

**Alma Mater Studiorum  
Università degli studi di Bologna**

---

**FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE**

Corso di **Laurea Magistrale** in Chimica Industriale

Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica

**Elaborato Finale**

**ONE-STEP ELETTROSINTESI: UN METODO  
ALTERNATIVO PER SINTETIZZARE  
NANOPARTICELLE DI Pt**

**Candidato:**

**SILVIA CINO**

**Relatore:**

**Prof.ssa Barbara Ballarin**

**Sessione Terza**

---

**Anno Accademico 2009-2010**



# INDICE

<b>1.Introduzione</b>	pag.1
1.1) Celle a combustibile	pag.2
1.2) Hydrogen Fuel Cells	pag.4
1.3) Methanol Fuel Cells	pag.4
1.4) Ossidazione di CO	pag.5
1.5) Metodi di sintesi di PtNPs	pag.6
1.6) Proprietà delle PtNPs	pag.11
1.7) Bibliografia	pag.15
<b>2.Scopo</b>	pag 18
<b>3.Parte sperimentale</b>	pag.20
3.1) Reagenti	pag.20
3.2) Strumentazione	pag.20
3.3) Elettrodeposizione di nanoparticelle di Pt	pag.21
3.4) Caratterizzazione delle PtNPs	pag.22
3.5) Elettrocatalisi del metanolo in ambiente acido	pag.23
<b>4.Risultati e Discussione</b>	pag.24
4.1) Caratterizzazione SEM	pag.24
4.2) Caratterizzazione CV	pag.27
4.3) Elettrocatalisi del metanolo in ambiente acido	pag.30
4.4) Calcolo efficienza catalitica e rette di calibrazione	pag.34
4.5) Effetto della variazione della % di stabilizzante aggiunto nelle soluzioni di elettrodeposizione	pag.37
4.6) Bibliografia	pag.41
<b>5.Conclusioni</b>	pag.42



## 1. Introduzione

La maggiore richiesta energetica di questi anni, associata alla diminuzione delle riserve di combustibile fossile e ai problemi di inquinamento ambientale hanno spinto il settore scientifico verso la ricerca di nuovi dispositivi che presentino elevata efficienza e quantità di emissioni ridotta. Tra questi, le celle a combustibile (fuel cells) alimentate con idrogeno o molecole organiche come etanolo, acido formico e metanolo, possiedono delle caratteristiche adatte a tali richieste [1-3].

Per la loro elevata stabilità ed attività catalitica, i catalizzatori a base di Pt sono risultati di vitale importanza per le fuel cells [4-6]. Essendo tuttavia un metallo molto costoso, e scarsamente disponibile, si è focalizzata la ricerca su come diminuirne i costi di produzione, eventualmente riducendone le quantità impiegate, mantenendone inalterata o spesso migliorandone la reattività [7-8]. Una valida alternativa è risultata essere l'impiego del Pt sotto forma di nanoparticelle (PtNPS) depositate su una ampia area superficiale oppure accoppiandolo con altri metalli (es. Au, Pd, Co) in forma di catalizzatori nanoparticellati binari e ternari.

Questo nuovo approccio ha portato alla necessità di studiare le caratteristiche delle PtNPs ed ha messo in luce, inoltre, l'importanza e l'influenza delle dimensioni e della forma delle nanoparticelle nei confronti della catalisi. Da qui la ricerca di nuovi metodi per la sintesi e deposizione di PtNPs su diverse superfici e la necessità di tecniche di caratterizzazione adatte.

In questo lavoro di tesi si è cercato di investigare un metodo di deposizione di tipo elettrochimico che permetta di ottenere in un solo passaggio la sintesi di PtNPs direttamente su delle superfici elettrodiche ed eventualmente consenta di controllarne le dimensioni attraverso la scelta opportuna delle condizioni di elettrodeposizione.

