di compressione reticolare sono venuti meno. Con la diminuzione della copertura di Pt si osservano diversi fenomeni che possono essere attribuiti agli effetti elettronico e di tensione via via crescenti per il nucleo di Rh: la corrente aumenta leggermente nella regione di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno (-0,24-0 V) per Rh<sub>60</sub>@Pt<sub>40</sub>/C (corrispondente a 1,4 ML per lo *shell*). Per il Rh<sub>72</sub>@Pt<sub>28</sub>/C (0,9 ML) si ha un consistente aumento di intensità di corrente rispetto al Pt/C; si osserva anche un'importante formazione di ossidi e riduzione a potenziali minori rispetto al Pt/C e alle altre particelle catalitiche Rh@Pt/C.



Figura 5.5: CV di Rh/C, Rh@Pt/C e Pt/C in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (saturata con CO), con la corrente normalizzata alla massa totale Pt + Rh [135].

Anche per gli elettrocatalizzatori del tipo PtxPdy/C si ha il confronto con i classici catalizzatori per la FAEOR (Pt/C e Pd/C).



Figura 5.6: CV dei vari catalizzatori  $Pt_xPd_y/C$  in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con velocità di scansione di 20 mV s<sup>-1</sup> [132].

Il comportamento dei vari catalizzatori presenta le classiche caratteristiche: zona di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno (-0,2-0,05 V vs. Ag/AgCl) secondo l'equazione 5.2 e zona in cui si ha la formazione delle specie  $OH_{ads}$  (al di sopra di 0,05 V vs. Ag/AgCl) secondo l'equazione 5.3.

$$H_{ads} \leftrightarrow H^+ + e^- \tag{5.2}$$

$$2H_2 0 \to 0H_{ads} + H_3 0^+ + e^- \tag{5.3}$$

I catalizzatori Pt<sub>1</sub>Pd<sub>0.5</sub>/C e Pt<sub>0.5</sub>Pd<sub>1</sub>/C mostrano un potenziale di *onset* più negativo (ovvero spostato verso sinistra) rispetto agli altri elettrocatalizzatori; ciò è dovuto alla natura bimetallica del Pd combinato al Pt, il quale fornisce specie idrossiliche (OH<sub>ads</sub>) contenenti ossigeno per l'ossidazione degli intermedi a potenziale minore, migliorando così l'attività catalitica (mediante il cammino che prevede il trasferimento elettronico diretto). Il picco catodico a circa 0,40 V presuppone invece la riduzione dell'ossido di Pd (II) formatosi nel range anodico (0,60-1,00 V) sulla superficie dell'elettrodo. Il picco è di intensità significativa sia per i catalizzatori Pt<sub>1</sub>Pd<sub>0.5</sub>/C e Pt<sub>0.5</sub>Pd<sub>1</sub>/C, grazie alla loro superficie accessibile. L'ECSA per il Pt<sub>0.5</sub>Pd<sub>1</sub>/C è elevata (105,9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) grazie alla presenza di eteroatomi nel supporto carbonioso (funzionalità dell'azoto), ala dispersione omogenea dei metalli sul C e alle dimensioni ridotte delle NP (4,3 nm).

L'azoto contenuto nel supporto carbonioso:

- Facilita il contatto fra elettrolita ed elettrocatalizzatore, fornendo numerosi siti per il *triple-phase boundary*
- Fornisce ulteriore spazio per contenere eventuali espansioni volumetriche
- Offre siti ad elevata superficie per l'ancoraggio di NP di Pt

La resistenza al trasferimento di carica  $R_{ct}$  (ottenuta mediante i Nyquist *plots*) è inoltre molto bassa: 0,346  $\Omega$  per Pt<sub>1</sub>Pd<sub>0.5</sub>/C e 0,163  $\Omega$  per Pt<sub>0.5</sub>Pd<sub>1</sub>/C. Di conseguenza il trasferimento di carica per la FAEOR è facilitato [132].

Nonostante la copertura con  $TiO_x$ , le curve di voltammetria ciclica per i catalizzatori del tipo  $TiO_x/Pt$  presentano un comportamento peculiare a quelli già osservati e ciò significa che la copertura dell'ossido non è completa, in quanto sono evidenti le caratteristiche tipiche del Pt policristallino.



**Figura 5.7**: CV dei vari catalizzatori TiO<sub>x</sub>/Pt confrontati con il solo Pt in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; velocità di scansione di 100 mV s<sup>-1</sup> [139].

Da 0,60 V a 1,2 V circa, si ha l'ossidazione del Pt policristallino alla forma PtO, mentre il picco catodico a 0,40 V rispecchia di nuovo il comportamento classico (così come la regione di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno).

Le voltammetrie cicliche per il  $Pt_xBi_y/C$  si svolgono in diversi elettroliti. L'ECSA del Pt-Bi è 19,43 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, valore circa 3,5 volte inferiore a quella del Pt/C, come si nota in figura 5.8 osservando l'area di adsorbimento dell'idrogeno; ciò è dovuto alla parziale copertura superficiale (sulle NP di Pt) da parte degli atomi di Bi adsorbiti. L'adsorbimento del Bi inibisce il cammino di reazione indiretto del Pt/C, tuttavia, se presente in piccole quantià, il Bi non è in grado di favorire sufficienti "agglomerati" di Pt e se presente in grandi quantità, il Bi può bloccare l'accesso dei siti attivi al reagente o addirittura essere ossidato ad alto potenziale. A tal proposito si ha un grado di copertura ottimale per garantire la miglior funzionalità possibile, corrispondente al campo 0,18-0,33 [141].



**Figura 5.8**: CV del Pt/C e dei vari PtBi/C in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(A) e in 1 M KOH (B) con velocità di scansione uguale a 10 mV s<sup>-1</sup> [143].

Le caratteristiche della CV in acido solforico non presentano nulla di insolito: vi è la formazione della specie adsorbita  $Bi(OH)_2$ , solubile come  $Bi(OH)^+_2/Bi(OH)^{+2}$  e del  $Bi^{3+}$ . Si nota la graduale lisciviazione del Bi dalla superficie metallica PtBi al procedere delle prove. In elettrolita alcalino, si osservano sulla scansione anodica due picchi, i quali potrebbero corrispondere alla formazione di  $Bi_2O_3$  e  $Bi_2O_5$ , specie che vengono successivamente ridotte nel corso della scansione catodica. Tale comportamento è designato come il responsabile per la differente prestazione catalitica del PtBi in elettrolita acido e basico.

Dalle tecniche di investigazione cristallografiche, emerge che le NP  $Pt_xAu_y/C$  hanno diametro compreso fra 3,1 e 8,5 nm. È possibile preparare le stesse NP con diverso supporto: nanotubi di carbonio oppure grafene. Le ECSA dei nanocatalizzatori  $Pt_xAu_y/C$  hanno valori confrontabili con quella del  $Pt_1Pd_1/C$ ; i valori maggiori si hanno per il  $Pt_{32}Au_{68}/C$  e per il  $Pt_{10}Au_{90}/C$ , rispettivamente uguali a 44,4 e 44,0 m<sup>2</sup> g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> [144].

L'aumento dell'ECSA (figura 5.9) nel Pt/Ni(OH)<sub>2</sub>-NiOOH/Pd MHNRA può essere attribuito all'alto contenuto di Pt e Pd, alle strutture cave nanorod con pareti multiple e infine all'effetto degli idrossidi di Ni sugli stati elettronici di Pt e Pd.



Figura 5.9: CV del Pt/Ni(OH)<sub>2</sub>-NiOOH/Pd MHNRA in soluzione 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con velocità di scansione uguale a 20 mV s<sup>-1</sup> [145].

**Tabella 5.6**. Proprietà elettrochimiche dei principali catalizzatori a base Pt nei confronti della<br/>FAEOR.

Catalizzatore	Soluzione elettrolita e reagente	Scan rate, mV s <sup>-1</sup>	E <sub>f</sub> , V	E <sub>b</sub> , V	If	I <sub>b</sub>	Rif.
Pt/C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	0,70	0,50	83 mA cm <sup>-2</sup>	166 mAcm <sup>-2</sup>	[132]
Rh/C	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	0,50	0,50	10 A g <sup>-1</sup>	250 Ag <sup>-1</sup>	[135]
Rh <sub>72</sub> @Pt <sub>28</sub> /C	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	0,68	0,25	950 Ag <sup>-1</sup>	2550 Ag <sup>-1</sup>	[135]
Rh <sub>60</sub> @Pt <sub>40</sub> /C	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	0,72	0,38	1000 Ag <sup>-</sup>	3100 Ag <sup>-1</sup>	[135]
Rh54@Pt46/C	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	0,70	0,3	600 Ag <sup>-1</sup>	1995 Ag <sup>-1</sup>	[135]
Rh46@Pt54/C	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1M	20	0,73	0,42	590 Ag <sup>-1</sup>	2000 Ag <sup>-1</sup>	[135]

	$CH_2O_2$							
Rh40@Pt60/C	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20		0,70	0,35	500 Ag <sup>-1</sup>	1600 Ag <sup>-1</sup>	[135]
Pt <sub>0.5</sub> Pd <sub>1</sub> /C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20		0,16	0,42	256 mA cm <sup>-2</sup>	250 mA cm <sup>-2</sup>	[132]
Pt1Pd0.5/C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20		0,67	0,53	286 mA cm <sup>-2</sup>	458 mA cm <sup>-2</sup>	[132]
Pt <sub>1</sub> Pd <sub>1</sub> /C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20		0,66	0,54	125 mA cm <sup>-2</sup>	149 mA cm <sup>-2</sup>	[132]
			Ti500	0,36	0,60	19 mA cm <sup>-2</sup>	46 mA cm <sup>-2</sup>	
TiO <sub>x</sub> /Pt	0,3 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	Ti600	0,24	0,36	14 mA cm <sup>-2</sup>	32 mA cm <sup>-2</sup>	[139]
			Ti 700	0,21	0,20	22 mA cm <sup>-2</sup>	32 mA cm <sup>-2</sup>	
Pd <sub>ML</sub> Pt(100)	0,1 M HClO <sub>4</sub> + 0,05 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50		0,30	0,32	35 mA cm <sup>-2</sup>	36 mA cm <sup>-2</sup>	[140]
Pt-Bi/C	0,1 M HClO <sub>4</sub> + 0,05 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50		0,96	0,70	28 mA cm <sup>-2</sup>	23 mA cm <sup>-2</sup>	[142]
Pt <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> /C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10		0,80	-	46 Ag <sup>-1</sup>	-	[143]
Pt <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> /C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10		0,80	-	37,5 Ag <sup>-1</sup>	-	[143]
Pt <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub> /C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10		0,80	-	39 Ag <sup>-1</sup>	-	[143]
Pt <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> /C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10		0,79	-	30 Ag <sup>-1</sup>	-	[143]

Pt50Bi50/C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	0,8	0 -	25 Ag <sup>-1</sup>	-	[143]
Pt <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> /C	1 M KOH + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	0,2	1 -	30 Ag <sup>-1</sup>	-	[143]
Pt <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> /C	1 M KOH + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	0,2	1 -	33 Ag <sup>-1</sup>	-	[143]
Pt70Bi30/C	1 M KOH + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	0,2	0 -	30,5 Ag <sup>-1</sup>	-	[143]
Pt <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> /C	1 M KOH + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	0,2	0 -	27,5 Ag <sup>-1</sup>	-	[143]
Pt50Bi50/C	1 M KOH + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	0,2	1 -	28 Ag <sup>-1</sup>	-	[143]
Pt <sub>87</sub> Au <sub>13</sub> /C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	0,2	8 -	1,5 Amg <sup>-</sup>	-	[144]
Pt <sub>50</sub> Au <sub>50</sub> /C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	0,2	5 -	1,3 Amg <sup>-</sup>	-	[144]
Pt <sub>32</sub> Au <sub>68</sub> /C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	0,3	0 -	4,7 Amg <sup>-</sup>	-	[144]
Pt <sub>10</sub> Au <sub>90</sub> /C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	0,3	0 -	1,2 Amg <sup>-</sup>	-	[144]
PtRu/C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	0,7	8 0,48	200 mAmg <sup>-1</sup>	300 mAmg <sup>-1</sup>	[145]
Pt/Ni(OH)2- NiOOH/Pd MHNRA	$0,5 \text{ M} \\ \text{H}_2 \text{SO}_4 + \\ 0,5 \text{ M} \\ \text{CH}_2 \text{O}_2$	100	0,3	8 0,40	510 mAmg <sup>-1</sup>	1400 mAmg <sup>-1</sup>	[145]

Negli elettrocatalizzatori del tipo  $Rh_x@Pt_y/C$ , il nucleo in Rh gioca un ruolo fondamentale nel controllo dell'attività catalitica, in quanto produce effetti (geometrici ed elettronici) sul "mantello" di Pt. Alcuni autori osservano uno *shift* della banda 5d nel Pt, dovuta al trasferimento di carica dal mantello di Pt al nucleo in Rh [147]; l'effetto è tuttavia minore

rispetto alle NP di PtRh semplicemente "legate" fra loro (senza cioè la struttura *core-shell*). L'abbassamento della banda d risultante da questo trasferimento elettronico causa a sua volta un effetto favorevole: diminuisce la forza con cui il CO si adsorbe, di conseguenza la superficie elettrocatalitica sarà attiva più a lungo. A causa (principalmente) dell'effetto Ligand si ha una variazione dello spessore del mantello, il quale influenza la forza del legame con cui il CO e altri adsorbati adsorbono sulla superficie del Pt. Da ciò deriva uno spessore ottimale del mantello in Pt per la FAEOR.

Le particelle di Rh utilizzate per il nucleo metallico hanno diametro medio di 4,2 nm stando alla caratterizzazione fisica (TEM). Il diametro delle NP Rh@Pt varia da ca. 4,7 nm a 5,7 nm, il che corrisponde a spessori del tipo *monolayers* (ML) per il mantello platinico (0,9-2,7 ML).

Dalle prove elettrochimiche in  $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M CH}_2\text{O}_2$  (figura 5.10) si nota un notevole aumento di corrente nello *scan* diretto in presenza del nucleo di Rh, e nella maggior parte dei casi ciò avviene anche nella scansione inversa. Per il solo Rh (catalizzatore Rh/C) le correnti sono molto basse sull'intero ciclo e ciò testimonia l'importanza della struttura *core-shell* in cui è presente anche il Pt.



**Figura 5.10**: CV (20 mV s<sup>-1</sup>) di Rh/C, Rh@Pt/C e Pt/C in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con la corrente normalizzata alla massa totale Pt + Rh [135].

Per il Pt/C si ha un primo picco a circa 0,25 V, dovuto alla deidrogenazione dell'acido formico a CO<sub>2</sub> (cammino diretto), mentre il picco a 0,70 V è causato dall'ossidazione del CO<sub>ads</sub> formatosi nel cammino indiretto. Lo spessore del mantello di Pt influenza l'andamento della corrente in relazione ai due cammini, grazie agli effetti elettronico e geometrico combinati: per il mantello più spesso, ovvero per il Rh<sub>40</sub>@Pt<sub>60</sub> (2,7 ML), si ha in media un'intensità di corrente minore rispetto al Pt/C, mentre per quello più sottile (Rh<sub>72</sub>@Pt<sub>28</sub>; 0,9 ML) l'intensità di corrente è decisamente maggiore se confrontata con quella relativa al Pt/C, con un picco di circa 2550 A g<sup>-1</sup> (2,54 mA). L'attività catalitica migliore si riscontra per il Rh<sub>60</sub>@Pt<sub>40</sub>/C, con un picco uguale a 3100 A g<sup>-1</sup> (3,09 mA).

Tali effetti (geometrico ed elettronico, legati alla presenza del nucleo di Rh) sono maggiori per il Rh<sub>72</sub>@Pt<sub>28</sub>/C e diminuiscono con il diminuire del rapporto Rh:Pt. La forza di legame minore del CO<sub>ads</sub> sul Pt, combinata alla formazione precoce delle specie Pt-OH, aumenta la velocità della FAEOR sul cammino di reazione indiretto, consentendo dunque alla reazione di

avvenire a potenziali minori. Tale effetto si osserva facilmente nella regione di potenziale 0,40-0,70 V ed è più intenso per bassi spessori del mantello, a testimonianza del fatto che tali effetti sono principalmente di natura elettronica (in quanto sono meno significativi per spessori più elevati).

Per spessori maggiori prevale l'effetto di compressione reticolare e in tal caso l'influenza del nucleo metallico di Rh è meno marcata anche per quanto riguarda lo *stripping* del CO.

Si osserva dal grafico (figura 5.10) che la maggior intensità di corrente ottenuta mediante il cammino diretto della FAEOR si ha per il Rh<sub>46</sub>@Pt<sub>54</sub>, il quale presenta un mantello di spessore 2,3 ML. È possibile giustificare ciò pensando a un optimum tra l'effetto elettronico e quello geometrico: entrambi gli effetti contribuiscono ad abbassare il centro della banda d e dunque ad indebolire sia il legame del CO sulla superficie platinica, sia il legame dell'acido formico. L'effetto geometrico di compressione reticolare sembra favorire il cammino indiretto, come evidenziato dalle curve cronoamperometriche [135].

Nella scansione inversa si osserva un aumento della corrente nel *range* 0,80-0,40 V, dovuta alla riduzione delle specie Pt-OH; dopo il picco di *backward* si ha una rapida diminuzione dell'intensità di corrente, a causa dell'accumulo via via crescente del CO<sub>ads</sub>. Dalla scansione inversa, la superiorità degli elettrocatalizzatori *core-shell* Rh@Pt/C sul Pt/C e sul Rh/C è evidente.

