



# MARE SU STRADA: BIOMASSE COME SACRO GRAAL DELLE FUEL CEL

*Negli ultimi anni, le fuel cells hanno attratto un notevole interesse commerciale per la loro elevata efficienza e il loro ridotto impatto ambientale. L'applicazione su larga scala di questi dispositivi non può essere tuttavia razionalizzata se i costosi catalizzatori a base di platino non vengono sostituiti. Per incontrare le richieste del mercato, nuovi materiali carboniosi privi di metalli nobili sono stati proposti come validi sostituti.*

Le celle a combustibile con membrana a scambio protonico (PEMFCs) sono un'alternativa promettente alle tecnologie a combustione interna nel settore degli autotrasporti; infatti lavorano a basse temperature, sono alimentate con combustibili non inquinanti e le emissioni sono nulle. Il voltaggio di una singola cella è meno di 1 V e di conseguenza per applicazioni nell'*automotive* si progetta uno *stack* di centinaia di celle in serie. Ad esempio, uno *stack* di 370 celle permette di raggiungere un *output* di potenza di 3,1 kW L<sup>-1</sup> e una potenza di 114 kW. Nonostante presentino numerosi vantaggi, l'implementazione industriale è limitata dalla cinetica della reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) nel comparto catodico, che richiede l'utilizzo di un catalizzatore, platino o sue leghe (PGM), che può raggiungere una corrente specifica di 0,5 A mg<sup>-1</sup><sub>PGM</sub> a 0,9 V. Precisamente, il contenuto totale di catalizzatore richiesto per una singola cella è di 0,16 g kW<sup>-1</sup> e, considerando l'elevato costo del catalizzatore a base di platino, il dispositivo finale richiederebbe cifre esorbitanti, non sostenibili industrialmente. Inoltre, le riserve di platino conosciute sono localizzate maggiormente in Sudafrica, ponendo un problema geopolitico, oltre al fatto che la sua disponibilità è limitata: basti considerare che nel 2017 si è raggiunta una disponibilità di 169 kg con una richiesta di 166

kg, il 42% solo per l'applicazione negli autoveicoli. Questi ritmi produttivi non possono essere garantiti per lungo tempo, quindi risulta fondamentale sviluppare nuove alternative in favore di materiali privi di metalli nobili, detti non-PGM. I primi studi sui non-PGM risalgono al 1984, in particolare venivano indagate le proprietà catalitiche di molecole macrocicliche (i.e. porfirine e ftalocianine) adsorbite su *glassy carbon* [1]. Tali sistemi hanno centri di tipo M-N<sub>4</sub> che risultano essere molto attivi verso la riduzione dell'ossigeno ad acqua, quindi potrebbero rappresentare una valida alternativa ai materiali a base di platino. Tuttavia, queste molecole sono anch'esse molto costose (178 €/100 mg). Per abbattere i costi, gli stessi macrocicli sono stati supportati su una matrice carboniosa commerciale, in modo tale da generare un'elevata densità superficiale di siti di coordinazione uniformemente dispersi. Questi catalizzatori composti sono più propriamente definiti come composti metallo-azoto-carbonio (M-N-C), tra cui gli Fe-N-C sono i sistemi più interessanti in termini di attività e stabilità [2].

Numerosi studi sperimentali sui Fe-N-C hanno evidenziato come sia fondamentale raggiungere precise caratteristiche chimico-strutturali del supporto carbonioso: elevata area superficiale, equilibrio tra micro- e meso-pori, elevato contenuto di

La dott. Giorgia Daniel è risultata vincitrice del premio di laurea della Divisione di Elettrochimica della SCI offerto da "Ametek Scientific Instruments".