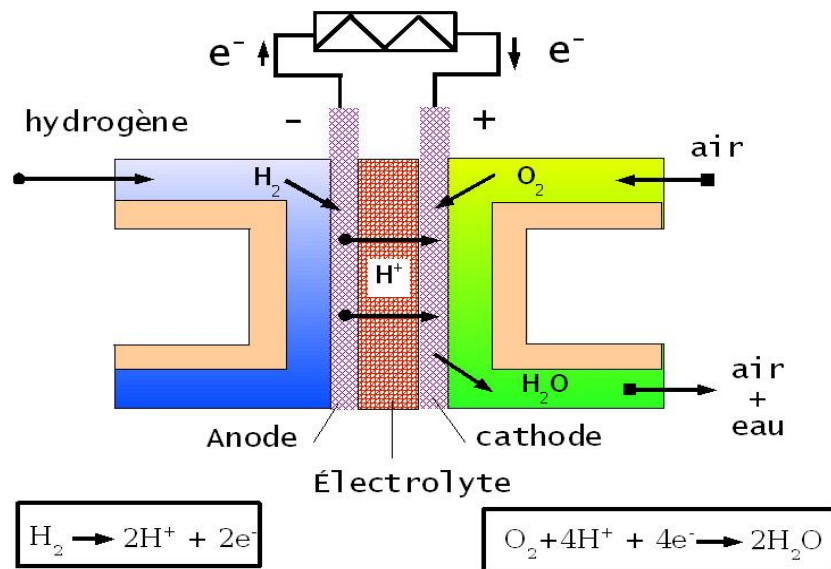
## 1.1 Celle a combustibile

Negli ultimi dieci anni le celle a combustibile hanno destato un interesse sempre maggiore nella comunità scientifica e nel mondo dell'industria. Tale interesse è legato ad una serie di vantaggi che queste tecnologie possono offrire; i più rilevanti sono di tipo ambientale ed economico.

Le celle a combustibile sono convertitori energetici di tipo elettrochimico in grado di trasformare l'energia chimica di un combustibile, tipicamente idrogeno, direttamente in energia elettrica, senza che avvenga combustione. Questi apparecchi sono molto simili alle comuni batterie, assai più note in quanto utilizzate da anni per diverse applicazioni. Diversamente dalle batterie che convertono l'energia chimica dei materiali costituenti gli elettrodi stessi, le celle a combustibile vengono continuamente alimentate, per cui la vita (life time) di una cella è teoricamente infinita, cioè questa potrebbe continuare a funzionare fintantoché vengono forniti i combustibili agli elettrodi. In realtà il "life time" dipende da diversi fattori legati all'usura dei materiali ed alla tecnologia utilizzata.

La cella si presenta normalmente come una struttura piatta a tre strati, costituita da un anodo, un catodo e un elettrolita nella parte centrale (Figura 1). L'anodo viene alimentato con un combustibile (solitamente idrogeno), mentre il catodo con un ossidante (ossigeno o aria). L'elettrolita invece, assume il compito di favorire il passaggio degli ioni ed evitare il mescolamento tra i gas dei comparti anodico e catodico. Come combustibile possono essere usati oltre all'idrogeno anche degli idrocarburi o alcoli come ad esempio metano, metanolo o etanolo. In questo caso però all'interno della cella avviene una reazione, detta di reforming, che serve a convertire il combustibile in idrogeno. Le singole celle (caratterizzate da tensioni comprese tra 0.5 e 1.0 V, secondo la tecnologia adottata e il carico elettrico ad essa collegato) vengono sovrapposte una all'altra, collegandole in serie in modo da ricavare una tensione complessiva del valore desiderato.

L'impilamento delle celle che così si ottiene, forma il cosiddetto stack o "pila" [1].



**Fig.1 Schema di una cella a combustibile**

Attualmente sono disponibili vari tipi di celle che si differenziano secondo numerosi criteri, ad esempio: la temperatura di funzionamento, il tipo di combustibile o il tipo di elettrolita utilizzato. Solitamente si utilizza quest'ultimo criterio per distinguere le diverse tipologie. Secondo questa classificazione si possono identificare le seguenti celle [9-12].:

- alcaline (AFC);
- ad acido fosforico (PAFC);
- a ossidi solidi (SOFC);
- carbonati fusi (MFCCF);
- a elettrolita polimerico (PEMFC).

## 1.2 Hydrogen Fuel Cells

L'uso dell'idrogeno come combustibile ha numerosi vantaggi. Esso può essere prodotto dall'elettrolisi dell'acqua o dal reforming di metano, metanolo o altri combustibili liquidi, ed essere quindi consumato con l'ossigeno nelle fuel cells con membrane a scambio protonico (PEMFCs), per dare acqua come prodotto. Il Pt è il catalizzatore più attivo verso la reazione di ossidazione dell'idrogeno, che ha luogo all'anodo delle PEMFCs, tuttavia per rendere queste ultime competitive con le tecnologie convenzionali occorre ridurre i costi di produzione. Un modo per farlo è quello di diminuire le quantità di Pt impiegato come catalizzatore e questo si può ottenere attraverso due differenti strategie:

- fabbricazione di nanomateriali a base di Pt binari e ternari;
- dispersione dei nanomateriali a base di Pt su substrati di elevata area superficiale.