I risultati ottenuti dalle NP di  $Pt_xPd_y/C$  sono molto promettenti: i valori di intensità di corrente restituita sono infatti di gran lunga superiori ai valori ottenuti con il Rh, grazie alla combinazione vincente dei due metalli più efficaci in termini di attività catalitica per l'elettroossidazione presa in esame. Anche in questo caso la composizione del catalizzatore tipo  $Pt_xPd_y/C$  è variabile, e i risultati migliori (in termini di pura intensità di corrente) si hanno impiegando come elettrocatalizzatore il  $Pt_1Pd_{0.5}/C$  con un picco di *backward* di circa 32,5 mA. Un dato molto interessante per tale catalizzatore è la composizione del supporto: si tratta infatti di un supporto carbonioso ottenuto da biomassa, pertanto in tal caso si avrebbe sostenibilità sia per la natura del *fuel*, sia per quella del supporto.

È interessante osservare come il Pd giochi un ruolo fondamentale nella dimensione dei cristalliti, ovvero nel diametro delle NP (tabella 5.7) [132].

Catalizzatore	Dimensione dei cristalliti (Cd), nm			
Pt/C	2,95			
Pd/C	4,60			
Pt <sub>1</sub> Pd <sub>1</sub> /C	4,63			
Pt1Pd0.5/C	4,01			
$Pt_{0.5}Pd_1/C$	4,43			

 Tabella 5.7: Dimensione dei cristalliti.

Tabella tratta da [132] con modifiche.

Il diametro delle NP si calcola utilizzando la formula di Scherrer:

$$C_d = \frac{0.9\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \tag{5.4}$$

Dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda (1,54 Å),  $\beta_{1/2}$  è la FWHM (*Full-Width Half Maximum*) e  $\theta$  è l'angolo di Bragg. Si nota che il diametro delle NP aumenta con l'aggiunta del Pd, il che conferma l'influenza dell'aggiunta di un secondo metallo nobile al Pt/C.

Dall'analisi XPS emerge che il catalizzatore  $Pt_1Pd_1/C$  presenta il Pd  $3d_{3/2}$  con energia di legame uguale a 341,4 eV, picco caratteristico delle specie Pd (II). Ciò significa che il Pd si è convertito in  $Pd^{2+}$  e ciò tende a deteriorare l'attività catalitica nel tempo. Dai valori delle energie di legame per il  $Pt_{0.5}Pd_1/C$  (340,4 eV) e per il  $Pt_1Pd_{0.5}/C$  (340,9 eV) è chiaro che entrambi gli elettrocatalizzatori hanno forte interazione con la superficie carboniosa, pertanto saranno più performanti nel tempo.

Le proprietà elettrochimiche di tali nanocatalizzatori sono deducibili e verificabili (figura 5.11).



**Figura 5.11**: CV (20 mV s<sup>-1</sup>) di Pt/C, Pd/C e Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con la corrente normalizzata alla superficie dell'elettrodo di lavoro [132].

Si osserva un picco importante di *forward* per Pt<sub>0.5</sub>Pd<sub>1</sub>/C a 0,16 V, il quale testimonia che l'elettro-ossidazione procede secondo un cammino diretto, di pari passo al cammino indiretto (il picco più piatto e spostato verso destra, a circa 0,56 V, rappresenta quanto detto). Lo stesso comportamento (più o meno marcato) si osserva per tutti gli elettrocatalizzatori del tipo Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C, in accordo con il meccanismo duale proposto precedentemente per il cammino di reazione.

I catalizzatori sulla scansione di andata mostrano due picchi: il primo, nonché il più intenso, corrisponde al cammino diretto di reazione; il secondo, picco più "piatto", è testimone dell'interferenza del cammino indiretto. Maggiore il rapporto tra i corrispettivi potenziali, maggiore il contributo ossidativo via cammino diretto. La soluzione ottimale è avere l'inizio dell'ossidazione il prima possibile e un lieve contributo del cammino indiretto, a causa del quale la superficie dell'elettrodo si ricopre di specie velenose, principalmente CO. Il catalizzatore migliore per la FAEOR sotto questa prospettiva è il Pt<sub>0.5</sub>Pd<sub>1</sub>/C, il quale presenta elevata tolleranza nei confronti del CO e la maggiore rispetto a quella di *backward*, significa che l'effetto di avvelenamento da CO non è così pronunciato nel catalizzatore testato.

L'utilizzo del  $TiO_x$  per modificare la superficie del solo Pt è stato sicuramente ispirato dall'impiego di supporti simili per l'ossidazione di piccole molecole organiche, e in effetti i vantaggi legati a tale ossido sono molteplici:

- Forniscono un'elevata superficie, specialmente se utilizzati in nanostrutture
- Capacità di mediare la reazione ossidativa attraverso i molteplici stati di ossidazione e l'orbitale vuoto del Ti
- Breve distanza associata al trasporto di cariche
- Ridotte perdite energetiche



**Figura 5.12**: CV per i catalizzatori del tipo TiO<sub>x</sub>/Pt in 0,3 M CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> confrontate con il solo Pt, velocità di scansione uguale a 100 mV s<sup>-1</sup> [139].

È evidente che i catalizzatori del tipo  $TiO_x/Pt$  sono più attivi del Pt preso singolarmente nei confronti della FAEOR. Di nuovo, si nota che i picchi per la corrente di *backward* sono di intensità maggiore e ciò si spiega con l'ossidazione del CO<sub>ads</sub> a partire da 0,40 V circa. Come prevedibile, l'elettrocatalizzatore più attivo sul cammino di ossidazione dell'acido formico diretto, e il Ti<sub>700</sub>/Pt; tuttavia, il massimo picco di corrente si ha con il Ti<sub>500</sub>/Pt sulla scansione di *backward*.

Dai grafici è inoltre visibile come il potenziale di *onset* si abbassi (di circa 250-300 mV) per la FAEOR che procede sui TiO<sub>x</sub>/Pt. Se si tiene in considerazione il rapporto tra la corrente diretta e quella indiretta, si osserva facilmente come esso sia di molto maggiore (circa 17 volte) rispetto a quello calcolato per il Pt; inoltre, anche il rapporto tra la corrente diretta di forward e quella di backward aumenta dal solo Pt al Ti<sub>700</sub>/Pt (fino a 0,67). L'attività catalitica è decisamente migliorata, grazie alla maggior fruibilità di siti attivi liberi di Pt, e anche la tolleranza del catalizzatore nei confronti della specie CO. Ovviamente questo è dovuto al ruolo fondamentale del TiO<sub>x</sub>: il film di rivestimento di tale ossido, infatti, contribuisce ad abbassare il valore della resistenza al trasporto di carica fino a 0,1 k $\Omega$  e il valore del potenziale a cui avviene l'ossidazione del CO<sub>ads</sub>, dunque facilita la "liberazione" dei siti attivi sulla superficie dell'elettrodo. Il valore della resistenza R<sub>ct</sub> è maggiore rispetto a quelli calcolati per gli elettrocatalizzatori Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C, tuttavia bisogna tener conto del fatto che in questo caso non si ha un secondo metallo nobile, bensì un film di ossido di titanio, decisamente più economico rispetto all'aggiunta di Pd. Dalle curve cronoamperometriche (i-t) è inoltre evidente la maggior stabilità di tali catalizzatori: dopo circa mezz'ora, il Ti700/Pt dimostra attività pari a una densità di corrente di 7 mA cm<sup>-2</sup> [139].

L'attività del catalizzatore Pt-Bi è investigata sia in soluzione di acido formico ed elettroliti acidi (HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sia in elettrolita basico (KOH) (figura 5.13).





**Figura 5.13**: Da sinistra in alto si hanno: FAEOR per PtBi/C in 0,1 M HClO<sub>4</sub> + 0,5 M CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con velocità d scansione di 50 mV s<sup>-1</sup>; FAEOR per PtBi/C in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con velocità di scansione di 10 mV s<sup>-1</sup> (A); FAEOR per PtBi/C in 1 M KOH + 1 M CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con velocità di scansione di 10 mV s<sup>-1</sup> [142,143].

Nella scansione anodica è evidente come la corrente sia sempre esigua per il Pt/C rispetto a quella generata in presenza del PtBi/C; ciò si spiega in quanto sul Pt vi è adsorbimento della specie CO a causa del maggior contributo del cammino indiretto: la FAEOR, dunque, avviene sulla superficie di Pt passivata, con risultati alquanto deludenti in termini di densità di corrente ottenuta. Il picco che si osserva per il Pt/C a circa 0,98 V vs. RHE è dovuto allo *stripping* del CO. In tutti e tre i casi, il potenziale di *onset* per la reazione ha uno *shift* negativo rispetto al Pt/C, significativo per la migliore attività catalitica. La corrente è di molto maggiore per tutti i PtBi/C e questo si spiega grazie all'adsorbimento irreversibile del Bi sul Pt: il bismuto non agisce direttamente sul meccanismo elettrocatalitico, ma esso agisce piuttosto come un terzo corpo che impedisce al CO di adsorbirsi sulla superficie catalitica, promuovendo così il meccanismo diretto della FAEOR.

La copertura da parte degli atomi di Bi è ovviamente parziale. Il Pt esposto tende a formare degli agglomerati platinici, i quali sono sufficientemente grandi per la FAEOR diretta, ma troppo piccoli per la FAEOR indiretta. Il picco a 0,96 V vs. RHE per il PtBi/C testimonia il fatto che il Bi agisce bloccando direttamente l'adsorbimento del CO sulla superficie del catalizzatore piuttosto che facilitarne l'ossidazione.

L'attività migliore si ha con il Pt<sub>90</sub>Bt<sub>10</sub>/C in soluzione di elettrolita acido sull'intero campo di potenziale investigato. Di nuovo, il miglioramento dell'attività catalitica può essere dovuto all'effetto elettronico causato dagli atomi di Bi, oppure dall'aumento dell'adsorbimento di specie OH sui siti di Pt, riducendo così l'inclinazione per l'adsorbimento di CO sulla superficie del PtBi/C. L'attività è nettamente migliore in elettrolita acido per tutti i catalizzatori preparati, a causa dell'effetto elettronico favorevole soluzione acida: esso infatti favorisce l'interazione delle molecole di acido formico con la superficie PtBi, abbassando il potenziale di *onset*.

Il *doping* della superficie di Pt con elementi estranei su scala atomica è ormai una prassi consolidata nella ricerca per la FAEOR. Si crede infatti che il cammino diretto di reazione necessiti di siti attivi di Pt adiacenti, mentre la deidrogenazione avviene preferenzialmente su siti di Pt isolati. In virtù di ciò, per un catalizzatore ideale del tipo Pt-M (dove M rappresenta un secondo metallo) è necessario possedere sufficienti siti attivi (Pt) con un rapporto atomico Pt:M ottimizzato, insieme ad una corretta distanza di interazione.

A tal proposito., è vantaggioso investigare anche il comportamento dell'elettrocatalizzatore Pt-Au/C (figura 5.14).



Figura 5.14: FAEOR per i vari catalizzatori  $Pt_xAu_y/C$  in una soluzione 0,5 M  $H_2SO_4 + 1$  M  $CH_2O_2$  [144].

L'oro da solo non è di per sé un catalizzatore impiegato per la FAEOR, tuttavia è inserito nel grafico come termine di confronto, esattamente come il solito Pt/C. Per il Pt/C è sempre ben visibile il secondo picco corrispondente alla FAEOR indiretta e di gran lunga superiore al primo, praticamente piatto. Nel caso del Pt<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>/C invece, il primo picco prevale per ogni rapporto atomico indagato, evidenziando così l'efficacia dell'elettrocatalizzatore in questione. Inoltre, si nota che il picco ossidativo del CO diminuisce all'aumentare del contenuto di Au, fino quasi a scomparire per il catalizzatore Pt<sub>10</sub>Au<sub>90</sub>/C. Tra tutti, la miglior performance appartiene al Pt-Au/C-3 (corrispondente al Pt<sub>32</sub>Au<sub>68</sub>/C), con un picco di corrente ossidativa uguale a 4,7 A mg<sub>metallo</sub><sup>-1</sup>, ovvero 14,5 A mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>. L'attività elettrocatalitica è nettamente migliore anche con una piccolissima quantità di Au depositato (vedi Pt-Au/C.1, corrispondente al Pt<sub>87</sub>Au<sub>13</sub>/C): si crede infatti che l'oro promuova la formazione degli intermedi attivi di reazione, successivamente ossidati dal Pt adiacente. Tuttavia, aumentando la quantità di Au depositato, non si ottiene più alcun miglioramento nell'attività catalitica e si va incontro a costi considerevoli. Il catalizzatore Pt<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>/C è un classico esempio dell'effetto sinergico favorevole dei due metalli accoppiati.

Una seconda sinergia molto utile ai fini dell'elettrocatalisi per la FAO è quella che si ottiene nel catalizzatore con struttura Pt/Ni(OH)<sub>2</sub>-NiOOH/Pd MHNRA.



**Figura 5.15**: FAEOR per il Pt/Ni(OH)<sub>2</sub>-NiOOH/Pd MHNRA e per il PtRu/C in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con velocità di scansione uguale a 100 mV s<sup>-1</sup> [145].

Si nota come il Pt/Ni(OH)<sub>2</sub>-NiOOH/Pd MHNRA mostri un potenziale di *onset* minore e attività di massa maggiore rispetto a tutti gli altri catalizzatori presenti nel grafico (figura 5.15). Il miglioramento della *performance* catalitica si spiega grazie alla presenza dello strato interposto degli idrossidi di Ni: esso è infatti in grado di aumentare la velocità di trasferimento di carica, diminuendo così il valore dell'impedenza e favorendo la cinetica del trasporto elettronico.

Tra tutti i catalizzatori indagati, spiccano senz'altro quelli del tipo  $Pt_xPd_y/C$ , ma essi sono anche i più costosi, in quanto costituiti da ben due metalli nobili e con prezzo via via crescente sul mercato mondiale. Le alternative presentate consentono però di ottimizzare il rapporto costo-resa (in termini di corrente), rivelandosi un'ottima alternativa da inserire all'interno dei sistemi DFAFC.

La strategia di sintesi catalitica si rivela fondamentale per l'attività elettrocatalitica. Si è visto come quest'ultima possa migliorare anche di parecchie unità (in termini di densità di corrente, di intensità di corrente o di attività di massa) grazie alla strategia applicata: dall'aggiunta di atomi metallici sulla superficie platinica alla deposizione di uno o più strati di ossido metallico sul supporto, e ancora la precisa e difficoltosa sintesi ad hoc tramite elettrodeposizione di catalizzatori con una migliore conduttività elettrica. Vi è un'altra strategia che consente di risparmiare ingenti quantità di metallo nobile e che consiste nel doping del supporto carbonioso ad opera di atomi di B (BC), oppure si può optare per l'introduzione di un co-catalizzatore BTOx. Gli studi a riguardo hanno portato al conseguimento di risultati interessanti per quanto concerne le reazioni di ossidazione elettrochimica di metanolo ed etanolo, rispettivamente denominate MOR e EOR. Con una percentuale del 4% di atomi di B nel supporto, si ottiene un'attività di circa 2720 mA mgPt<sup>-1</sup> per la MOR e di 1530 mA mgPt<sup>-1</sup> per l'EOR [146]. Quest'ingegnosa strategia si è rivelata efficace nello sviluppo di catalizzatori anodici delle CC ad alcol diretto e potrebbe essere promettente anche per la FAEOR su catalizzatori a base Pt.

Il Pt è considerato da sempre il miglior catalizzatore per l'elettro-ossidazione di molecole organiche, tuttavia, proprio a causa della mancanza di specie ossigenate sulla sua superficie, si rivela necessario arricchirlo con l'aggiunta di diversi metalli. Nel caso della FAEOR si è

osservato come l'aggiunta di un secondo metallo sia in grado di migliorare l'attività catalitica, tuttavia vi sarebbe anche la possibilità di aggiungere un secondo metallo. Si è dimostrato che l'attività catalitica aumenta sensibilmente mediante l'azione congiunta di due metalli: l'uno è aggiunto all'interno delle particelle di Pt, l'altro sulla superficie esterna. Il PtPbBi/C è stato sintetizzato e testato per l'elettro-ossidazione dell'etanolo in soluzione basica, mostrando una densità di corrente circa 4,1 volte superiore rispetto a quella ottenuta con il solo Pt/C [148].

#### 5.4 Stato dell'arte sui principali catalizzatori a base Pd per la FAEOR

I catalizzatori a base Pd sono eccellenti per l'ossidazione elettrochimica dell'acido formico; l'attività iniziale è addirittura superiore a quella dei catalizzatori del tipo Pt (o a base Pt). Tuttavia, è molto difficile per gli elettrocatalizzatori palladici raggiungere appieno la loro efficienza, in quanto la superficie altamente attiva del Pd è soggetta ad ossidazione catalitica e avvelenamento, causando inevitabilmente una diminuzione dell'attività in ambiente acido. Le nanoparticelle di Pd tendono a perdere stabilità al procedere della reazione, a causa della dissoluzione delle NP stesse oppure della formazione di agglomerati di NP causati dalla migrazione sul supporto. L'instabilità dei catalizzatori anodici a base Pd rappresenta la sfida principale per la commercializzazione su larga scala delle DFAFC.

La natura intrinseca del catalizzatore e il potenziale di elettrodo determinano il meccanismo predominante della FAEOR, ma per la stabilità a lungo termine del catalizzatore è ovviamente preferibile che si realizzi il meccanismo deidrogenativo o diretto. Il Pd presenta una struttura reticolare simile a quella del Pt ed è del 40% in più abbondante sulla crosta terrestre rispetto a quest'ultimo, dunque certamente più fruibile, seppur non più economico [149].