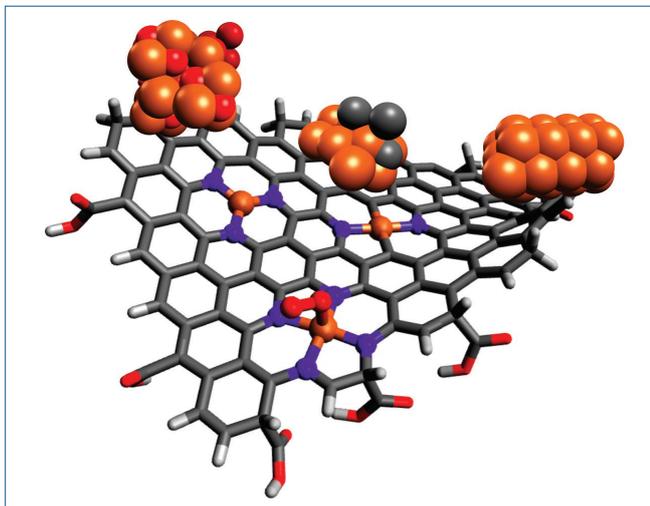


Fig. 1 - Schema delle diverse tipologie di siti attivi nei catalizzatori Fe-N-C

azoto superficiale in modo tale da favorire la formazione dei siti Fe-N<sub>x</sub>. Tutti questi parametri sono influenzati dalla procedura sintetica adottata, che dipende dal tipo di precursore carbonioso utilizzato. Dunque, la progettazione di questi materiali e l'ottimizzazione della procedura di sintesi sono fondamentali all'ottenimento di un materiale finale cataliticamente attivo. Per esempio, l'importanza della microporosità e di un'elevata dispersione dell'azoto e degli ioni metallici, è stata confermata utilizzando i MOF, che ancora oggi costituiscono uno dei migliori approcci per ottenere catalizzatori M-N-C [3, 4]. L'esperienza maturata in questo

campo, unita all'innovazione tecnico-scientifica, ha permesso di studiare in maniera più approfondita tali composti. Infatti sembra che la ORR, oltre a siti Fe-N<sub>x</sub>, sia favorita anche dalla presenza di altri centri co-catalitici, come nanoparticelle di Fe<sub>3</sub>C e Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Fe (Fig. 1) [5-7]. Negli ultimi anni si è cercato di intraprendere una strategia più eco-sostenibile, non geopoliticamente limitata, spostandosi verso l'utilizzo di biomasse come materia prima ubiquitaria e a basso costo, ottenendo prodotti ad alto valore aggiunto [8, 9]. Rispetto ai diversi approcci sintetici presenti in letteratura, si è valutato come la pirolisi da hydrogel offra sia una miscelazione omogenea a livello atomico dei diversi precursori sia la generazione di una parziale struttura porosa [10]. Inoltre al fine di incrementare l'area superficiale, la microporosità e ottenere una buona conducibilità elettrica, si può ricorrere a trattamenti d'attivazione con KOH, CO<sub>2</sub> e vapore [11-13].

### Pirolisi dell'agarosio

La biomassa utilizzata per l'elaborato di tesi qui descritto è l'agarosio, che, combinato con un composto azotato, quale 1,10-fenantrolina, e un sale metallico, FeCl<sub>2</sub>, a seguito di un processo termico di pirolisi permette di ottenere materiali carboniosi funzionalizzati. Dopo il raffreddamento di una soluzione acquosa del polissaccaride, si ottiene un hydrogel, nel quale l'aggregazione tridimensiona-

