



Maida Aysla Costa de Oliveira,  
Alessandra D'Epifanio, Barbara Mecheri  
Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche  
Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"  
oliveira.maida@uniroma2.it

## ELETTROCATALIZZATORI NANOSTRUTTURATI PER LA CONVERSIONE DI ENERGIA

**Questo studio riporta lo sviluppo di catalizzatori non contenenti metalli del gruppo del platino (platinum group metal-free, PGM-free) per applicazioni in celle a combustibile microbiche (Microbial Fuel Cells, MFC). In particolare, è stata messa a punto una semplice e, al contempo, efficiente strategia basata sull'uso di catalizzatori a basso costo contenenti nanostrutture di carbonio. Così sono state preparate tre famiglie di catalizzatori PGM-free per accelerare la reazione di riduzione dell'ossigeno (oxygen reduction reaction, ORR) a pH neutro: M-N-C (metallo di transizione-azoto-carbonio), ossidi dei metalli di transizione e carboni attivati privi di metallo.**

### Elettrocatalizzatori PGM-free per sistemi di conversione e accumulo di energia

La carenza di combustibili fossili e il riscaldamento globale impongono l'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili e la transizione verso un'economia circolare. Grazie al loro duplice ruolo di recuperare energia elettrica dai rifiuti e purificare i rifiuti dai contaminanti organici, le MFC (*Microbial Fuel Cells*) forniscono una risposta rivoluzionaria alle sfide globali ambientali. Tuttavia ci sono ancora alcune problematiche aperte che limitano la diffusione sul mercato delle MFC, tra cui l'elevato costo e la scarsa durabilità dei materiali elettrodi utilizzati al catodo che sono basati su metalli nobili, come il platino. Per risolvere questi problemi, la comunità scientifica sta indirizzando i suoi sforzi verso l'aumento dell'efficienza di questa tecnologia

tramite l'abbattimento dei costi dei materiali [1]. La Fig. 1 mostra schematicamente i componenti di una MFC e il suo principio di funzionamento. Nella MFC, gli elettroni prodotti dall'ossidazione della materia organica da parte di batteri esoelettrogeni all'anodo vengono trasferiti attraverso il circuito esterno al catodo. Al catodo, gli elettrodi vengono ricombinati con i protoni e con l'ossigeno che ne proviene formando acqua [1-3]. D'altra parte, però, la lenta cinetica della ORR limita le prestazioni del catodo, soprattutto nelle condizioni operative MFC che implicano un pH neutro e temperature ambiente, e richiede l'utilizzo di un catalizzatore costoso come il Pt, che provoca un incremento dei costi del dispositivo e ne limita la sostenibilità energetica.

Sostituire il catalizzatore catodico con materiali PGM-free può essere considerato un approccio efficiente per abbattere i costi e aumentare l'efficienza delle MFC. In questo lavoro, abbiamo messo a punto una sintesi semplice ed efficiente di catalizzatori privi di metallo o a base di metalli di transizione supportati su nanostrutture di carbonio e, in particolare, abbiamo preparato elettrocatalizzatori M-N-C (metallo di transizione-azoto-carbonio),

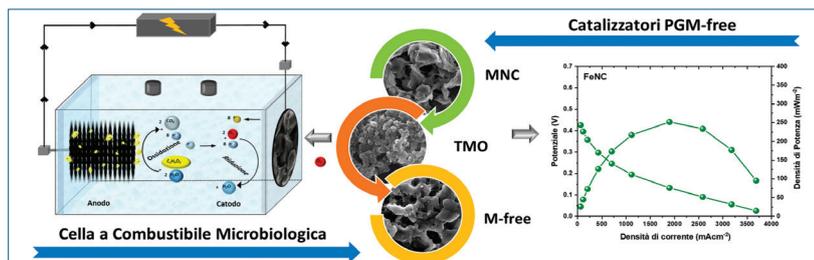
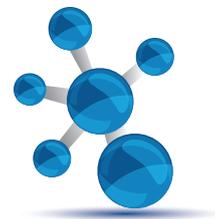


Fig. 1 - MFC a camera singola assemblata con catalizzatori PGM-free (sinistra) e curva di polarizzazione e potenza MFC con un catalizzatore FeNC (destra)

Maida Aysla Costa de Oliveira è risultata vincitrice del Premio di Dottorato "Fondazione Oronzio e Niccolò De Nora" 2020 della Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana.