Sulla superficie del Pd, la FAEOR procede usualmente tramite deidrogenazione dell'acido formico, senza formazione intermedia di specie carboniose. È ormai consolidato che in questo modo l'effetto dell'avvelenamento da CO è minimizzato e si generano siti attivi incontaminati, i quali promuovono l'attività catalitica e la durabilità dell'elettrocatalizzatore. Si è già accennato come il Pd non sia affatto economico, dunque è necessario raggiungere una riduzione del carico di metallo nobile sul catalizzatore anche in questo caso; a tale proposito si sintetizzano in maniera strategica dei catalizzatori a base Pd bi o tri metallici. L'introduzione di un metallo ossofilo nella struttura del Pd può favorire l'adsorbimento di ossigeno, promuovendo dunque l'ossidazione del CO adsorbito sulla superficie catalitica. Tra i metalli cosiddetti ossofili, ovvero con spiccata tendenza a formare ossidi, vi sono ad esempio: Ni, Cu, Pb, Bi, Sn, Fe e Co. Legare il Pd con questi metalli, peraltro reperibili a basso costo, è una delle strategie più produttive per migliorare le prestazioni catalitiche del Pd: l'effetto sinergico dovuto all'azione combinata dei due metalli facilita il meccanismo bifunzionale, favorendo (in cella) la dissociazione dell'acqua a potenziali "più negativi", utile all'ossidazione del  $CO_{ads}$  a  $CO_2$ .

In letteratura sono presenti diversi studi inerenti alla sintesi e alle prestazioni degli elettricatalizzatori del tipo Pd-M (dove M rappresenta il secondo metallo); tra i metalli impiegati vi è anche il Pt, come evidenziato nel paragrafo precedente. Alcuni autori [132], ispirati dall'effetto del terzo corpo e dalla teoria della banda d, hanno impiegato il catalizzatore  $Pt_xPd_y/C$  per scovare la composizione ottimale ai fini della FAEOR. A tale struttura catalitica, altri autori (Chen G., Jiang K. e altri) hanno pensato di aggiungere un terzo metallo (Au o Cu), al fine di ridurre notevolmente il contenuto di Pt. Tuttavia, il principale problema dei catalizzatori a base Pd è la stabilità.

Un metodo molto efficace per ottenere migliore stabilità insieme ad un'elevata attività catalitica consiste nell' "incapsulare" NP metalliche in materiali porosi elettrochimicamente

stabili (carbone, silice, ossidi di cerio e zirconio), i quali sono effettivamente in grado di prevenire la sinterizzazione della superficie di Pd (figura 5.16).



Figura 5.16: Sinterizzazione del carrier (sinistra) e del principio catalitico (destra) [3].

Si rende necessario "architettare" in modo ottimale la struttura del catalizzatore a base Pd, in quanto le NP metalliche incapsulate non solo devono essere in grado di prevenire la sinterizzazione e l'agglomerazione in superficie, ma anche far sì che vi siano pori e/o canali a sufficienza per il *mass transfer*. A tale scopo è importante:

- Controllare lo spessore degli strati porosi: spessori troppo esigui non proteggono efficacemente le NP metalliche, mentre spessori troppo elevati portano a una maggior resistenza al trasferimento di materia e bloccano i siti attivi
- Regolare la dimensione dei pori

Seguendo tale approccio, prima vi è la sintesi delle NP metalliche e successivamente la copertura con gli strati porosi e la generazione dei pori mediante trattamento ad alta temperatura (calcinazione) [3,150].

Le proprietà elettrochimiche dei catalizzatori a base Pd sono elencate, presentate e argomentate così come è avvenuto per i catalizzatori a base Pt nel paragrafo precedente. Si segue la stessa struttura al fine di agevolare la lettura e la comprensione del capitolo nella sua interezza.

Catalizzatore	Precursori	Metodo di sintesi	Supporto	Trattamenti	%	Rif.
				sul supporto	Metalli, wt	
Pd <sub>x</sub> Ag <sub>1</sub> @Pd/CNT	AgNO <sub>3</sub> , NaPdCl <sub>4</sub> (99%, Energy Chemical) Pd/C commerciale (10% wt, Alfa Aesar)	I NT in lega di Pd e Ag (1D) sono preparati mediante una reazione di scambio galvanico tra nanofili di Ag e sale di Pd; successivamente si ha la dissoluzione elettrochimica dell'Ag dai NT di PdAg con formazione di una "pelle" di Pd su un nucleo PdAg	CNT	-	10	[151]
Pd@Ni-B/C	NaBH4, Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (Xilong Chemical Group Co.), PdCl <sub>2</sub> (Sinopharm Chemical Reagent Co.)	La sintesi avviene in due step: 1. Sintesi dei compositi Ni-B/C: <i>doping</i> sul <i>carbon</i> <i>black</i> con nanoleghe Ni-B 2. Sintesi del catalizzatore Pd@Ni-B/C con il solito metodo	Vulcan XC-72 (Cabot Corp.)	-	~20 (Pd)	[152]
Pd-Fe <sub>2</sub> P/C	-	Sintesi catalitica in due step, come nel caso del Pd@Ni-B/C; la deposizione del Pd sul supporto Fe <sub>2</sub> P-C avviene mediante metodo del glicole etilenico assistito da microonde	-	-	20	[153]
PdO/Pd-CeO <sub>2</sub> HS	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, Pd, Ce (III), CeO <sub>2</sub> NP	Sintesi mediante l'hard- template method	CMS	-	-	[154]
Pd <sub>x</sub> Au <sub>y</sub> /C	PdCl <sub>2</sub> , HAuCl <sub>4</sub> (Aldrich)	"Water-in-oil" microemulsion method	Vulcan XC-72 (Cabot)	-	2 (Pd) Variabile (Au)	[155,156]
Pd/rGO	GO, K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	GO preparato mediante il metodo di Hummers modificato,	GO	-	15	[157,158]

**Tabella 5.8**. Principali nanocatalizzatori a base Pd per l'elettro-ossidazione dell'acido formico: metodo di sintesi, supporto e annessa percentuale di metalli presenti nel nanocatalizzatore stesso.

		successivamente ben disperso in soluzione acquosa, a cui si aggiunge anche K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>				
Pd/rGO@pSiO2	GO, CTAB, TEOS, K2PdCl4	CTAB e NaOH aggiunti nella soluzione di dispersione, già contenente GO. Dopo l'ultrasonicazione e agitazione magnetica, TEOS aggiunto goccia a goccia nel mix. Il GO coperto di strati di silice è lavato con acqua ed etanolo, poi raffreddato e asciugato. Si rimuove infine il rimanente CTAB e si procede con i trattamenti termici a 300°C.	GO@pSiO2	-	9	[157]
Pd/N-rGO	GO	GO sintetizzato mediante il metodo di Hummers; doping del substrato con azoto mediante riduzione idrotermale del GO. Successivo trattamento in autoclave a cui segue trattamento termico	N-rGO	-	16-18	[127]
Pd <sub>x</sub> Cu <sub>y</sub> /N-rGO	N-rGO, K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> (PdCl <sub>2</sub> , KCl), CuCl <sub>2</sub>	Si faccia riferimento alla figura 5.2	N-rGO	-	16-18 (Pd)	[127]

CNT = Carbon NanoTubes; CMS = Carbon MicroSpheres; HS = Hollow Spheres; GO = Graphene Oxide; CTAB = CetylTrimethylAmmonium Bromide; TEOS = TetraEthylOrthoSilicate; rGO = reduced Graphene Oxide;

L'attività catalitica delle leghe nanometalliche dipende fortemente dalla struttura superficiale; le NP hanno un'interazione piuttosto debole con il substrato e tendono ad aggregarsi durante la reazione elettrocatalitica. Un'alternativa alla geometria sferica è costituita da nanofili e nanotubi (NT) 1D: essi presentano meno "spigoli" reticolari, difetti superficiali, alta conduttività elettrica e maggior resistenza all'aggregazione e alla dissoluzione. L'architettura del catalizzatore  $Pd_xAg_1@Pd/CNT$  si basa proprio su questi principi. In seguito alla sintesi dei  $Pd_xAg_1$  NT, si prepara il catalizzatore cosiddetto "*dealloyed*": si sottopone  $Pd_xAg_1$  a cicli ripetuti (80) di potenziale (in soluzione acquosa 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturata con N<sub>2</sub>) nel campo -0,24 – 0,65 V (vs.SCE), al fine di lisciviare l'Ag dalla lega PdAg e rendere i  $Pd_xAg$  NT ricchi di Pd e dunque più performanti. I catalizzatori Pd@Ni-B/C, presentano all'interno della loro struttura la nanolega Ni-B dopante il supporto, con percentuale in peso variabile dall'1 al 30%. Si dopa il support carbonioso con la lega Ni-B in quanto essa presenta un comportamento simile al composto Ni<sub>2</sub>P [159].

Lo stesso effetto si ottiene mediante la combinazione di un diverso *promoter* al supporto carbonioso: Fe<sub>2</sub>P. Rispetto ai *promoters* convenzionali, i composti del tipo fosfuro presentano maggior stabilità nei processi ossidativi e sono disponibili su larga scala a basso costo. Il catalizzatore Pd-Fe<sub>2</sub>P/C è sintetizzato con contenuto di Fe<sub>2</sub>P che varia dal 10 al 30% [153].

Le reazioni di ossidazione e/o di riduzione elettrochimica sono in grado di modificare la morfologia della superficie catalitica e le micro-rugosità del catalizzatore. Si effettua ad esempio il *dealloying* elettrochimico selettivo per aumentare l'attività catalitica e ottimizzare la struttura superficiale delle NP [53], ma in questo modo si rischia di avere perdita di materiale. Un'alternativa è dunque la sintesi di NP cave di forma sferica, in cui è introdotto CeO<sub>2</sub> (PdO/Pd-CeO<sub>2</sub> HS). Trattasi di un ossido altamente riducibile, impiegato su larga scala per le sue interessanti proprietà. Sotto condizioni ossidative (o riduttive) è in grado di passare agevolmente dallo stato Ce <sup>III</sup> allo stato Ce <sup>IV</sup>; grazie a questa proprietà, si formano delle vacanze di ossigeno sulla superficie dell'ossido e la concentrazione di tali vacanze è proporzionale alla frazione di Ce <sup>III</sup>. L'ossido CeO<sub>2</sub> è quindi in grado di aumentare l'attività catalitica grazie alla sua capacità di "immagazzinare" ossigeno superficiale e all'effetto elettronico causato dalle vacanze dell'ossigeno stesso.

Di solito per la sintesi dei catalizzatori si ricorre a due principali passaggi, l'impregnazione e la deposizione, grazie ai quali è possibile ottenere NP (bimetalliche ad esempio) con ampia distribuzione dimensionale, mentre con i successivi trattamenti termici è favorita l'aggregazione delle particelle. Un laborioso metodo alternativo ma alquanto efficace per la sintesi controllata di NP catalitiche è il cosiddetto *water-in-oil*, mediante il quale la formazione delle particelle metalliche avviene all'interno delle *droplets* acquose, funzionanti ciascuna come un nano-reattore individuale. Le NP di Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>/C hanno un diametro compreso fra 4 e 5 nm.

Tra i materiali più adeguati alla protezione del principio attivo Pd, vi è senza ombra di dubbio la silice SiO<sub>2</sub>: è abbondante e presenta un'eccellente resistenza (chimica e meccanica) in ambiente acido. Nel caso dell'elettrocatalizzatore Pd/rGO@pSiO<sub>2</sub> si hanno le NP di Pd incapsulate in strati porosi ultrasottili (spessore di 2 nm) di SiO<sub>2</sub> a canali verticali (figura 5.17) [157].



Figura 5.17: Strategia per la sintesi di NP di Pd , la cui crescita avviene in modo selettivo all'interno del canale dei pori del supporto rGO@pSiO<sub>2</sub> [157].

La presenza dei canali verticali permette la deposizione selettiva delle NP di Pd, senza bloccare i siti attivi. L'agente che consente la generazione dei pori è il CTAB, il quale si adsorbe sulla superficie di GO, dove si formano gli strati ultrasottili di silice (mediante coassemblamento). Il CTAB viene successivamente rimosso e all'interno della silica si formano i nanocanali all'interno dei quali avviene la crescita selettiva delle NP di Pd. I nanocanali sono generati dal CTAB mediante la redox tra i gruppi funzionali presenti sul GO e PdCl4<sup>2-</sup>. Le dimensione distribuzioni della dei pori sono determinate mediante adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub>: in media i micropori hanno diametro uguale a 1,8 nm, mentre i mesopori di circa 3,5 nm. Il diametro medio delle NP di Pd è circa 1,7 nm, dunque si tratta di NP di dimensioni decisamente ridotte rispetto a quelle dei catalizzatori analizzati precedentemente. I nano canali fondamentalmente agiscono da barriera fisica (ed energetica) per la tendenza alla migrazione e all'agglomerazione delle NP metalliche sul GO, prevenendo così la sinterizzazione [3,157]. Ciò consente una dispersione ottimale del principio attivo sul supporto, impiegando quantità minime di Pd e ottenendo valori di intensità di corrente di circa 1 A.

Dopare il rGO con eteroatomi, con azoto nel caso dei catalizzatori Pd/N-rGO e  $Pd_xCu_y/N$ -rGO, consente di aumentare la velocità di trasferimento elettronico e generare nuovi siti attivi per la reazione elettrochimica, alterando la struttura elettronica del rGO. La sintesi di tali elettrocatalizzatori è descritta in figura 5.2; l'introduzione degli atomi di Cu nella matrice di Pd porta alla contrazione del reticolo cristallino. Dalle analisi EDX emerge che il carico di Pd nel catalizzatore è di circa il 17% (16-18 %) [127].

Catalizzatore	Work Station	Elettrodo di <i>counter,</i> CE	Elettrodo di riferimento, RE	Elettrodo di lavoro, WE	Area del WE, cm <sup>2</sup>	Diametro del WE, mm	Rif.
Pd <sub>x</sub> Ag <sub>1</sub> @Pd/CNT	CHI-650 E	Foglio di Pt	SCE	GCE	-	-	[151]
Pd@Ni-B/C	CHI 760D (Chenhua, Shangai)	Foglio di Pt	SCE	GCE	-	-	[152]
Pd-Fe <sub>2</sub> P/C	-	Filo di Pt	SCE	GCE	-	-	[153]
PdO/Pd-CeO <sub>2</sub> HS	IM6ex	Piasra di Pt	SCE	GCE	-	3,0	[154]
Pd <sub>x</sub> Au <sub>y</sub> /C	CHI 760D (Austin, TX, USA)	Asta di grafite	Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	GCE	0,247	2,805	[155]
Pd/rGO, Pd/rGO@pSiO <sub>2</sub>	Autolab	Filo di Pt	Ag/AgCl (sat. KCl)	GCE	-	-	[157]
Pd/N-rGO, Pd <sub>x</sub> Cu <sub>y</sub> /N-rGO	PGSTAT 128N Eco Chemie	Filo di Pt	SCE	GCE	0,07	-	[127]

 Tabella 5.9. Caratteristiche della postazione di lavoro per ogni elettrocatalizzatore testato.
Catalizzatore	Composizione dell' <i>ink</i>	Quantità depositata sul WE, µL	Asciugatura ed eventuali trattamenti	Rif.
Pd <sub>x</sub> Ag <sub>1</sub> @Pd/CNT	1 mg di Pd <sub>x</sub> Ag <sub>1</sub> 4 mg di CNT 5 mL di etanolo	10	Deposizione di 0,5% wt Nafion® in etanolo sulla superficie del GCE; asciugatura per 10 minuti a temperatura ambiente	[151]
Pd@Ni-B/C	4 mg di catalizzatore 2 mL di etanolo	5	Deposizione di 1 µL di Nafion® sulla superficie del GCE	[152]
Pd-Fe <sub>2</sub> P/C	-	-	-	[153]
PdO/Pd-CeO <sub>2</sub> HS	1 mg mL <sup>-1</sup> Nafion® al 5% wt	2	Asciugatura a temperatura ambiente per 10 minuti	[154]
Pd <sub>x</sub> Au <sub>y</sub> /C	5 mg di catalizzatore	13,3	-	[155]
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	29 μL di Nafion® al 5% wt	(corrispondente a 10 μg cm <sup>-2</sup> di Pd)		
	1 mL di 2-propanolo			
Pd/rGO,	4 mg di catalizzatore	10	-	[157]
$Pd/rGO@pSiO_2$	4 mL di isopropanolo			
	4 μL di Nafion® al 5% wt			
Pd/N-rGO, Pd <sub>x</sub> Cu <sub>y</sub> /N-rGO	4 mg di catalizzatore 1 mL di solvente (acqua deionizzata, isopropanolo, Nafion® al 5% wt)	5 (corrispondente a 57 μg cm <sup>-2</sup> di metallo)	-	[127]

 Tabella 5.10. Composizione dell'ink catalitico depositato sul WE e trattamenti di asciugatura.

\_

Catalizzatore	Elettrolita	Concentrazione elettrolita, M	Scan rate, mV s <sup>-1</sup>	E <sub>picco</sub> , V	ECSA,	Rif.
		,			m-g -	
Pd/C	$H_2SO_4$	0,5	20	-0,15	32,5	[132]
Pd <sub>x</sub> Ag <sub>1</sub> @Pd/CNT	HClO <sub>4</sub>	0,5	100	-0,10	56,7 - 72,33	[151]
Pd@Ni-B/C	$H_2SO_4$	0,5	50	~0,00	34, 39, 43	[152]
Pd-Fe <sub>2</sub> P/C	$H_2SO_4$	0,5	50	-	72,38	[153]
Pd-CeO <sub>2</sub> HS	$H_2SO_4$	0,5	50	~0,00	6,79 - 24,29	[154]
PdO/Pd HS	$H_2SO_4$	0,5	50	-	-	[154]
PdO/Pd-CeO <sub>2</sub> HS	$H_2SO_4$	0,5	50	~0,00	31,55	[154]
Pd <sub>x</sub> Au <sub>y</sub> /C	$H_2SO_4$	0,5	50	~0,15	15,1-43,36	[155]
Pd/rGO	$H_2SO_4$	0,5	-	~0,00	16,9	[157]
Pd/rGO@pSiO <sub>2</sub>	$H_2SO_4$	0,5	-	~0,00	48,5	[157]
Pd/N-rGO	$H_2SO_4$	0,5	50	-0,05	41,22	[157]
Pd <sub>x</sub> Cu <sub>y</sub> /N-rGO	$H_2SO_4$	0,5	50	~0,10	43,74 - 73,39	[127]

**Tabella 5.11**. Proprietà elettrochimiche dei principali catalizzatori a base Pd mediante voltammetria ciclica in soluzione di solo elettrolita.