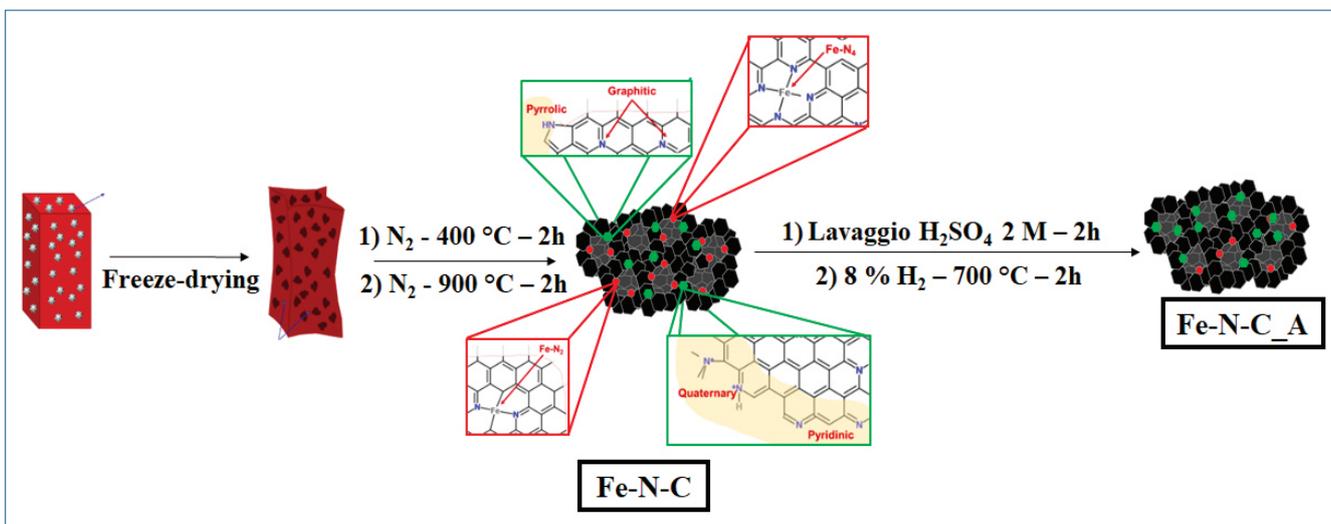


Fig. 2 - Schema della procedura sintetica adottata

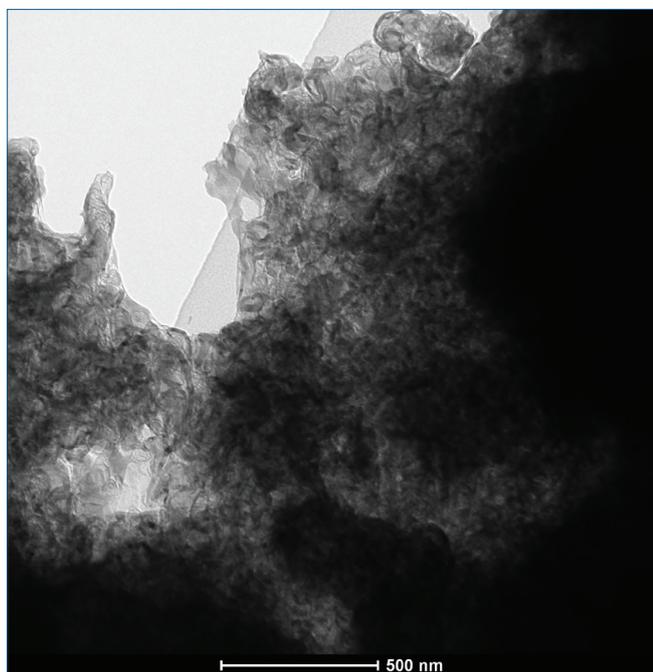


Fig. 3 - Immagine TEM della struttura carboniosa di Fe-N-C\_A

le delle catene elicoidali consente il trattenimento di molecole d'acqua all'interno degli interstizi. La successiva rimozione dell'acqua grazie ad un processo di *freeze-drying* permette di preservare la struttura porosa. Il gel secco viene poi trattato termicamente in fornace tubolare in flusso di  $N_2$ , dapprima a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e successivamente a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  per aumentare la grafitizzazione (Fe-N-C) (Fig. 2). Tra i diversi trattamenti di *post-pirolisi* testati, la combinazione tra un lavaggio acido in soluzione 2 M di  $H_2SO_4$  per 2 h e un trattamento termico in parziale atmosfera riduttiva a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (Fe-N-C\_A) permettono di migliorare notevolmente le performance catalitiche (Fig. 2) [14]. In tal modo è possibile aumentare la micro-porosità, incentivando la formazione dei siti  $Fe-N_x$  superficiali, e risulta facilitata l'eliminazione delle specie metalliche cataliticamente inattive verso la ORR. Questa attivazione è stata adottata anche per la sintesi del catalizzatore FePh-C\_A, preparato a partire da un precursore  $Fe(phen)_3Cl_2$  [15].