ossidi dei metalli di transizione e carboni attivati privi di metallo. Tale strategia di sintesi si è basata sulla combinazione di vari processi, tra cui esfoliazione elettrochimica di grafite in soluzioni contenenti precursori, impregnazione da soluzione, pirolisi in flusso di gas sia inerti che reattivi, sintesi a stato solido. Per quanto riguarda la fonte di metallo, sono stati usati sali inorganici di ferro e manganese. Per quanto riguarda, invece, il supporto, abbiamo esplorato l'uso di diverse nanostrutture di carbonio, come nanotubi di carbonio, *carbon black* e ossido di grafene, viste le loro proprietà intrinseche di elevata area superficiale, conduttività elettronica e ampia disponibilità [4-6]. Tra questi supporti carboniosi, l'ossido di grafene si è dimostrato ottimo per macrocicli metallici di tipo  $FeN_4$ , in quanto la forte interazione supporto-catalizzatore ha permesso di ottenere un'elevata densità di siti attivi catalitici per la ORR. I materiali ottenuti sono stati caratterizzati con tecniche spettroscopiche (spettroscopia FTIR, Raman, XPS), tecniche di microscopia (AFM e SEM) e tecniche elettrochimiche (CV, LSV-RRDE, EIS) per mettere in luce la relazione tra struttura e attività elettrocatalitica. In base alle prestazioni, i migliori elettrocatalizzatori sono stati assemblati al catodo di MFC e la Tab. 1 riassume le prestazioni elettrochimiche di MFC assemblate con i vari tipi di catalizzatori preparati. Le prestazioni delle MFC sono state valutate utilizzando come mezzo di alimentazione (combustibile) una soluzione a pH neutro di tampone fosfato 50 mM contenente acetato di sodio alla concentrazione di  $1 \text{ gL}^{-1}$ . È stata registrata la differenza di potenziale ai capi della cella e, una volta che il potenziale registrato assumeva valori uguali o inferiori a 40 mV, la soluzione è stata sostituita costituendo un ciclo completo.

Questo lavoro ha, dunque, dimostrato che è possibile sintetizzare catalizzatori PGM-free con metodi

	Campione	Prestazione MFC		Rif.
M-N-C	Fe-N-C	206 $\text{mWm}^{-2}$	0,8 $\text{Am}^{-2}$	[2]
	Fe-N-GO	295 $\text{mWm}^{-2}$	1,2 $\text{Am}^{-2}$	[5]
	Fe-N-GO_py	280 $\text{mWm}^{-2}$	1,2 $\text{Am}^{-2}$	[4]
TMO	MnOx-N-C	467 $\text{mWm}^{-2}$	1,5 $\text{Am}^{-2}$	[6]
M-Free	Biochar	271 $\text{mWm}^{-2}$	1,3 $\text{Am}^{-2}$	[3]
Control	Pt/C10%	230 $\text{mWm}^{-2}$	1,0 $\text{Am}^{-2}$	[4]

Tab. 1 - Prestazioni elettrochimiche in termini di massima densità di potenza elettrica o corrente elettrica erogata da celle MFC assemblate con catodi a base dei catalizzatori preparati

semplici e scalabili; i catalizzatori preparati hanno mostrato buona attività elettrocatalitica nei confronti della ORR a pH neutro e buona stabilità nelle condizioni operative MFC. Una volta assemblati ai catodi di MFC alimentati con soluzioni acquose di acetato di sodio, questi materiali hanno permesso l'erogazione di potenza elettrica pari o addirittura superiore rispetto ai valori ottenuti con MFC assemblate con catodi a base di platino, il catalizzatore stato dell'arte per questa tecnologia. Questo è dovuto al fatto che l'efficienza e la stabilità dei siti attivi per la ORR possono essere opportunamente modulate ottimizzando la struttura e la morfologia del catalizzatore e un ruolo fondamentale è svolto dai gruppi funzionali contenenti azoto nella matrice carboniosa.

Le prestazioni elettrochimiche in cella MFC dimostrano, così, che i catalizzatori PGM-free sintetizzati in questo lavoro costituiscono degli ottimi candidati per sostituire il platino al catodo di MFC, permettendo di abbattere i costi della tecnologia e favorendone la diffusione.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M.A.C. Oliveira, A. Epifanio *et al.*, *Catalysts*, 2020, **10**, 1.
- [2] M.A.C. Oliveira, B. Mecheri *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2020, **334**, 1.
- [3] T.P. Sciarria, M.A.C. Oliveira *et al.*, *J. Power Sources*, 2020, **462**, 1.
- [4] B. Mecheri, V.A.C. Ficca *et al.*, *S. Appl. Catal. B.*, 2018, **237**, 699.
- [5] M.A.C. Oliveira, B. Mecheri *et al.*, *J. Power Sources*, 2017, **356**, 381.
- [6] F.S. Farahani, B. Mecheri *et al.*, *Power Sources*, 2017, **390**, 45.

## Nanostructured Electrocataysts for Energy Conversion

In this study, platinum group/metal-free (PGM-free) catalysts have been developed for application in microbial fuel cells. We set out efficient and facile process of synthesis that imply low cost and catalytic efficiency of the different nanostructured carbon-based materials. Thus, we focus on three type PGM-free catalysts: metal nitrogen carbon, transition metal oxide and activated carbon metal-free, to boost oxygen reduction in neutral media environment.