L'ECSA per il catalizzatore  $Pd_xAg_1@Pd/CNT$  è collocata all'interno di un *range*, in quanto si è tenuto conto dell'ECSA media dei tre catalizzatori ottenuti (x = 0.65, x = 0.52, x = 0.41) come limite inferiore e dell'ECSA media dei tre catalizzatori "*dealloyed*" per il limite superiore. Si nota come effettuando il *dealloying* (ovvero la dissoluzione elettrochimica dell'Ag) e arricchendo la superficie di Pd, l'ECSA aumenti notevolmente.



**Figura 5.18**: CV per il catalizzatore Pd<sub>x</sub>Ag<sub>1</sub>@Pd/CNT e per lo stesso in forma *dealloyed* in 0,5 M HClO<sub>4</sub> con velocità di scansione uguale a 100 mV s<sup>-1</sup> [151].

Il plateau di densità di corrente nel campo di potenziale 0,12 - 0,26 V corrisponde alla zona di carica del doppio strato elettrico. Il picco ossidativo a 0,40 V nella scansione anodica corrisponde all'ossidazione dell'Ag e scompare dopo la dissoluzione elettrochimica.

Le CV per il catalizzatore che presenta la nanolega Ni-B all'interno della sua architettura, mostra un comportamento analogo ai catalizzatori base Pd analizzati precedentemente (figura 5.18) in una soluzione 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. I valori dell'ECSA sono sensibilmente minori, a testimoniare l'efficacia dei CNT come supporto catalitico.

I valori dell'ECSA per i catalizzatori PdO/Pd-CeO<sub>2</sub> HS variano da 6,79 a 24,29 m<sup>2</sup> g<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>. Le sfere cave (HS) di Pd-CeO<sub>2</sub> sono ottenute mediante trattamento termico a 150°C e a 500°C. Al trattamento termico più spinto non corrisponde l'ECSA maggiore come ci si aspetterebbe: la temperatura di riduzione è così elevata da non consentire alle NP di mantenere la struttura sferica inalterata. L'ECSA, tuttavia, è destinata ad aumentare sino al valore di 31,55 m<sup>2</sup> g<sub>Pd</sub><sup>-1</sup> per il catalizzatore finito PdO/Pd-CeO<sub>2</sub> HS. Un valore così elevato, considerata l'esigua quantità di catalizzatore depositata sull'elettrodo (2 µg), riflette l'efficacia della riduzione in situ senza perdita di Pd. È interessante osservare le differenze tra le CV del Pd-CeO<sub>2</sub> HS e quelle del PdO-CeO<sub>2</sub> HS (figura 5.19).



**Figura 5.19**: CV del Pd-CeO<sub>2</sub> HS e del PdO-CeO<sub>2</sub> HS in soluzione 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con velocità di scansione uguale a 50 mV s<sup>-1</sup> (da sinistra a destra rispettivamente) [154].

L'area di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno cambia pochissimo nel caso del Pd-CeO<sub>2</sub>, tuttavia vi è un aumento di intensità nei picchi e anche di simmetria e definizione: ciò significa che la superficie catalitica si va via via ripulendo. Il picco anodico (per E > 0,50 V)

diminuisce ad ogni ciclo ed esso corrisponde all'elettro-ossidazione del Pd; diminuisce anche l'intensità del picco catodico (a circa 0,50 V), corrispondente alla riduzione degli ossidi. La formazione di un'ECSA altamente attiva è dunque accompagnata dalla parziale perdita superficiale di Pd, nonostante il metodo di sintesi all'avanguardia.

Le curve CV per il PdO-CeO<sub>2</sub> mostrano profili del tutto differenti. L'aumento di intensità dei picchi nella regione di adsorbimento/desorbimento dell'idrogeno è decisamente più pronunciato e inoltre per la regione a potenziale maggiore di 0,50 V, l'intensità dei picchi diminuisce al procedere dei cicli, fino a stabilizzarsi intorno al trentesimo. Ciò conferma l'elettro-riduzione delle NP di PdO e la conseguente minor perdita di Pd superficiale.

Per i catalizzatori Pd/N-rGO e Pd<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>/N-rGO, nel range di potenziale -0,20 - -0,15 V vs. SCE (ovvero nella regione di adsorbimento/desorbimento di H<sub>2</sub>) si osserva lo stesso comportamento elettrochimico tipico del Pd/C, con la formazione dell'ossido di Pd al di sopra di 0,50 V vs. SCE. Per il solo Pd<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>/N-rGO si ha un picco di bassa intensità intorno a 0,30 V, il quale è associato alla dissoluzione degli atomi di Cu dalla superficie catalitica (figura 5.20).



Figura 5.20: CV per i catalizzatori Pd/N-rGO e  $Pd_xCu_y/N$ -rGO in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con velocità di scansione uguale a 50 mV s<sup>-1</sup> [127].

Tra i vari catalizzatori, il  $Pd_{75}Cu_{25}/N$ -rGO ha il valore di ECSA maggiore e uguale a 73,39 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, indicando la superiorità dell'elettrocatalizzatore. Se il contenuto di Cu aumenta, l'ECSA diminuisce a causa della disponibilità ridotta di siti attivi di Pd in superficie. Con i cicli il picco di Cu sembra diminuire, dimostrando che vi è una sorta di riorganizzazione superficiale atomica. Nella scansione catodica si osserva il picco caratteristico a 0,47 V vs. SCE.

Catalizzatore	Soluzione	Scan	E <sub>f</sub> , V	E <sub>b</sub> , V	If	I <sub>b</sub>	Rif.
	elettrolita e reagente	rate, mV s <sup>-1</sup>					
Pd/C	$\begin{array}{c} 0,5 \text{ M} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 + \\ 0,5 \text{ M} \\ \text{CH}_2\text{O}_2 \end{array}$	20	0,20	0,47	61 mA cm <sup>-2</sup>	62 mA cm <sup>-2</sup>	[132]
Pd <sub>0.65</sub> Ag <sub>1</sub> /CNT	0,5 M HClO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,23	0,21	1,57 A mg <sup>-1</sup>	1,58 A mg <sup>-1</sup>	[151]
Pd <sub>0.52</sub> Ag <sub>1</sub> /CNT	0,5 M HClO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,25	0,38	2,01 A mg <sup>-1</sup>	2,06 A mg <sup>-1</sup>	[151]
Pd <sub>0.41</sub> Ag <sub>1</sub> /CNT	0,5 M HClO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,27	0,34	0,775 A mg <sup>-1</sup>	0,855 A mg <sup>-1</sup>	[151]
Pd@Ni <sub>0.726</sub> B <sub>0.0485</sub> /C	0,5 M HClO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,30	0,20	49 mA mg <sup>-1</sup>	51 mA mg <sup>-1</sup>	[152]
Pd@Ni1.61B0.0199/C	0,5 M HClO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,20	0,18	350 mA mg <sup>-1</sup>	400 mA mg <sup>-1</sup>	[152]
Pd@Ni <sub>2.13</sub> B <sub>0.0221</sub> /C	0,5 M HClO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,20	0,19	248 mA mg <sup>-1</sup>	249 mA mg <sup>-1</sup>	[152]
Pd-Fe <sub>2</sub> P/C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,20	0,25	1526 mA mg <sup>-1</sup>	1480 mA mg <sup>-1</sup>	[153]
Pd-CeO <sub>2</sub> HS	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,28	0,27	590 mA mg <sup>-1</sup>	605 mA mg <sup>-1</sup>	[154]
PdO/Pd HS	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M	50	0,30	0,28	795 mA mg <sup>-1</sup>	800 mA mg <sup>-1</sup>	[154]

**Tabella 5.12**: Proprietà elettrochimiche dei principali catalizzatori a base Pd nei confronti della FAEOR.

	$CH_2O_2$						
PdO/Pd-CeO <sub>2</sub> HS	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,31	0,30	1600 mA mg <sup>-1</sup>	1620 mA mg <sup>-1</sup>	[154]
Pd <sub>91</sub> Au <sub>9</sub> /C (PdAu-0.1)	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,60	-	8,2 mA cm <sup>-2</sup>	-	[155]
Pd <sub>77</sub> Au <sub>23</sub> /C (PdAu- 0.35)	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,55	-	7,4 mA cm <sup>-2</sup>	-	[155]
Pd56Au44/C (PdAu-0.8)	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,60	-	1 mA cm <sup>-2</sup>	-	[155]
Pd <sub>36</sub> Au <sub>64</sub> /C (PdAu-1.8)	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,61	-	0,60 mA cm <sup>-2</sup>	-	[155]
Pd/rGO	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,25 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	0,12	0,11	0,286 A mg <sup>-1</sup> (~0,43 A)	0,230 A mg <sup>-1</sup>	[157]
Pd/rGO@pSiO2	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,25 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	0,11	0,10	1,125 A mg <sup>-1</sup> (~1 A)	0,77 A mg <sup>-1</sup>	[157]
Pd/N-rGO	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,340	6 0,402	45 mA cm <sup>-2</sup>	28,6 mA cm <sup>-2</sup>	[127]
Pd <sub>85</sub> Cu <sub>15</sub> /N-rGO	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,13	1 0,401	55 mA cm <sup>-2</sup>	32,1 mA cm <sup>-2</sup>	[127]
Pd <sub>75</sub> Cu <sub>25</sub> /N-rGO	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0,139	9 0,406	88,7 mAcm <sup>-2</sup>	61,8 mAcm <sup>-2</sup>	[127]

Rispetto al Pd/C, i catalizzatori del tipo *core-shell*  $Pd_xAg_1@Pd/CNT$  presentano attività catalitica decisamente maggiore (figura 5.21).



**Figura 5.21**: FAEOR per i catalizzatori Pd<sub>x</sub>Ag<sub>1</sub>@Pd/CNT (A) Pd<sub>0.65</sub>Ag<sub>1</sub>, (B) Pd<sub>0.52</sub>Ag<sub>1</sub>, (C) Pd<sub>0.41</sub>Ag<sub>1</sub> e per gli stessi in forma *dealloyed* in 0,5 M HClO<sub>4</sub> + 0,5 M CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con velocità di scansione uguale a 50 mV s<sup>-1</sup> [151].

Il catalizzatore più attivo è il Pd<sub>0.52</sub>Ag<sub>1</sub>/CNT, con la maggior attività di massa uguale a 1,50 A mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>. Una quantità maggiore di Ag porterebbe ad una diminuzione dell'attività di massa e dell'attività specifica; ciò è in accordo alla teoria di Bader per la carica degli atomi di Pd (sia nel *bulk* sia in superficie) e significa che l'attività catalitica elettrochimica di tali strutture dipende dalla polarizzazione della carica interatomica di Pd e Ag nella lega PdAg, la quale influisce sull'adsorbimento della specie HCOO\* sui siti attivi di Pd [160,161]. L'argento è più attivo del Pd nei confronti dell'ossidazione del CO a potenziali minori e migliora dunque la tolleranza del catalizzatore a base Pd nei confronti del CO. Gli elettrocatalizzatori, dopo la dissoluzione elettrochimica dell'Ag, mostrano attività decisamente maggiore e ciò è dovuto principalmente all'aumento dell'ECSA.

Nel catalizzatore Pd@Ni-B/C, anche una piccola quantità di Ni-B contribuisce a migliorare l'attività catalitica e il rapporto ottimale è contenuto nel Pd@Ni<sub>1.61</sub>B<sub>0.0199</sub>/C. La lega Ni-B ha un impatto positivo sull'attività catalitica in quanto è in grado di accelerare la FAEOR in modo simile all'effetto di *spillover* dell'idrogeno. Attiva anche l'acqua, producendo specie - OH in grado di ossidare il CO e altri intermedi velenosi [159,162].

È interessante analizzare i voltammogrammi di *stripping* del  $CO_{ads}$  per capire il funzionamento del catalizzatore Pd-Fe<sub>2</sub>P/C (figura 5.22).



**Figura 5.22**: Voltammogrammi di *stripping* del CO<sub>ads</sub> del Pd-Fe<sub>2</sub>/C-20% in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con velocità di scansione uguale a 20 mV s<sup>-1</sup> [153].

Rispetto al Pd/C, il Pd-Fe<sub>2</sub>/C-20% presenta due picchi: quello di intensità maggiore a 0,62 V e quello di intensità minore a 0,38 V. L'elettro-ossidazione del CO sul Pd è una reazione che dipende fortemente dalla struttura sulla quale avviene: i picchi ossidativi diversi corrispondono all'ossidazione del CO adsorbito su siti attivi diversi. Il picco a 0,68 V è associato all'ossidazione del CO sui siti attivi di Pd ad opera delle specie ossigenate del tipo - OH; il picco a 0,38 V è dovuto all'ossidazione del CO sulla nuova nano-interfaccia del Pd-Fe<sub>2</sub>P.

Le CV per i catalizzatori PdO/Pd HS e PdO/Pd-CeO<sub>2</sub> HS non presentano alcuna anomalia rispetto alla classica forma a vulcano per la FAEOR in ambiente acido. Il catalizzatore più attivo è il PdO/Pd-CeO<sub>2</sub>-50% HS, al quale corrisponde una percentuale in peso di ceria del 50%. Dal 10% al 50% l'attività catalitica aumenta con la quantità di ceria, dopodichè torna a diminuire. E' interessante invece osservare le CV di PdO/Pd-CeO<sub>2</sub> HS, Pd-CeO<sub>2</sub> HS-150 e Pd-CeO<sub>2</sub> HS 500 messe a confronto (figura 5.23).



**Figura 5.23**: FAEOR per il PdO/Pd-CeO<sub>2</sub> HS, Pd-CeO<sub>2</sub> HS-150 e Pd-CeO<sub>2</sub> HS-500 in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con velocità di scansione uguale a 50 mV s<sup>-1</sup> [154].

L'attività minore per il Pd-CeO<sub>2</sub> HS-500 conferma quanto detto precedentemente: la forma dei nanosferica cava del catalizzatore ottimizza la superficie disponibile, garantendo una maggiore attività con quantità di metallo esigue. Inoltre si nota come l'intensità dei picchi sia quasi triplicata con il PdO/Pd-CeO<sub>2</sub> HS e ciò dimostra l'importanza del metodo di sintesi: in questo caso infatti lo strato di PdO è sintetizzato prima del trattamento elettrochimico in situ.

La FAEOR per il  $Pd_xAu_y/C$  procede senza alcun colpo di scena o anomalia. La quantità di Pd depositata sul GCE è costante e uguale a 10 µgPd cm<sup>-2</sup>, mentre il contenuto di Au aumenta (si passa dal 9 al 64%). La miglior performance catalitica è quella del PdAu-0.1, ovvero per l'elettrocatalizzatore contenente minor quantità di Au: se aumenta la quantità di Au l'intensità di corrente arriva a risultare minore di quella registrata con il solo Pd/C.

Le curve CV degli elettrocatalizzatori Pd/rGO e Pd/rGO@pSiO<sub>2</sub> sono del tutto assimilabili a quelle dei catalizzatori analizzati in precedenza (in termini di andamento ovviamente). Si evidenzia che la FAEOR sul Pd/rGO@pSiO<sub>2</sub> inizia a circa -0,141 V (vs. Ag/AgCl), con uno shift negativo di 42 mV rispetto al Pd/C (-0,099 V vs. Ag/AgCl) e 14 mV rispetto al Pd/rGO (-0,127 V vs. Ag/AgCl), suggerendo quindi che la FAEOR sia più facilmente catalizzata su tali catalizzatori. A riprova del fatto che i nano canali sono favorevoli al *mass transfer* (oltre che alla crescita selettiva delle NP di Pd), si misurano le impedenze dei rispettivi elettrocatalizzatori (figura 5.24).



Figura 5.24: Plots di Nyquist di Pd/C, Pd/rGO e Pd/rGO@pSiO<sub>2</sub> [157].

Il diametro dell'arco sulla regione ad alta-media frequenza indica la resistenza al trasferimento di carica  $R_{ct}$  della FAEOR. Rispetto al Pd/C e al Pd/rGO, il Pd/rGO@pSiO<sub>2</sub> offre la minor resistenza, ovvero il minor diametro sul *plot* di Nyquist. Dalle prove di stabilità, precisamente dalle CV con durata 1000 cicli, emerge che l'attività (di massa) sia ridotta del solo 1,6% dopo 100 cicli, indicando un'ottima stabilità per il catalizzatore Pd/rGO@pSiO<sub>2</sub> [157].