### Caratterizzazione delle proprietà catalitiche

I catalizzatori ottenuti sono stati sottoposti a molteplici caratterizzazioni tipo TEM (trasmissione electron microscopy) per l'analisi della struttura carboniosa e per verificare la presenza di nano-

particelle metalliche, ICP-MS per la quantificazione percentuale di ferro nel campione, XPS (X-ray photoelectric spectroscopy) per la determinazione della quantità e tipologia di ferro superficiale,  $N_2$  adsorbimento/desorbimento per la stima dell'area superficiale e del tipo di porosità presente. La caratterizzazione elettrochimica invece permette di valutare direttamente le proprietà catalitiche del materiale verso la ORR determinando parametri utili, come la corrente cinetica o il *turn over frequency* (TOF). Questo parametro permette di descrivere il fenomeno che si sta analizzando considerando solo la sua cinetica al trasferimento elettronico, trascurando eventuali effetti diffusivi. Dalle immagini TEM si nota come il trattamento d'attivazione permetta di creare una struttura carboniosa omogenea tipo "sponge" (Fig. 3), all'interno della quale sono distribuite omogeneamente particelle metalliche e strutture cave "shell". Le strutture "shell" sono generate dall'eliminazione delle particelle di ferro inattive, che agendo da template favoriscono un'elevata area superficiale fino a  $1223,8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  [15]. Per quanto concerne la composizione superficiale determinata via XPS sono state identificate le componenti N 1s dell'azoto dove una banda è stata associata all'interazione tra il ferro e l'azoto ( $N_x-Fe$  BE =  $398,9\text{ eV}$ ) (Fig. 4). Le performance catalitiche per la riduzione dell'ossigeno sono state valutate mediante voltammetria a scansione lineare su elettrodo a disco e anello rotante (RRDE) in soluzione 0,1 M di  $HClO_4$  satura di ossigeno, considerando il potenziale di mezzo-onda ( $E_{1/2}$ ) e la corrente cinetica a  $0,8\text{ V}$  ( $j_k$ ). In

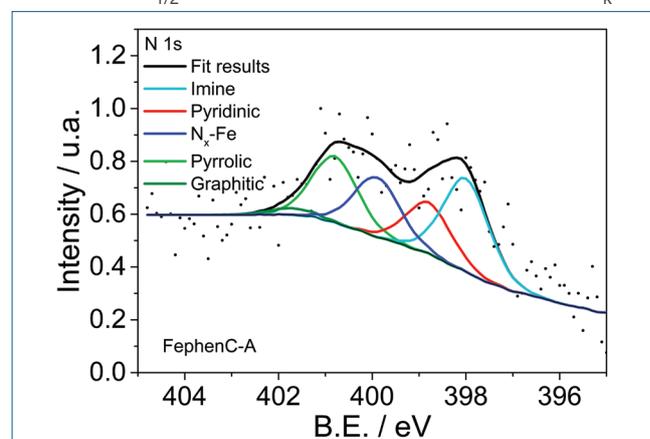


Fig. 4 - Spettro XPS ad alta risoluzione per il campione FePh-C\_A, picco N 1s e componenti



Fig. 4, Fe-N-C\_A mostra un'elevata attività catalitica in termini di  $E_{1/2}$  (0,675 V) e di corrente cinetica ( $j_k = -0,365 \text{ mA cm}^{-2}$ ), anche se persiste una certa impedenza cinetica, che è stata superata modificando la procedura di sintesi utilizzando un precursore metallico complessato con leganti chelanti azotati, come il  $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Cl}_2$  (FePh-C\_A) [15]. Infatti, con questo catalizzatore si raggiunge una densità di corrente limite stabile ( $-5,79 \text{ mA cm}^{-2}$  a 0 V) e un elevato  $E_{1/2}$  (0,689 V). Inoltre, dalle stesse misure su FePh-C\_A si è osservato come ci sia un aumento della selettività verso il meccanismo tetraelettronico che porta ad acqua, preferibile al bieletttronico che porta alla formazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  che sarebbe deleteria per la membrana protonica della PEMFC.