La FAEOR è facilitata sulla superficie catalitica  $Pd_xCu_y/N$ -rGO rispetto al solo Pd/N-rGO. Il comportamento è il medesimo riscontrato finora: sullo *scan* di *forward* si hanno due picchi: uno a maggior intensità a circa 0,15 V vs. SCE originato dalla conversione diretta dell'acido formico a CO<sub>2</sub>, l'altro si ha intorno a 0,35 V vs. SCE ed è dovuto all'ossidazione del CO generato mediante il cammino di reazione indiretto. In tabella 5.12 sono riportati i valori di attività di massa e densità di corrente relativi al cammino di reazione diretto, prevalente sulle

superfici palladiche. Con l'aumento del contenuto di Cu (fino al 25%) anche l'intensità di corrente aumenta, per poi diminuire nuovamente laddove il contenuto di Cu aumenti ancora; ciò avviene perché aumentando oltre un certo valore (ottimale) la percentuale di Cu, diminuisce la disponibilità di siti attivi. Il ruolo del cu è tuttavia fondamentale: la percentuale di natura della banda d nel Cu (36) è inferiore a quella che si osserva nel Pd (46); ciò significa che il Cu lega preferenzialmente specie velenose come il CO. La formazione del CO è dunque inibita e la sua rimozione favorita grazie al Cu. In tali sistemi inoltre è favorito lo scambio elettronico tra gli strati di grafene e azoto, nonché la dispersione omogenea delle NP sul supporto N-rGO. Il catalizzatore Pd75Cu25/N-rGO non mostra solo la miglior attività catalitica, ma anche una maggior stabilità a lungo termine con valori di densità di corrente di circa 50 mA cm<sup>-2</sup> dopo circa 3 ore [127]. Sui catalizzatori di questo tipo è possibile ricorrere a trattamenti termici (a 300-500 °C) direttamente in situ all'interno di una camera *magnetron*, al fine di aumentarne le prestazioni. Si ricorre anche a trattamenti chimici impiegando perossido di idrogeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [163].

È evidente la superiorità catalitica del catalizzatore Pd/rGO@pSiO<sub>2</sub> sopra tutti, grazie al nuovo metodo di sintesi e alla formazione dei nano canali. La sintesi delle NP è il passaggio chiave per ottimizzare la superficie catalitica e ottenere la sinergia desiderata tra effetti geometrico ed elettronico. Nel caso dei catalizzatori a base Pd, il meccanismo prevalente per la FAEOR è quello diretto, tuttavia nel tempo vi è un accumulo di CO (dovuto al contributo minimo del cammino di reazione indiretto). Tale accumulo è del tutto ininfluente nelle prove elettrochimiche in cui si ossida al massimo una quantità 1 M di acido formico, ma diventa importante se si considera una CC funzionante che impiega concentrazioni 22-24 M di *fuel* [164]. Nei sistemi DFAFC è necessaria la purificazione del reagente, eliminando il formiato di metile e l'anidride formica: dunque il catalizzatore anodico dev'essere periodicamente rigenerato.

# 6. Attività sperimentale

Concluso l'excursus dei più promettenti catalizzatori a base Pt e Pd per la FAEOR, ci si concentra finalmente sull'attività sperimentale svolta per completare la seguente trattazione. L'intero esperimento si è svolto nei laboratori del Politecnico di Torino (sede di Corso Castelfidardo) sotto la costante supervisione del Professor H.A. Monteverde Videla. I catalizzatori sintetizzati ex novo dalla sottoscritta sono il PtBi/C e il PtPd/C, mentre il Pt<sub>3</sub>Co/C è un catalizzatore commerciale e serve a titolo di confronto per la presentazione dei risultati.

## 6.1 Sostanze chimiche

Nel seguito sono elencate tutte le sostanze chimiche impiegate per la sintesi dei catalizzatori sopra menzionati. Come precedentemente appreso, i metalli nobili Pt e Pd si ottengono dai loro precursori, i quali sono fondamentalmente dei sali.

Acido platinico  $H_2Pt(OH)_6$  (MW: 299,14212 g mol<sup>-1</sup>, purezza del 99,9%, Sigma Aldrich), Bismuto nitrato pentaidrato  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (MW: 485 g mol<sup>-1</sup>, purezza del 98%, Sigma Aldrich), Idrossido di sodio NaOH (MW: 40 g mol<sup>-1</sup>, purezza > 98%, Sigma Aldrich), Glicole etilenico C2H6O2 (MW: 62,07 g mol<sup>-1</sup>, purezza > 99%, Sigma Aldrich), Acido cloridrico HCl (MW: 36,46 g mol<sup>-1</sup>, titolo del 37% in soluzione acquosa, Sigma Aldrich), Nitrato di palladio Pd(NO\_3)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (MW: 248,43 g mol<sup>-1</sup>, Sigma Aldrich). Per il calcolo del MW del nitrato di Pd (II) si è ipotizzato x = 1 (ovvero una molecola di H<sub>2</sub>O).

# 6.2 Sintesi degli elettrocatalizzatori

Per la sintesi di entrambi i catalizzatori (PtBi/C e PtPd/C) si fa riferimento al *polyol reflux method*, descritto esaustivamente mediante tutti i passaggi effettuati. Il supporto utilizzato per i catalizzatori è il Vulcan XC72 e non è stato sottoposto ad alcun tipo di trattamento, benché molto poroso. La percentuale di C e metallo nobile è ottenuta in modo tale da avere 80:20 % wt, rispettivamente.

### 6.2.1 Sintesi del PtBi/C

Per la sintesi del PtBi/C si sono impiegati 200 mg di Vulcan XC72, corrispondenti a 40 mg di metallo (di cui il 90% Pt e il 10% Bi). Dall'acido platinico si ottengono  $1,85 \cdot 10^{-4}$  mol di Pt, corrispondenti a circa 55 mg. Il Bi si ottiene invece dal bismuto nitrato pentaidrato nella quantità di circa 9,3 mg (1,9 \cdot 10^{-5} mol). Tuttavia, ai fini della sintesi, si impiegano 20 mg di Bi in totale, data l'impossibilità di pesarne meno con la bilancia in nostra dotazione.

Il primo step consiste nella dispersione di 200 mg di Vulcan XC72 in 200 mL di glicole etilenico puro; la miscela è poi sottoposta a sonicazione per 30 minuti. Durante l'operazione è importante fare presente che una piccola quantità di Vulcan XC72 è andata persa. Si prepara contemporaneamente una soluzione 1 M di NaOH in glicole etilenico: i cristalli di NaOH necessitano di qualche ora sotto costante agitazione per raggiungere la totale solubilità (figura 6.1).

Il pH di tale soluzione (misurato a temperatura ambiente, dunque circa 25°C) è uguale a 12,76. Il pH iniziale della soluzione reagente è invece uguale a 2,93. La soluzione di NaOH

viene utilizzata come correttore di acidità per la soluzione reagente e aggiunta goccia a goccia sotto monitoraggio costante mediante piaccametro.



Figura 6.1: Preparazione della soluzione 1 M NaOH in EG.

Alla soluzione reagente si aggiungono i mg necessari di Bi e si provvede ad agitarla mediante agitatore magnetico prima di porla sotto cappa, dove, raggiunti i 120°C, rimane per circa un'ora e mezza. Non disponendo di avanzati sistemi di controllo per la temperatura, si fa presente che in realtà la soluzione reagente ha raggiunto un apice di temperatura di 150°C (figura 6.2).



Figura 6.2: Agitazione magnetica della soluzione reagente e successiva messa sotto cappa con controllo della temperatura.

La soluzione reagente viene lasciata a raffreddare per una notte intera. Una volta raffreddata, si prepara una soluzione acquosa 1,2 M di HCl (l'acqua utilizzata è ultra-pura, pH della soluzione uguale a 0,44 a 25°C) con cui correggere nuovamente il pH della soluzione fino a 3. A questo punto si inizia lo step finale di centrifugazione per la raccolta del campione. Si utilizzano delle normali provette da laboratorio e si bilancia la centrifuga con provette contenenti egual volume di acqua. La prima centrifuga si effettua a 2500 rpm per 15 minuti; poiché la soluzione derivante risulta ancora troppo "sporca", si aumentano gli rpm a 3000 e si centrifugano i campioni per un'altra mezzora. Lo scopo della centrifugazione è separare le NP catalitiche così ottenute dal liquido rimanente al meglio, e a tale proposito dopo ogni centrifuga si effettua un lavaggio e si misura il pH del liquido risultante, il quale dev'essere il più vicino possibile a quello dell'acqua per una corretta procedura. In tutto si effettuano quattro lavaggi e le misurazioni di pH del liquido residuo sono presentate in tabella 6.1.

Centrifuga, rpm	pH del liquido residuo
3000	3,46
3000	3,5
3000	4,8
3500	5,7

Tabella 6.1. Misurazione del pH del liquido residuo dalle centrifughe sui campioni a Tamb.

Il liquido residuo, al termine dell'ultimo lavaggio, appariva di un colore decisamente più chiaro rispetto al liquido raccolto dopo il primo lavaggio (figura 6.3).



Figura 6.3: Residuo liquido proveniente dal primo (a sinistra) e dall'ultimo (a destra) lavaggio dei campioni centrifugati.

L'ultimo passaggio consiste nella messa in stufa delle provette per circa 48 ore. Una volta pronto, il campione viene raccolto e pesato. Dalla suddetta sintesi si ottengono 308,3 mg di PtBi/C (figura 6.4).



Figura 6.4: Pesata del campione catalitico PtBi/C.

Si tenga presente il fatto che i rapporti atomici non sono espletati, in quanto a causa della pandemia globale tuttora in corso, i tecnici di laboratorio non sono riusciti ad analizzare tutti i campioni che sono stati prodotti, prediligendo quelli per ricerche di carattere urgente.

### 6.2.2 Sintesi del PtPd/C

La sintesi del PtPd/C segue grossomodo la sintesi del catalizzatore PtBi/C. Il precursore del Pt è sempre l'acido platinico, mentre quello del Pd è il suo sale nitrato  $Pd(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ . Questa volta si impiegano 300 mg di Vulcan XC72 e 60 mg di metallo totale (dove Pt e Pd sono in rapporto 1:2). La base per tale rapporto atomico è il riferimento [132], dal quale emerge chiaramente come il catalizzatore  $Pt_{0.5}Pd_1/C$  sia il migliore nei confronti della FAEOR. Di nuovo, non è stato possibile verificare il rapporto atomico mediante analisi apposita, tuttavia l'attività catalitica risultante è in linea con i dati di letteratura, pertanto si ritiene che la sintesi sia andata a buon fine. I mg di Pt presi dall'acido platinico sono 30,66, mentre quelli di Pd 93,4.

Di nuovo si ha la dispersione del Vulcan XC72 in 200 mL di EG con sonicazione per 30 minuti; successivamente si ha l'aggiunta delle quantità richieste di Pt e Pd e la correzione del pH con la stessa soluzione di NaOH utilizzata precedentemente (si aggiungono circa 25 mL di soluzione di NaOH per la correzione desiderata). Si aggiungono inoltre 150 mL di EG alla soluzione reagente, in quanto durante il travaso dal beker impiegato per la sonicazione al recipiente di reazione a tre vie, si è perso del solvente. I passaggi successivi sono i medesimi. Il pH iniziale della soluzione reagente è 1,87 (a 25°C), mentre quello finale è uguale a 12,96. Il pH finale è aumentato perché probabilmente l'idrossido di sodio si è sciolto del tutto nell'EG, in quanto dalla sintesi del PtBi/C sono trascorsi 6 giorni. La soluzione sotto cappa è mantenuta in agitazione mediante due ancorette magnetiche; di nuovo, raggiunti i 120°C, si lascia lì per un'ora e mezza. Si lascia raffreddare tutta la notte, si mettono i campioni in stufa e si effettua la pesata, che restituisce il valore di 322,5 mg per il catalizzatore PtPd/C (figura 6.5).



Figura 6.5: Pesata del campione catalitico PtPd/C.

## 6.3 Caratterizzazione elettrochimica

#### 6.3.1 RDE

La caratterizzazione elettrochimica avviene in semi cella. La grande sfida per la commercializzazione su larga scala delle DFAFC, d'altronde, risiede proprio nel catalizzatore anodico e dunque si esamina proprio questo sistema, senza contemplare anche la reazione catodica che si avrebbe effettivamente in una CC. I sistemi PEMFC sono troppo complessi da analizzare sotto le reali condizioni di utilizzo, si deve infatti tener conto di:

- Reazioni elettrochimiche
- Mass transfer
- *Heat transfer*
- Equilibrio tra le fasi

I suddetti fenomeni ovviamente interagiscono tra loro in maniera non prevedibile e cruciale. Vi sono diversi approcci per comprendere tali meccanismi e ciò che accade al campione catalitico durante il funzionamento, tra cui l'RDE (*Rotating Disk Electrode*). Il sistema all'interno del quale è locato il disco rotante è una cella a tre elettrodi: elettrodo di lavoro, elettrodo di counter ed elettrodo di riferimento (a potenziale costante). L'RDE è ovviamente l'elettrodo di lavoro, in grado di ruotare intorno al proprio asse, ed è quindi in grado di agitare la soluzione elettrolitica al posto della classica ancoretta magnetica. L'elettrodo di lavoro RDE utilizzato è costituito da un disco di carbone vetroso inglobato in un blocco cilindrico in teflon che viene avvitato su un'asse rotante (figura 6.6). Il potenziale si misura tra il RE e il WE, su cui è depositato il catalizzatore sotto forma di *ink*. La corrente si misura invece tra l'elettrodo di lavoro WE e il contro elettrodo CE.



Figura 6.6: Postazione di lavoro per la caratterizzazione elettrochimica. A sinistra, l'RDE non è ancora inserito in cella, mentre nell'immagine a destra è assemblato.

Nel corso della rotazione il disco crea una convezione forzata nella soluzione, diretta perpendicolarmente ad esso a distanza e tangenzialmente ad esso in prossimità della superficie elettrodica (figura 6.7). L'analita viene dunque spinto verso la superficie, dove avviene la FAEOR. La soluzione elettrolitica (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) è necessaria per assicurare una sufficiente conduttività elettrica e per garantire che avvenga il trasporto delle specie chimiche reattive (ioni). La soluzione elettrolitica viene saturata con azoto gassoso alla pressione costante di 1 bar e gli elettrodi sono immersi in essa. Il flusso di azoto è mantenuto basso, onde evitare la formazione di bolle sulla superficie dell'elettrodo di lavoro, le quali potrebbero compromettere le misurazioni rilevate dal *software* (EC-LAB V11.21) associato al potenziostato.



Figura 6.7: Profili di flusso e velocità nei pressi della superficie del disco [2].

I dispositivi idrodinamici (RDE) utilizzano la convezione per aumentare la velocità di trasporto di massa all'elettrodo e offrono vantaggi rispetto alle tecniche che operano in

soluzione stagnante. L'aggiunta della convezione alla cella si traduce in una maggiore corrente e sensibilità rispetto alle misurazioni effettuate, inoltre aiuta a rimuovere il piccolo contributo della convezione naturale. Infine, è possibile variare la velocità di reazione sulla superficie dell'elettrodo alterando il tasso di convezione nella soluzione, ovvero variando la velocità di rotazione del disco. L'equazione che governa l'RDE è l'equazione di Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_L} \tag{6.1}$$

Dove i è la corrente misurata al WE,  $i_K$  è la corrente cinetica [eq.(6.2)] e  $i_L$  è la corrente limite [eq.(6.3)].

$$i_K = nFAk_f E[C]_{bulk} \tag{6.2}$$

$$i_L = (0.62nFAD^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{1}{2}}C_{bulk}\omega^{\frac{1}{2}})^{-1}$$
(6.3)

Dove n è il numero totale di elettroni scambiati, F è la costante di Faraday, A rappresenta l'area geometrica dell'elettrodo, E è il carico di catalizzatore depositato sull'elettrodo, C<sub>bulk</sub> è la concentrazione della specie reagente in soluzione, D è il coefficiente diffusivo della specie reagente nella soluzione elettrolitica, v è la viscosità cinematica della soluzione elettrolitica e  $\omega$  è la velocità angolare di rotazione del disco. L'andamento tipico della corrente in un sistema di questo tipo è rappresentato in figura 6.8.



Figura 6.8: Andamento tipico della corrente in un sistema RDE [2].

Gli esperimenti sono stati condotti tre volte per ogni campione sintetizzato, a diverse velocità di rotazione. Per ogni campione catalitico, si presentano i risultati migliori ottenuti. Le prove sono state eseguite a temperatura ambiente, conformemente agli esperimenti in letteratura. Insieme ai catalizzatori sintetizzati, si è testato anche un catalizzatore commerciale, il Pt<sub>3</sub>Co/C (30% wt metalli, di cui il 90% wt è Pt e il 10% Co). La composizione dell'*ink* catalitico per i diversi campioni è specificata in tabella 6.2; si sottolinea che tutti gli *ink* catalitici sono tati sottoposti a sonicazione con punta S3M (30 kHz) della ditta Sonica per 10 minuti previa deposizione sul WE, al fine di rendere l'*ink* quanto più omogeneo possibile (figura 6.9). L'asciugatura dell'inchiostro è avvenuta a temperatura ambiente e senza l'ausilio di alcuna lampada riscaldante. L'area dell'elettrodo è uguale a 0,125661 cm<sup>2</sup>.

Catalizzatore	Composizione ink	Quantità depositata sul WE, µL	Densità catalitica sul WE, mg µL <sup>-1</sup>	Quantità di metallo sul WE, mg	Quantità di Pt sul WE, mg
PtBi/C	20 mg catalizzatore	3	0,022222	0,013333333	0,012
	100 μL acqua ultra-pura				
	100 μL Nafion® al 5% wt				
	700 μL 2- propanolo				
PtPd/C	20 mg catalizzatore	3	0,022222	0,013333333	0,004444444
	100 μL acqua ultra-pura				
	100 μL Nafion® al 5% wt				
	700 μL 2- propanolo				
Pt <sub>3</sub> Co/C	15 mg catalizzatore	3	0,01875	0,016875	0,0151875
	100 μL Nafion® al 5% wt				
	700 μL 2- propanolo				

 Tabella 6.2.
 Composizione dell'ink catalitico.



Figura 6.9: Punta utilizzata per la sonicazione dell'ink e ink catalitico.

#### 6.3.2 Voltammetria Ciclica (CV)

Il potenziale di scansione è applicato prima in una direzione (correnti anodiche) e poi in direzione opposta (correnti catodiche). Il potenziale è variato effettuando una scansione lineare da un potenziale iniziale in cui la specie è elettro inattiva verso potenziali a cui la specie si ossida (scansione verso potenziali positivi) e quindi ritornando al potenziale iniziale. Il risultante voltammogramma (registrazione della corrente vs. la differenza di potenziale applicata) ha l'andamento di un ciclo, ove sono presenti i picchi caratteristici (anodici e catodici) della reazione elettrochimica presa in esame. Si tratta senza dubbio della tecnica elettrochimica più versatile per lo studio di specie elettro attive. L'efficacia è dovuta alla sua capacità di dare rapidamente informazioni sul comportamento redox in un ampio campo di potenziali; si tratta ovviamente di una tecnica dinamica, in cui il potenziale varia come un'onda triangolare nel tempo. La CV impiega elettrodi di lavoro in grado di fornire entrambi i potenziali (anodico e catodico). Nel nostro sistema assemblato, l'elettrodo di lavoro consiste in GC (Glassy Carbon) sul quale è depositato l'ink catalitico. Prima di capovolgere l'elettrodo di lavoro è fondamentale sincerarsi della perfetta asciugatura dello strato catalitico, che dev'essere distribuito il più uniformemente possibile sul disco. L'elettrodo di counter impiegato è il classico filo di Pt, mentre l'elettrodo di riferimento è il SCE (Saturated Calomel Electrode) (figura 6.10). Si è pertanto impiegato il campo di variazione del potenziale da -0,259 V a 0,974 V vs. Ag/AgCl, con velocità di scansione uguale a 20 mV s<sup>-1</sup>. Nell'elaborazione dei risultati si è preferito fare riferimento all'elettrodo SHE, dunque per convertire i valori del potenziale (dal potenziale espresso in V vs. Ag/AgCl a quello espresso in V vs. SHE) si è utilizzata l'equazione di Nernst:

$$E = E_0 \pm \frac{0.059}{n} pH \tag{6.4}$$

Il valore di pH impiegato nei calcoli è 1, poiché quello misurato si discostava di pochissimo dal valore unitario. Nel nostro caso, dunque, l'eq. 6.4 diventa:

$$E = E_0 + 0,199 + 0,059 \cdot 1 \tag{6.5}$$

Prima di iniziare i test elettrochimici veri e propri, sono stati eseguiti diversi cicli con velocità di scansione del potenziale pari a 100 mV s<sup>-1</sup>, al fine di ripulire (elettrochimicamente) l'elettrodo di lavoro e stabilizzarlo; il tutto avviene sotto azoto. Successivamente, per i test si utilizza per l'appunto una velocità di scansione uguale a 20 mV s<sup>-1</sup>, in modo da consentire anche ai processi elettrocatalitici più lenti di avvenire.



Figura 6.9: CV in corso.

## 7. Risultati dell'esperimento

Per prima cosa si è calcolata l'ECSA (mediante l'eq. 5.1) dei campioni sintetizzati in laboratorio e quella del catalizzatore commerciale Pt<sub>3</sub>Co.

	,					
Catalizzatore	Ciclo	E <sub>picco</sub> , V	Q <sub>H</sub> , mC	L <sub>t</sub> carico di Pt sul WE, mg	ECSA, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	
PtBi/C	3	0,126	1,38	0,012	54,80	_
PtPd/C	2	0,103	2,15	4,444.10-3	230,57	
Pt <sub>3</sub> Co/C	5	0,117	2,36	0,0152	74	

Tabella 7.1: Proprietà elettrochimiche dei catalizzatori testati mediante voltammetria ciclica in soluzione 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con velocità di scansione uguale a 20 mV s<sup>-1</sup>.

Contrariamente a quanto ci si sarebbe potuti aspettare, il catalizzatore commerciale non è quello con ECSA minore. Il catalizzatore con valore di ECSA minore è infatti il PtBi/C e ciò è dovuto alla parziale copertura dei siti attivi di Pt da parte degli atomi di Bi. Nel caso del catalizzatore PtPd/C, nel quale i metalli sono stati aggiunti in proporzione 1:2 rispettivamente, il valore dell'ECSA calcolato è di gran lunga superiore ai dati di letteratura [132]. Il calcolo si basa su una data quantità di Pt depositato sull'elettrodo di lavoro e corrispondente a 4,444 10<sup>-</sup> <sup>3</sup> mg, ma in realtà la quantità potrebbe essere maggiore, fino a un ordine di grandezza maggiore. Per verificare l'esatta composizione e i rapporti atomici dell'elettrocatalizzatore, servono analisi specifiche, di cui purtroppo non si è provvisti. Nel caso in cui si trattasse di ciò, il valore di ECSA rientrerebbe perfettamente nei parametri. Per l'esposizione dei risultati si è selezionato il ciclo più "armonioso" e completo. I valori di ECSA, mass activity e current density dei nanocatalizzatori sintetizzati sono rappresentati in figura 7.1.



**ECSA** 



Figura 7.1: ECSA, mass activity e current density dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio.

Seguono le CV dei campioni in soluzione del solo elettrolita a confronto con quelle della soluzione elettrolitica contenente anche il reagente  $(0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M CH}_2\text{O}_2)$  con velocità angolare del disco nulla (0 rpm) (figura 7.2).







**Figura 7.2**: Confronto CV in soluzione del solo elettrolita e in soluzione 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per i catalizzatori testati. Velocità di scansione uguale a 20 mV s<sup>-1</sup>.

Per il PtBi/C la presenza dell'acido formico e la conseguente FAEOR è evidente grazie al secondo picco ossidativo, tipico del meccanismo di reazione indiretto che avviene prevalentemente sulle superfici platiniche. Nel caso del PtPd/C la differenza tra le due curve è sostanziale: si arriva a un picco di backward di circa 30 mA cm<sup>2</sup>. Nel caso del catalizzatore commerciale invece, il comportamento della FAEOR riprende quello che si osserva anche sul PtBi/C, ma sembra essere migliore. Ciò potrebbe essere dovuto ad un eccessivo grado di copertura della superficie catalitica da parte degli atomi di Bi, i quali bloccano così i siti attivi ove avviene la reazione. Si è infatti osservato come sia necessario un grado di copertura ottimale, in modo da evitare tale fenomeno (capitolo 5). Inoltre, il fatto che tra il Pt<sub>3</sub>Co/C e il PtBi/C il catalizzatore più attivo sia il primo, conferma il calcolo dell'ECSA. Tra i tre campioni, il PtPd/C risulta essere il più attivo, trovando così riscontro positivo con i dati presenti in letteratura [132]. Altro aspetto fondamentale è il potenziale di onset: nel caso del PtBi/C esso è uguale a 0,26 V vs. SHE, mentre per il Pt3Co/C è uguale a circa 0,30 V vs. SHE. Nonostante il Pt<sub>3</sub>Co/C sembri mostrare una miglior attività, il PtBi/C esibisce un potenziale di onset più "negativo", pertanto in realtà si pone come più attivo rispetto al catalizzatore commerciale. Tale valore si abbassa ulteriormente per il PtPd/C, per il quale la FAEOR inizia a 0,17 V vs. SHE.

L'andamento della FAEOR per i suddetti catalizzatori è stato analizzato anche a diverse velocità angolari di rotazione del disco, precisamente a 300 rpm, 600 rpm, 1200 rpm e 1600 rpm. Per ogni catalizzatore vi è il confronto tra gli andamenti su un unico grafico, al fine di evidenziare le differenze tra le intensità dei picchi alle diverse velocità (figura 7.3). La velocità di scansione si mantiene costante e uguale a 20 mV s<sup>-1</sup>. Le caratteristiche elettrochimiche dei diversi campioni sono invece evidenziate in tabella 7.2.







**Figura 7.3**: FAEOR in soluzione 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alle diverse velocità angolari di rotazione del disco per ogni catalizzatore. Velocità di scansione uguale a 20 mV s<sup>-1</sup>.

Si osserva che la densità di corrente aumenta in tutti e tre i grafici all'aumentare della velocità angolare e ciò trova riscontro con quanto detto a livello teorico. La corrente infatti aumenta se aumenta la quantità  $\omega^{1/2}$  (figura 6.8). Per il catalizzatore commerciale non si ha un aumento apprezzabile nel passare da 300 a 1500 rpm, mentre nel caso del PtBi/C il picco ossidativo corrispondente al cammino di reazione indiretto, raddoppia quasi di intensità. Nel caso del PtPd/C tale differenza è invece apprezzabile. Si passa da circa 40 mA cm<sup>-2</sup> a 300 rpm a circa 50 mA cm<sup>-2</sup> a 1500 rpm, confermando ancora una volta l'attività catalitica superiore di tale elettrocatalizzatore nei confronti della FAEOR. L'attività del catalizzatore commerciale e del PtBi/C, tuttavia, è buona e restituisce valori di corrente dell'ordine di 10 mA cm<sup>-2</sup> (corrispondente a circa 1,26 mA tenendo conto dell'area dell'elettrodo).

Catalizzatore	Ciclo	ω, rpm	E <sub>picco</sub> , V vs. SHE	I, mA cm <sup>-2</sup>	I, mA	I, mAmg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>
PtBi/C	3	0	0,94848	2,37	0,30	24,85
	2	300	1,00104	5,86	0,74	61,35
	3	600	1,00285	6,27	0,79	65,70
	2	1200	1,00834	7,65	0,96	80,06
	2	1500	1,00812	8,30	1,04	86,89

**Tabella 7.2**: Risultati FAEOR alle diverse velocità angolari di rotazione del disco in soluzione 0,5 M  $H_2SO_4 + 1$  M  $CH_2O_2$  con velocità di scansione uguale a 20 mV s<sup>-1</sup>.

PtPd/C	2	0	0,60292	30,24	3,80	854,97
	5	300	0,69375	40,94	5,14	1157,51
	5	600	0,68987	42,23	5,30	1193,99
	5	1200	0,69189	45,46	5,71	1285,40
	2	1500	0,70285	48,74	6,13	1378,09
Pt <sub>3</sub> Co/C	5	0	0,73	6,05	0,76	50,07
	3	300	0,72797	6,47	0,81	53,56
	5	600	0,70603	7,03	0,88	58,20
	4	1200	0,67133	8,36	1,05	69,20
	3	1500	0,69641	8,81	1,10	72,92

Dal calcolo dell'attività in massa risulta la stessa anomalia emersa nel calcolo dell'ECSA per il PtPd/C. Il motivo è lo stesso, ovvero la quantità di Pt sull'elettrodo è probabilmente un ordine di grandezza maggiore. Per il PtPd/C e il PtBi/C i dati sono coerenti con quelli riportati dalla letteratura, il fatto che l'intensità di corrente ottenuta sia minore, può dipendere dal fatto che la sintesi non è stata effettuata scrupolosamente come descritta dagli autori [132,143] per mancanza di alcuni degli strumenti utilizzati.

Dopo l'osservazione del comportamento dei nanocatalizzatori sintetizzati in laboratorio (mediante le prove di caratterizzazione elettrochimica riportate in figura 7.2 e 7.3), è utile effettuare un confronto con i dati di letteratura precedentemente analizzati (si veda il capitolo 5). In prima battuta, si confronta la mass activity dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio (designati con la sigla sint. nelle figure) con quella dei catalizzatori base per la FAEOR Pt/C e Pd/C (figura 7.4).



**Figura 7.4**: Confronto tra la mass activity dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio e i catalizzatori base per la FAEOR Pt/C e Pd/C.

Il nanocatalizzatore che presenta una maggior *mass activity* è il Pt/C, seguito dal Pd/C, coerentemente a quanto si riscontra in letteratura. Segue il confronto tra il PtBi/C e il Pt<sub>3</sub>Co/C sintetizzati in laboratori, con i principali catalizzatori del tipo *ad-atoms* a base Pt e il confronto tra il PtPd/C sintetizzato e i catalizzatori del tipo  $Pt_xPd_y/C$  analizzato in letteratura, dal riferimento [132] (figura 7.5).



**Figura 7.5**: Dall'alto si ha il confronto tra la *mass activity* dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio PtBi/C e Pt3Co/C con i principali catalizzatori base Pt del tipo *ad-atoms* e del catalizzatore PtPd/C sintetizzato con l'omonimo riferimento del tipo Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C dalla letteratura [132].

Dal grafico in alto emerge l'importanza del rapporto atomico ottimale nei catalizzatori del tipo  $Pt_x-M_y/C$ , dove M rappresenta il secondo metallo aggiunto sottoforma di ad-atomi superficiali. Di nuovo, per il PtPd/C sintetizzato, si riscontra un'anomalia dovuta alla quantità di Pt; tuttavia, l'ordine di grandezza è il medesimo, pertanto si può ragionevolmente ritenere che la sintesi sia andata a buon fine e che il catalizzatore presenti una buona attività catalitica, conforme ai dati di letteratura [132]. Il PtBi/C e il Pt3Co/C sono inoltre confrontati con il catalizzatore d'avanguardia PtNi(OH)<sub>2</sub>-NiOOH/Pd MHNRA (figura 7.6), da cui emerge un'attività (in massa) confrontabile a quella del PtPd/C sintetizzato in laib.



Figura 7.6: Confronto tra la mass activity dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio e quella del catalizzatore d'avanguardia PtNi(OH)<sub>2</sub>-NiOOH/Pd MHNRA.

Segue il confronto tra la *mass activity* del catalizzatore sintetizzato PtPd/C e i principali catalizzatori a base Pd analizzati precedentemente in letteratura (fugura 7.7).



Figura 7.7: Confronto tra la *mass activity* del catalizzatore PtPd/C sintetizzato in laboratorio e quella dei principali catalizzatori base Pd analizzati in letteratura.

Le HS mostrano un'attività in massa decisamente interessante rispetto agli altri catalizzatori, evidenziando ancora una volta come la geometria catalitica influisca per una buona attività.

Dopo la *mass activity*, si confrontano i valori di ECSA dei catalizzatori (presentati mediante il medesimo ordine).



**Figura 7.8**: Valori di ECSA dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio e dei catalizzatori principali per la FAEOR Pt/C e Pd/C.



**Figura 7.9**: Dall'alto si ha il confronto tra i valori di ECSA dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio PtBi/C e Pt3Co/C con i principali catalizzatori base Pt del tipo *ad-atoms* e del catalizzatore PtPd/C sintetizzato con l'omonimo riferimento del tipo Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C dalla letteratura [132].



Figura 7.10: Confronto tra il valore di ECSA dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio e quello del catalizzatore d'avanguardia PtNi(OH)<sub>2</sub>-NiOOH/Pd MHNRA.

Il calcolo dell'ECSA del PtPd/C sint. restituisce probabilmente un valore maggiore a causa del calcolo teorico. Si è infatti ipotizzato un rapporto Pt:Pd di 1:2, ma la quantità di Pt è probabilmente maggiore.





Figura 7.11: Confronto tra il valore di ECSA del catalizzatore PtPd/C sintetizzato in laboratorio e quello dei principali catalizzatori base Pd analizzati in letteratura.

L'ultima grandezza utile al confronto con i dati di letteratura è la densità di corrente, ovviamente riferita ai diversi valori dell'area geometrica del WE.



Figura 7.12: Valori di densità di corrente dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio e dei catalizzatori principali per la FAEOR Pt/C e Pd/C.



**Figura 7.13**: Valori di densità di corrente del catalizzatore PtPd/C sintetizzato e quelli dell'omonimo riferimento del tipo Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C dalla letteratura [132].



**Figura 7.14**: Valori di densità di corrente dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio e quelli dei catalizzatori del tipo TiO<sub>x</sub>/Pt trattati a diverse temperature.



**Figura 7.15**: Valori di densità di corrente del catalizzatore PtPd/C sintetizzato in laboratorio e quelli dei catalizzatori dei principali catalizzatori a base Pd per la FAEOR.

Infine, si ha un grafico riassuntivo in cui sono confrontati i valori di densità di corrente dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio e quelli dei principali catalizzatori visti in letteratura.


Figura 7.16: Intensità di corrente ottenuta dalla FAEOR sui catalizzatori sintetizzati in laboratorio e sui catalizzatori analizzati precedentemente in letteratura.

## Conclusioni

L'obiettivo primario del qui presente lavoro di Tesi Magistrale è quello di mostrare, attraverso un excursus sui dati di letteratura comparsi sulle principali riviste scientifiche, come la commercializzazione su larga scala delle DFAFC sia effettivamente possibile grazie all'esigua quantità di metallo nobile (Pt, Pd o entrambi) impiegata nei catalizzatori anodici per la FAEOR. I costi sono così notevolmente abbattuti (di circa il 30%) ed è possibile sviluppare una tecnologia *green* e sostenibile a partire dalla produzione del combustibile: l'acido formico è infatti altamente sostenibile, ottenuto mediante tecnologie rinnovabili e precisamente da biomasse lignocellulosiche. Anche il substrato carbonioso derivante da rifiuti e scarti agricoli è promettente, in quanto contiene naturalmente eteroatomi (come l'azoto) che ne modificano la struttura.

Il focus di questo lavoro è dunque comprendere il meccanismo della FAEOR sui catalizzatori base Pt e Pd più promettenti, al fine di evidenziarne vantaggi e svantaggi e come le strategie di sintesi catalitica possano influire sull'attività degli stessi. Lo scopo principale è ridurre al minimo la quantità di metallo nobile impiegato, aiutandosi con l'architettura del supporto (NT, nano canali e via dicendo) per una dispersione ottimale e con promotori, ad-atomi e co-catalizzatori per innescare i meccanismi bifunzionali (geometrico ed elettronico), aumentando così l'attività catalitica e la tolleranza alla specie velenosa CO, abbassando il potenziale al quale avviene la sua ossidazione a CO<sub>2</sub>.