### Conclusioni

I risultati di questo lavoro indicano che non solo l'area superficiale, ma anche il contenuto di ferro e la configurazione di legame dell'azoto giocano un ruolo fondamentale nella catalisi per ORR. In particolare, i siti  $\text{Fe-N}_x$  non sono attivi tutti allo stesso modo. La presenza di siti  $\text{Fe}_3\text{C}$  modifica la densità elettronica nell'intorno dei siti di coordinazione  $\text{Fe-N}_x$ , aumentandone l'attività e promuovendo un processo tetraelettronico. In questo lavoro si è inoltre visto come l'utilizzo del complesso  $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Cl}_2$  all'interno di un gel di agarosio permetta di ottenere un catalizzatore molto promettente in termini di morfologia, struttura e attività, con un  $\Delta E_{1/2}$  pari a soli 168 mV rispetto ad un catalizzatore commerciale Pt/C (Tanaka TEC10V50E) (Fig. 5).

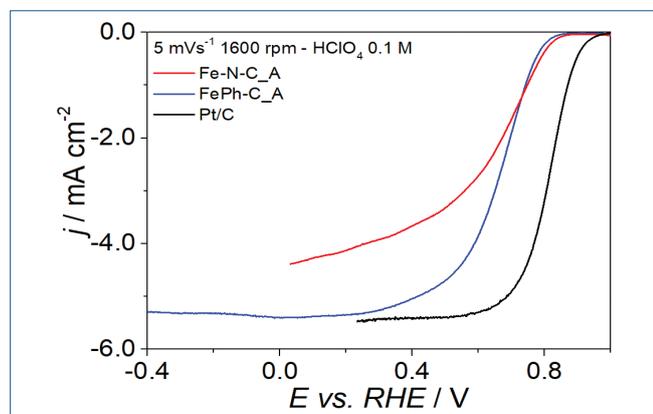


Fig. 5 - Caratterizzazione elettrochimica in soluzione 0,1 M  $\text{HClO}_4$  satura di  $\text{O}_2$  dei campioni con un loading di  $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ , (LSV con RRDE a  $\dot{v} = 5 \text{ mV s}^{-1}$  e  $\omega = 1600 \text{ rpm}$ )

### BIBLIOGRAFIA

- [1] J.H. Zagal, P. Maritza *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **181**, 295.
- [2] R. Othman, A.L. Dicks, Z. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 357.
- [3] A. Aijaz, J. Masa *et al.*, *Chem. - A Eur. J.*, 2017, **23**, 12125.
- [4] F. Afsahi, S. Kaliaguine, *J. Mater. Chem. A.*, 2014, **2**, 12270.
- [5] K. Artyushkova, A. Serov *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, 2015, **119**, 25917.
- [6] U. Tylus, Q. Jia *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, 2014, **118**, 8999.
- [7] F.J. Pérez-Alonso, C. Domínguez *et al.*, *J. Power Sources.*, 2016, **327**, 204.
- [8] I.L. Alonso-lemus, F.J. Rodriguez-Varela, M.Z. Figueroa-torres, *Int. J. Hydrogen Energy.*, 2016, **41**, 23409.
- [9] S. Gao, X. Li *et al.*, *Nano Energy.*, 2017, **33**, 334.
- [10] B. You, F. Kang *et al.*, *Carbon N. Y.*, 2016, **103**, 9.
- [11] H. Marsh, B. Rand, *Carbon N. Y.*, 1971, **9**, 63.
- [12] G. Tobias, L. Shao *et al.*, *Phys. Chem. B.*, 2006, **110**, 22318.
- [13] J. Wang, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 23710.
- [14] J. Herranz, F. Jaouen *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, 2011, **115**, 16087.
- [15] G. Daniel, E. Foltran *et al.*, *J. Power Sources.*, 2018, **402**, 434.

### Sea on Road:

#### Raw Material as a Holy Grail for PEMFC

Fuel cells are regarded as a renewable energy technology and have been widely studied in recent years for their high energy density and zero emissions. However, the large-scale practical application cannot be realized if the expensive platinum-based electrocatalysts cannot be replaced. To meet the economic requirements, inexpensive carbon materials free from noble metals have been proved to represent a valid alternative.