Attraverso la breve (ma utilissima ed interessante) attività sperimentale, si è dimostrato come la strategia di sintesi influisca sulla performance catalitica e si è riscontrata l'attività superiore per il PtPd/C, dove la FAEOR avviene mediante la combinazione di entrambi i meccanismi (diretto e indiretto). Si conferma inoltre la dipendenza della corrente dalla velocità angolare di rotazione del disco e si ritrovano gli andamenti caratteristici sui catalizzatori Pt e Pd per la FAEOR.

Per aumentare l'attività catalitica (e dunque l'intensità di corrente generata dalla FAEOR) si possono adottare inoltre diverse strategie. In particolare, per il catalizzatore Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C è possibile aumentare l'attività catalitica operando ad alta temperatura (circa 60°C, temperatura di lavoro di una DFAFC reale): la generazione dell'atomo H tramite il cosiddetto meccanismo della "micro-batteria" sulla superficie di Pd è così fortemente inibito [165]. Oltre ai tradizionali metodi di riscaldamento è possibile utilizzare una tecnologia innovativa: il riscaldamento in-situ ad alta frequenza, il quale consente il tuning del valore desiderato di temperatura in 1 s. Wen Chang Xie et al. [166] hanno dimostrato che l'attività catalitica del Au@Pt in 0,5 M H2SO4 + 0,5 M CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 100°C è 7 volte maggiore a quella che si osserva a temperatura ambiente (25°C). La forma della CV è pressoché invariata a tutte le temperature, a testimonianza del fatto che la temperatura non modifica il meccanismo della FAEOR. Insieme al trattamento termico in-situ, si può realizzare un trattamento chimico mediante *"sputtering"* а microonde"; lo sputtering consiste nella deposizione diretta dell'elettrocatalizzatore sul supporto carbonioso. Uno dei trattamenti chimici utilizzati per aumentare l'attività catalitica è l'impiego del perossido di idrogeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: la sua decomposizione in presenza dei metalli di transizione (oltre ad essere un processo endotermico) stimola l'interazione dei sottoprodotti con la superficie di Pd "contaminata" [167]. Un'altra tecnica sviluppata di recente per aumentare l'attività catalitica è quella di "incapsulare" le NP di metallo nobile (Pt o Pd) in materiali porosi che possiedono elevata stabilità elettrochimica (carbonio, silice, ossido di cerio e zirconio); tra questi, la silice è il materiale ideale in quanto è abbondante e presenta un'ottima resistenza termica ed elevata stabilità chimica in elettrolita acido. Tali materiali impediscono la sinterizzazione della superficie nanocatalitica, impedendo di fatto che le NP si agglomerino formando clusters [150,168]. Altro fattore fondamentale per l'attività è la geometria delle NP: di recente si sono sintetizzate sfere cave che consentono un utilizzo ridotto di metallo nobile, fornendo un'elevata superficie attiva. Sulle stesse NP è possibile effettuare riduzione degli ossidi (PdO ad esempio) in situ, al fine di aumentare la stabilità e fornire superficie "fresca" disponibile per la FAEOR [154]. Uno degli ossidi su cui si stanno concentrando gli studi sulla FAEOR è il TiO<sub>x</sub> direttamente depositato sul Pt; esso è in grado di preservare la stabilità catalitica [139]. La sintesi di nanocatalizzatori del tipo idrossidi dei metalli di transizione a MHNRA è l'ultimo baluardo degli studi sulla FAEOR: si tratta di strutture a "*sandwich*" ordinate, in cui i due *layers* (dei metalli nobili Pt e Pd) sono posti all'esterno dell'*interlayer* formato dall'idrossido del metallo di transizione. La presenza di tale strato comporta vantaggi non indifferenti:

- Trasporto elettronico veloce
- Abbondanti specie del tipo OH<sub>ads</sub>, utili a rimuovere le specie adsorbite velenose (CO) sugli strati di Pt e Pd

L'architettura ordinata del tipo MHNRA inoltre consente alle specie elettroattive di percorrere un breve tragitto diffusivo per arrivare ai siti attivi e accelera il *mass transport*, aumentando così il tasso di utilizzo dei catalizzatori, ottimizzandone anche la quantità depositata (si tratta infatti di strati) [145]. Per l'analoga reazione di elettro-ossidazione utilizzando il metanolo, si sono ottenuti risultati promettenti sintetizzando nanocatalizzatori intermetallici ordinati ternari, riducendo così di molto la quantità di metallo nobile (Pt) impiegato [169]. La medesima strategia si potrebbe applicare ad esempio al catalizzatore base Pt Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C, dopando la superficie catalitica con atomi di Bi. Così facendo, si otterrebbero le ottime prestazioni del Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C (~ 256 mA cm<sup>-2</sup>), preservando la superficie catalitica grazie all'effetto del terzo corpo promosso dagli ad-atomi di Bi.

Data l'efficacia dell'impiego di tormalina per l'aumento di attività catalitica nella MOR, Luo G. et al. [170] l'hanno utilizzata nella FAEOR in una struttura catalitica Pd/TNP@SC. La tormalina (minerale borosilicato naturale) è infatti un ottimo promotore per l'attività elettrochimica del Pd, in quanto possiede eccellente termoelettricità e piezoelettricità, nonché polarità permanente (la quale genera un campo elettrico intorno al minerale) ed è inoltre in grado di emettere radiazioni nel lontano infrarosso. La tormalina è impiegata da diversi anni in catalisi: fotocatalisi, abbattimento NO<sub>x</sub> e cattura PM<sub>2.5</sub>. Il campo elettrico intorno a tale minerale aiuta l'adsorbimento di composti organici e promuove la formazione di specie OH (si avrà dunque maggior tolleranza al CO). Il TNP@SC altro non è che un supporto carbonioso ricoperto di tormalina, del tipo *core@shell*; su quest'ultimo sono deposte le NP di Pd. È possibile effettuare ulteriori trattamenti termici (fino a 800°C) per agire sull'intensità del campo elettrico e delle radiazioni nel lontano infrarosso, direttamente proporzionale all'attività catalitica. Mediante tale sistema innovativo si ottengono risultati promettenti per la generazione di corrente elettrica attraverso la FAEOR. L'aggiunta di tormalina al sistema nanocatalitico:

- Promuove la sintesi di NP di Pd di diametro minore
- Indebolisce il legame Pd-O e aumenta la vibrazione della molecola CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e la sua velocità di migrazione mediante il campo elettrico e le radiazioni infrarosse
- Aumenta la tolleranza al CO grazie alla generazione di specie OH

Le DFAFC hanno sollevato un crescente interesse sia per la ricerca scientifica volta alle applicazioni di nicchia, sia per l'industria a causa dei numerosi vantaggi che presentano:

- Sostenibilità a partire dalla produzione del *fuel* acido formico
- Elevata densità d'energia

- Semplicità nel trasporto e maneggio del fuel liquido
- Portabilità
- Funzionamento facile

Tali qualità sono fondamentali per il futuro approdo sul mercato di tali sistemi, in sostituzione ai classici metodi di produzione di energia elettrica per le applicazioni portatili, in quanto non vi sarebbe alcuna dipendenza dalla rete elettrica.

Tuttavia, tali sistemi presentano anche degli svantaggi, tra cui l'elevato costo dei catalizzatori che si aggira intorno al 40% della cella (i costi delle DFAFC variano tra 10000 e 150000 US \$/kW, quasi il doppio di una classica PEMFC) [171]. A tale scopo è indispensabile ridurre la quantità di metallo nobile impiegato per la reazione anodica (FAEOR) e utilizzare catalizzatori non nobili per la ORR al catodo. Gli obiettivi fissati entro il 2025 per tali sistemi (in termini di attività in volume specifico) sono ancora lontani dall'essere soddisfatti, ma grazie alla sintesi ad hoc dei nanosistemi catalitici e alla loro ottimizzazione mediante le strategie elencate, si auspica di ottenere risultati sempre migliori al fine di sostituire le DFAFC nelle principali applicazioni portatili, in particolare nei droni impiegati dalle squadre di soccorso.

## Riferimenti

[1] https://www.treccani.it/enciclopedia/celle-a-combustibile\_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/, visitato il 10/09/20

[2] Dispense prof.ssa Specchia S., Corso di Reattori Elettrochimici, 2018

[3] Dispende prof. Russo N., Corso di Catalisi per l'ambiente e l'energia, 2018

[4] https://docplayer.it/19644599-La-chimica-organica-nelle-sfide-odierne-e-future.html, visitato il 12/09/20

[5] www.dmove.it, visitato il 12/09/20

[6] Sun X. et al., Composite Membranes for high temperature PEMFC and Electrolyzer: A Critical Review, Membranes 2019, NO-0349 Oslo, Norway

[7] https://en.wikipedia.org/wiki/Molten\_carbonate\_fuel\_cell, visitato il 15/09/20

[8] Sammes N.M. et al. (2012) Solid Oxide Fuel Cells. In: Chen WY., Seiner J., Suzuki T., Lackner M. (eds) Handbook of Climate Change Mitigation. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7991-9\_44

[9] Perry's Chemical Engineers' Handbook (9th edition)

[10] https://www.hyschools.eu/it, visitato il 15/09/20

[11] http://www.greenenergystorage.eu/en/about/, visitato il 16/09/20

[12] www.rinnovabili.it, visitato il 16/09/20

[13] www.lifegate.it, visitato il 16/09/20

[14] Rapporto IPCC 2019, visitato il 16/09/20

[15] https://www.rinnovabili.it/energia/idrogeno/energia-dall-acido-formico/, visitato il 17/09/20

[16] Lycke DR and Blair SL, Formic Acid Fuel Cells, 2009, Elsevier

[17] Rejal S. Z. et al., A parametric study of the direct formic acid fuel cell (DFAFC) performance and fuel crossover, Int. J. of Hydrogen Energy 39 (2014) 10267-10274, http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.149

[18] https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/membrane-electrode-assembly, visitato il 25/09/20

[19] Yu X. and Pickup P.G., Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC), J. of Power Sources 182 (2008), 124-132, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.075

[20] https://it.wikipedia.org/wiki/Acido\_formico, visitato il 25/09/20

[21] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Acido\_formico\_struttura\_modello.png, visitato il 25/09/20

[22]

https://en.wikipedia.org/wiki/Formic\_acid#:~:text=Formic%20acid%20has%20low%20toxici ty,and%20eliminated%20by%20the%20body., visitato il 25/09/20

[23]

http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\_version=2&p\_card\_id=0485&p\_lang=it, visitato il 27/09/20

[24] https://www.zetalab.it/schede/x141029.pdf, visitato il 27/09/20

[25] https://www.basf.com/global/en/media/news-releases/2020/11/p-20-364.html, visitato il 1/10/20

[26] https://www.ceicdata.com/en/china/china-petroleum--chemical-industry-association-petrochemical-price-organic-chemical-material/cn-market-price-monthly-avg-organic-chemical-material-formic-acid-94, visitato il 1/10/20

[27] https://www.ceicdata.com/en/china/china-petroleum--chemical-industry-association-petrochemical-price-organic-chemical-material/cn-market-price-monthly-avg-organic-chemical-material-methyl-alcohol, visitato il 1/10/20

[28] https://www.ceicdata.com/en/china/china-petroleum--chemical-industry-association-petrochemical-price-organic-chemical-material/cn-market-price-monthly-avg-organic-chemical-material-ethanol-industrial-grade, visitato il 1/10/20

[29] https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/catalyst, visitato il 10/10/20

[30] https://it.wikipedia.org/wiki/Elettrocatalisi, visitato il 13/10/20

[31] http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts, visitato il 14/10/20

[32] https://www.agi.it/economia/palladio\_cosa\_serve-5107345/news/2019-03-08/, visitato il 14/10/20

[33] Calderon Cardenas A. et al., Modeling the triple-path electro-oxidation of formic acid on platinum: Cyclic voltammetry and oscillations, Catalysis Today, https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.054

[34] Halim F.A.L. et al., Performance of direct formic acid fuel cell using transition metalnitrogen-doped carbon nanotubes ad cathode catalysts, Int. J. of Energy Research, DOI: 10.002/er.4802

[35] Rejal SZ et al. A parametric study of the direct formic acid fuel cell (DFAFC) performance and fuel crossover. Int J Hydrogen Energy 2014; 39:10267-74

[36] Matos J. et al. Durect formic acid fuel cells on Pd catalysts supported on hybrid TiO<sub>2</sub>-C materials. App1 Catal B Environ 2015; 163:167-78

[37] Moreno- A. et al., Direct formic acid microfluidic fuel cell design and performance evolution. J Power Sources 2014; 269:783-8

[38] Rice C. et al., Direct formic acid fuel cells. J Power Sources 2002; 111:83-9

[39] Zhu Y. et al., High power density direct formic acid fuel cells. J Power Sources 2004; 130:8-14

[40] Reis A. and Mert S.O., Performance assessment of a direct formic acid fuel cell system through exergy analysis, Int. J. of Hydrogen Energy 40 (2015) 12776-12783, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.131

[41] Wang C. et al. , Dynamic models and model validation for PEM fuel cells using electrical circuits. Energy Converts IEEE Trans 2005; 20:442-51

[42] Zainoodin A.M. et al., Performance of a direct formic acid fuel cell fabricated by ultrasonic spraying, Int. J. of Hydrogen Energy 43 (2018) 6413-6420, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.024

[43] Baik SM et al., Int J Hydrogen Energy 2011; 36:12583-90

[44] Bauskar AS et al., Impact of anode catalyst layer porosity on the performance of a direct formic acid fuel cell. Electrochim Acta 2012; 62:36-41

[45] Han SD et al., Performance characterization of direct formic acid fuel cell using porous carbon-supported palladium anode catalysts. Kor J Chem Eng 2011; 26:1040-6. https://doi.org/10.2478/s11814-009-0173-z

[46] Kwon Y. et al., Evaluation of direct formic acid fuel cells with catalyst layers coated by electrospray. Kor J Chem Eng 2010; 27:836-42- https://doi.org/10.1007/s11814-010-0166-y

[47] Zhu Y. et al., High power density direct formic acid fuel cells. J Power Sources 2004; 130:8-14. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.051

[48] Choi JH et al., Formic acid oxidation by carbon-supported palladium catalysts in direct formic acid fuel cell. Kor J Chem Eng 2008; 25:1026-30. https://doi.org/10.1007/s11814-008-0167-2

[49] Liu Z et al., Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells. J Power Sources 2006; 161:831-5. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.052

[50] Zhu Y et al., The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells. J Power Sources 2005; 139:15-20. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.054

[51] Chang J et al., Effect of carbon material on Pd catalyst for formic acid electrooxidation reaction. J Power Sources 2014; 266:481-7. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.043

[52]http://elettronica-plus.it/wp-content/uploads/sites/2/2009/06/20061025006\_11.pdf, visitato il 2/11/20

[53] Capon A., Parsons R., The oxidation of formic acid on noble metal electrodes II. A comparison of the behavior of pure electrodes, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 44(1973) 239-254, https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80137-5

[54] Chen Y. et al., Kinetic isotope effects in complex reaction networks: formic acid electrooxidation, ChemPhysChem. 8 (2007) 380-385, https://doi.org/10.1002/cphc.200600520

[55] Chen Y. et al., Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acidspectroelectrochemical studies in a fuel cell, Angew. Chemie Int. Ed. 45 (2006) 981-985, https://doi.org/10.1002/anie.200502172

[56] Chen Y. et al, Bridge-Bonded Formate: Active Intermediate or Spectator Species in Formic Acid Oxidation on a Pt Film Electrode? Langmuir. 22 (2006) 10399-10408, https://doi.org/10.1021/la060928q

[57] Osawa et al., The role of bridge-bonded adsorbed formate in the electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum, Angew. Chemie – Int. Ed. 50 (2011) 1159-1163, https://doi.org/10.1002/anie.201004782

[58] Neurock M. et al., A first principles comparison of the machanism and site requirements for the electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid over Pt, Faraday Discuss. 140 (2009) 363-378, https://doi.org/10.1039/B804591G

[59] Cuesta A. et al., Mechanism of the electrocatalytic oxidation of formic acid on metals, ACS Catal. 2(2012) 728-738, https://doi.org/10.1021/cs200661z

[60] Cuesta A. et al., Adsorbed Formate: the key intermediate in the oxidation of the formic acid on platinum electrodes, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 20091-20095, https://doi.org/10.1039/c1cp22498k

[61] Samjeské G. et al., Mechanistic study of electrocatalytic oxidation of formic acid at platinum in acidic solution by time-resolved surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, J.Phys.Chem. B 110 (2006) 16559-16566, https://doi.org/10.1021/jp0618911

[62] John J. et al., Mechanistic studies of formate oxidation on platinum in alkaline medium, J.Phys.Chem. C 116 (2012) 5810-5820, https://doi.org/10.1021/jp211887x

[63] Krischer K. and Varela H., Oxidation of small organic molecules: oscillations and other dynamic instabilities, in: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteier (Eds.), Handb. Fuel Cells Fundam. Tecnol. Appl. Vol. 2 Fuel Cell Electrocatal, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Chichester, 2010, pp. 1-23

[64] Koper M.T.M., Electrochim. Acta, 37, 1771 (1992)

[65] Frumkin A.N., Z. Electrochem., 59, 807 (1955)

[66] Okamoto et al., Modelling temporal kinetic oscillations for electrochemical oxidation of formic acid on Pt, Chem.Phys.Lett. 248 (1996) 289-295, https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01295-8

[67] Raspel F. et al., J.Electroanal. Chem., 286, 279 (1990)

[68] Raspel F. et al., J.Phys.Chem., 98, 7613 (1994)

[69] Markovic N.M. and Ross P.N., J.Phys.Chem., 97, 9771 (1993)

[70] Tripkovic A. et al., J.Chem.Phys., 88, 1635 (1991)

[71] Albahadily F.N., Schell M., Observation of several different temporal patterns in the oxidation of formic acid at a rotating platinum-disk electrode in acidic medium, J. Electroanal. Chem. 308 (1991) 151-173, https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85064-V
[72] Strasser P. et al., Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. II. Model calculations, J.Chem.Phys., 107 (1997) 991-1003, https://doi.org/10.1063/1.474451

[73] Mukouyama Y. et al., Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: a mathematical modeling and simulation, J.Phys.Chem. B 110 (2006) 11912-11917, https://doi.org/10.1021/jp061129j

[74] Ferre-Villaplana A. et al., Formic acid oxidation on platinum electrodes: a detailed mechanism supported by experiments and calculations on well-defined surfaces, J. Mater. Chem. A 5 (2017) 21773-21784, https://doi.org/10.1039/C7TA07116G

[75] Gao W. et al., Revealing the active intermediates in the oxidation of formic acid on Au and Pt(111), Chem.Eur.J. 20 (2014) 11005-11012, https://doi.org/10.1002/chem.201402737

[76] Cuesta A.et al., Formic acid oxidation on metal electrodes, Encycl. Interfacial Chem. Surf. Sci. Electrochem. Elsevier, 2017, pp. 620-632, https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13318-9

[77] Shiozawa Y. et al., Quantitative analysis of desorption and decomposition kinetics of formic acid on Cu(111): The importance of hydrogen bonding between adsorbed species, The Journal of Chemical Physics 143, 234707 (2015)

[78] Gao W. et al., Theoretical elucidation of the competitive electro-oxidation mechanisms of formic acid on Pt(111), J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 18377-18385, https://doi.org/10.1021/ja1083317

[79] Gao W. et al., Oxidation of formic acid on the Pt(111) surface in the gas phase, Dalton Trans. 39 (2010) 8450, https://doi.org/10.1039/c0dt00404a

[80] Okamoto H., Mechanistic studies of the potential oscillation and induction period in the oxidation of formic acid on platinum, Electrochim. Acta 37 (1992) 37-42, https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)80009-B

[81] Jiang K. et al., Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell applications, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 20360-20376, https://doi.org/10.1039/c4cp03151b

[82] Hartl F.W. and Varela H., The effect of solution pH and temperature on the oscillatory electro-oxidation of formic acid on platinum, ChemistrySelect 2 (2017) 8679-8685, https://doi.org/10.1002/s1ct.201702008

[83] Joo J. et al., Importance of acid-Base equilibrium in electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 9991-9994, https://doi.org/10.1021/ja403578s

[84] Joo J. et al., The effect of pH on the electrocatalytic oxidation of formic acid/formate on platinum: a mechanistic study by surface-enhanced infrared spectroscopy coupled with cyclic voltammetry, Electrochim. Acta 129 (2014) 127-136, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02040

- [85] Dispense prof. Banchero, Reattori Elettrochimici, 2018
- [86] Masel R.I. et al., J. Power Sources, 2004, 128, 119-124
- [87] Jung W.S. et al., J. Power Sources, 2007, 173, 53-59
- [88] Mikolajczuk A. et al., Appl. Surf. Sci., 2011, 257, 8211-8214
- [89] Solis V. et al., J. Electroanal. Chem., 1988, 255, 155-162
- [90] Uhm S. et al., J. Power Sources, 2008, 178, 34-43
- [91] Zhou W. and Lee J.Y., J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 3789-3793
- [92] Yu X. and Pickup P.G., Electrochem. Commun., 2009, 11, 2012-2014
- [93] Ren M.J. et al., Appl. Catal., B, 2011, 104, 49-53
- [94] Zhu Y.M. et al., J. Power Sources, 2005, 139, 15-20
- [95] Zhou Y. et al., Electrochim. Acta, 2010, 55, 5024-5027
- [96] https://jackfishsec.com/about-seiras/
- [98] Zhang H.X. et al., J. Power Sources, 2012, 199, 165-169
- [99] Masa J. and Schuhmann W., Nano Energy, 2016, 29, 466-475
- [100] Wei H. and Wang E., Chem Soc Rev, 2013, **42**, 6060-6093
- [101] Huang Y. et al., Chem Rev, 2019, 119, 4357-4412
- [102] Benedetti T.M. et al., J Am Chem Soc, 2018, 140, 13449-13455

[103] http://understandingbiologyandlife.blogspot.com/2011/12/enzymes-structure-function.html, visitato il 5/11/20

[104] Wordsworth J. et al., The importance of nanoscale confinement on electrocatalytic performance, Chem. Sci., 2020, DOI: 10.1039/C9SC05611D

[105] https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.accounts.9b00140, visitato il 6/11/20

[106] Watanabe M. et al., J. Electroanal. Chem., 1988, 250, 117-125

[107] https://it.wikipedia.org/wiki/Struttura\_elettronica\_a\_bande, visitato il 6/11/20

[108] Ruban A. et al., J. Mol. Catal. A: Chem., 1997, 115, 421-429

[109] Mavrikakis M. et al., Phys. Rev. Lett., 1998, 81, 2819-2822

[110] Kibler L.A. et al., Angew. Chem., Int. Ed., 2005, 44, 2080-2084

[111] Solla-Gullon J. et al., Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem., 2011, **107**, 263-297

[112] Markovic N.M. and Ross P.N., Surf. Sci. Rep., 2002, 45, 117-229

[113] Grozovski V. et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 8822-8831

[114] Chang S.C. et al., J. Phys. Chem., 1990, 94, 6013-6021

[115] Iwasita T. et al., Langmuir, 1996, 12, 4260-4265

[116] Hoshi N. et al., J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 12480-12484

[117] Hoshi N. et al., Electrochem. Commun., 2007, 9, 279-282

[118] https://passing.com.sa/chemicals/carbon-black/, visitato il 3/12/20

[119] https://phys.org/news/2016-09-team-accurately-permeability-carbon-nanotubes.html, visitato il 3/12/20

[120] Bin D. et al., Facile synthesis of PdNi nanowire networks supported on reduced graphene oxide with enhanced catalytic performance for formic acid oxidation. J Mater Chem A 2015; 3:14001-6

[121] She Y. et al., Facile preparation of PdNi/rGO and its electrocatalytic performance towards formic acid Oxidation. J Mater Chem A 2014; 2:3894-8

[122] Gao X. et al., A surfactant-free strategy for synthesizing reduced graphene oxide supported palladium nanoparticles with enhanced electrocatalytic performance towards formic acid oxidation. J Power Sources 2015; 280:491-8

[123] Kiyani R. et al., Nitrogen doped graphene supported palladium-cobalt as a promising catalyst for methanol oxidation reaction: synthesis, characterization and electrocatalytic performance. Energy 2016; 113:1162-73

[124] Jin Y. et al., Nitrogen-doped graphene supported palladium-nickel nanoparticles with enhanced catalytic performance for formic acid oxidation. Electrochim Acta 2016; 220:83-90

[125] Wood KN et al., Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications. Energy Sci 2014; 7:1212-49

[126] Marcano DC et al., Improved synthesis of graphene oxide. ACS Nano 2010; 4(8):4806-14

[127] Chowdhury S.R. and Maiyalagan T., Enhanced Electro-catalytic Activity of Nitrogendoped Reduced Graphene Oxide Supported PdCu Nanoparticles for Formic Acid Electrooxidation, Int J of Hydrogen Energy 44 (2019) 14808-14819, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.025

[128] Pierson H.O., Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications, William Andrew 1 (2012) 419. ISBN: 9786612002571

[129] Bansal R.C. and Goyal M., Activated carbon adsorption, CRC Press, 2005, pp. 1-30. ISBN: 9781420028812

[130] Deng J. et al., Biomass-derived carbon: synthesis and applications in energy storage and conversion, Green. Chem. 18 (2016) 4824-4854

[131] Rajagopalan R. and Balakrishnan A., Innovations in engineered porous materials for energy generation and storage applications, CRC Press: Boca, Raton, FL, USA, 2018, p.392

[132] Kasturi P.R. et al., Polyol assisted foraldehyde reduction of bi-metallic Pt-Pd supported agro-waste derived carbon spheres as an efficient electrocatalyst for formic acid and ethylene glycol oxidation, Journal of Colloid and Interface Science 561 (2020) 358-371, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.121

[133] Ji X.L. et al., Nat. Chem., 2010, 2, 286-293

[134] Bai Z.Y. et al., J. Power Sources, 2011, 196, 6232-6237

[135] El Sawy E.N. and Pickup P.G., Carbon monoxide and formic acid oxidation at Rh@Pt nanoparticles, Electrochimica Acta 302 (2019) 234-240, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.047

[136] Alayoglu S. et al., Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen, Nat. Mater. 7 (2008) 333-338

[137] Ochal P. et al., CO stripping as an electrochemical tool for characterization of Ru@Pt core-shell catalysts, J. Electroanal. Chem. 655 (2011) 140-146

[138] El Sawy E.N. et al., Novel electrochemical fingerprinting methods for the precise determination of Pt-shell coverage on Ru-core nanoparticles, Chem. Commun. 50 (2014) 11558-11561

[139] Islam M. Al-Akraa and Ahmad M. Mohammad, A spin-coated TiOx/Pt nanolayered anodic catalyst for the direct formic acid fuel cells, Arabian Journal of Chemistry (2019), https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.10.013

[140] Chen X. and Koper M.T.M., Mass-transport-limited oxidation of formic acid on a Pd<sub>ML</sub>Pt(100) electrode in perchloric acid, 2017, 1388-2481, http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2017.08.002

[141] Clavilier J. et al., Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 205 (1986) 267-277

[142] Choi M. et al., Bi-modified Pt supported on carbon black as electro-oxidation catalyst for 300 W formic acid fuel cell stack, Applied Catalysis B: Environmental 253 (2019) 187-195, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.059

[143] Yovanovich M. et al., PtBi/C Electrocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation in Acid and Alkaline Electrolyte, Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 4801-4811

[144] Fan H. et al., Extraordinary electrocatalytic performance for formic acid oxidation by the synergistic effect of Pt and Au on carbon black, Nano Energy, https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.018

[145] Xu H. et al., Pt/Ni(OH)2-NiOOH/Pd Multi-Walled Hollow Nanorod Arrays as Superior Electrocatalysts for Formic Acid Electrooxidation, Chem. Sci., 2015, https://doi.org/10.1039/C5SC02544C
[146] Yang Z. et al., Boron as a superior activator for Pt anode catalyst in direct alcohol fuel

cell, Journal of Power Sources 431 (2019) 125-134, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.052

[147] Lima F.H.B. and Gonzalez E.R., Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles, Appl. Catal. B Environ. 79 (2008) 341-346

[148] Huang Y. et al., Fabrication of a novel PtPbBi/C catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline medium, Electrochimica Acta 83 (2012) 1-6, http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.089

[149] Chowdhury S. R. and Maiyalagan T., Enhanced Electro-catalytic Activity of Nitrogendoped Reduced Graphene Oxide Supported PdCu Nanoparticles for Formic Acid Electrooxidation, Int. Journal of Hydrogen Energy 44 (2019) 14808-14819, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.025

[150] Shan J. et al., Highly Active and Durable Ultrasmall Pd Nanocatalyst Encapsulated in Ultrathin Silica Layers by Selective Deposition for Formic Acid Oxidation, ACS Appl. Mater. Interfaces, DOI: 10.1021/acsami.9b13451

[151] Huang L. et al., PdAg@Pd core-shell nanotubes: Superior catalytic performance towards electrochemical oxidation of formic acid and methanol, J. of Pow. Sources 398 (2018) 201-208, https://doi.org/10.1016/j.powsour.2018.07.070

[152] He N. et al., An effective Pd@Ni-B/C anode catalyst for electro-oxidation of formic acid. Int. J. of Hydrogen Energy XXX (2018) I-7, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.167

[153] Wang F. et al., Fe2P as a novel efficient catalyst promoter in Pd/C system for formic acid electro-oxidation in fuel cells reaction, J. of Power Sources 375 (2018) 37-42, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.055

[154] Zhang L. et al., PdO/Pd-CeO2 hollow spheres with fresh Pd surface enhancing formic acid oxidation, Chemical Engineering Journal 347 (2018) 193-201, https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.082

[155] Szumelda T. et al., Carbon-supported Pd<sub>100-x</sub>Au<sub>x</sub> alloy nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of formic acid: Influence of metal particles composition on activity enhancement, Appl. Cat. B: Environ. 221 (2018) 393-405, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.039

[156] Malik M. A. et al., Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update, Arabian Journal of Chemistry, Vol.5, Issue 4, October 2012, Pages 397-417, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.027

[157] Shan J. et al., Highly Active and Durable Ultrasmall Pd Nanocatalyst Encapsulated in Ultrathin Silica Layers by Selective Deposition for Formic Acid Oxidation, ACS Appl. Mater. Interfaces, DOI: 10.1021/acsami.9b13451

[158] Cheng N.C. et al., High Stability and Activity of Pt Electrocatalyst on Atomic Layer Deposited Metal Oxide/Nitrogen-Doped Graphene Hybrid Support., Int J Hydrogen Energ 2014, 39 (28), 15967-15974

[159] Chang J. et al., An effective Pd-Ni<sub>2</sub>P/C anode catalyst for direct formic acid fuel cells. Angew Chem Int Ed 2014; 53:122-6

[160] http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/, visitato il 20/12/20

[161] Liu D. et al., Nano Res 9 (2016) 1590-1599

[162]https://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre\_aree/Tecnologia\_e\_Scienze \_applicate/enciclopedia/italiano\_vol\_5/283\_302\_\_x5\_2\_Catalisi\_x\_ita.pdf, visitato il 21/12/20

[163] Bieloshapka I. et al., Thermal and chemical activation methods applied to DFAFC anodes prepared by magnetron sputtering, Int J of Hydrogen Energy 45 (2020) 14133-14144, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.116

[164] Haan J.L. et al., Performance of the direct formic acid fuel cell with electrochemically modified palladium-antimony anode catalyst, Electrochimica Acta 55 (2010) 2477-2481, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.004

[165] Cai W. et al., Formic acid electro-catalytic oxidation at high temperature in supporting electrolyte free system: Mechanism study and catalyst stability, J. of Electroanalytical Chemistry 761 (2016) 68-73, https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.12.021

[166] Chang Xie W. et al., In-situ electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy study of formic acid electrooxidation at variable temperatures by high-frequency heating technology, Electrochimica Acta 281 (2018) 323-328, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.167

[167] Bieloshapka I. et al., Thermal and chemical activation methods applied to DFAFC anodes prepared by magnetron sputtering, Int. J. of Hydrogen Energy 45 (2020) 14133-14144, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.116

[168] Aguilar-Vallejo A. et al., Electrocatalytic Evaluation of Highly Stable Pt/ZrO2 Electrocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction Synthesized Without the Assistance of Any Carbon Support, Chem. Electro Chem. 2019, 6, 2107-2118, DOI: 10.1002/celc.201900220

[169] Zeng R. et al., Methanol Oxidation Using Ternary Ordered Intermetallic Electrocatalysts: A DEMS Study, ACS Catal., DOI: 10.1021/acscatal.9b04344

[170] Luo G. et al., Improving the electrocatalytic performance of Pd for formic acid electrooxidation by introducing tournaline, Electrochimica Acta 360 (2020) 137023, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137023

[171] Xia Z. et al., Anodic Engineering towards High Performance Direct Methanol Fuel Cells with Non-precious Metal Cathode Catalyst, J. Mater. Chem. A, 2020, DOI: 10.1039/C9TA11440H

## Ringraziamenti

Ai miei genitori Emma e Giorgio, senza i quali nulla di tutto ciò sarebbe mai stato possibile. Mi hanno sempre sostenuta, spingendomi a fare sempre meglio e guidandomi nei momenti di sconforto.

Ai miei nonni Michele e Maria, pilastri della mia esistenza e guide di un valore inestimabile.

Alle mie zie Flora e Maria Rosa, figure fondamentali nella mia quotidianità; sanno sempre strapparmi un sorriso, anche nelle circostanze più avverse.

Ai miei zii Michele e Giuseppe, sempre interessati alla mia carriera scolastica e universitaria e gioiosi per i miei traguardi. In particolare, Grazie a te zio Beppe, te ne sei andato troppo presto lasciando un vuoto incolmabile, ma so che festeggeremo insieme anche questa volta.

Alle mie amiche più care Vanessa e Cristina, senza di voi probabilmente la mia vita non sarebbe così ricca e felice.

Ai miei compagni di avventura, in particolare Stefano, dico Grazie per tutto ciò che abbiamo condiviso. Non ci siamo mai scoraggiati e siamo sempre andati avanti col sorriso nonostante le difficoltà, questa credo sia la nostra miglior dote.

A Giorgia, collega, amica e persona di valore.

Ai miei numerosi cugini e cugine, Grazie per essere non solo parte della mia famiglia, ma anche e soprattutto miei amici e persone sulle quali posso sempre contare.

Al mio relatore, il prof. Alessandro H.A. Monteverde, tengo a dire un caloroso Grazie per la pazienza, la grande umanità e la disponibilità costante nonostante la pandemia in corso. Mi ha offerto molti spunti su cui sviluppare ragionamenti interessanti e mi ha trasmesso la sua passione per l'insegnamento e la ricerca scientifica.

Infine, è doveroso che io ringrazi me stessa per non aver mai ceduto allo sconforto ed essermi sempre rimboccata le maniche per superare gli ostacoli che ho incontrato nel corso del mio cammino.