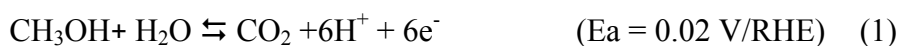
I differenti nanomateriali binari del Pt (ad es. PtRu, PtCo, PtMo, PtSn e PtW) sono stati fabbricati con lo scopo di aumentare l'attività elettrocatalitica dell'anodo verso la reazione di ossidazione dell'idrogeno in presenza di CO [13-18].

Un confronto delle attività elettrocatalitiche dei quattro sistemi ha permesso di evidenziare che tutti hanno migliori prestazioni rispetto a quelle ottenute con Pt bulk, inoltre i sistemi binari e ternari mostrano una maggiore tolleranza all'avvelenamento da CO [16].

## 1.3 Methanol Fuel Cells

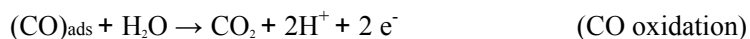
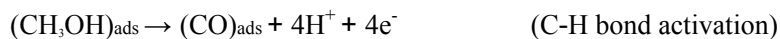
Il metanolo offre numerosi vantaggi rispetto all'idrogeno, come la facilità di immagazzinamento e trasporto e la possibilità di essere ossidato a temperatura ambiente.

L'ossidazione del metanolo (MOR) avviene all'anodo di una direct methanol fuel cells (DMFC) [19] secondo la reazione (1) :





che in realtà avviene seguendo il seguente meccanismo:



Tuttavia il metanolo presenta una scarsa reattività elettrochimica in soluzioni acide necessitando perciò della presenza di un catalizzatore.

Il Pt è il candidato più promettente a tale scopo, poiché presenta la più alta attività verso l'adsorbimento dissociativo del metanolo [20-22]. In ogni caso, oltre ad avere un alto costo, le superfici del Pt bulk possono essere avvelenate rapidamente dal CO, un sottoprodotto ottenuto durante l'ossidazione del metanolo. Entrambi questi problemi hanno motivato i ricercatori a trovare dei sistemi catalitici alternativi come la ricerca di materiali di supporto con elevata area superficiale su cui disperdere i catalizzatori nanostrutturati e/o lo sviluppo di nanomateriali a base di Pt con elevata attività elettrocatalitica.

Peng et al [23] hanno riportato, in letteratura, il confronto dell'attività elettrocatalitica verso l'ossidazione del metanolo di sistemi a base di PtNPs rispetto a quella ottenuta su Pt bulk. L'adsorbimento ed il desorbimento di idrogeno sono stati usati per determinare l'area della superficie elettroattiva ed hanno rivelato che l'elettrodo a base di PtNPs presenta un'area superficiale attiva 20 volte più elevata di quella dell'elettrodo di Pt bulk.

#### **1.4 Ossidazione di CO**

La reazione di ossidazione del CO è molto studiata con le PtNPs per la sua applicazione nelle fuel cells.

Il CO è un intermedio/prodotto dell'ossidazione di metanolo, etanolo ed acido formico. La formazione del CO ha un ruolo importante nell'applicazione delle fuel cells, poiché quest'ultimo può essere

fortemente adsorbito sulla superficie dell'elettrodo di platino, occupandone i siti catalitici e rallentando così la cinetica delle reazioni.

Quindi il progetto di un catalizzatore con un'elevata attività verso l'ossidazione del CO risulta particolarmente importante per le applicazioni delle fuel cells.

Il CO può essere rimosso dai siti catalitici dell'elettrodo a base di Pt in uno step ossidativo che coinvolge le specie OH formatesi attraverso l'attivazione dell' acqua. Sul Pt bulk, tale reazione richiede un potenziale elevato che non è favorevole per le applicazioni delle fuel cells. Per migliorare le prestazioni degli elettrodi di Pt nei confronti dell'ossidazione del CO sono state fatte molte ricerche, focalizzate sulla ottimizzazione delle dimensioni e geometria delle nanoparticelle o sulla preparazione di catalizzatori nanoparticellati binari o ternari.

### **1.5 Metodi di sintesi di PtNPs**

Per la preparazione di PtNPs in letteratura sono riportati diversi metodi di sintesi che possono essere riassunti come [24] :

- metodi Hydrothermal e Solvothermal ;
- metodo Sol-Gel
- metodi fisici;
- electroless deposition;
- deposizione elettrochimica.

Inoltre, in base ai parametri operativi con cui viene condotta la sintesi, si possono ottenere nanostrutture differenti in termini di grandezza e forma che andranno a influenzare le proprietà catalitiche, e quindi anche le eventuali applicazioni, dei nanomateriali ottenuti.

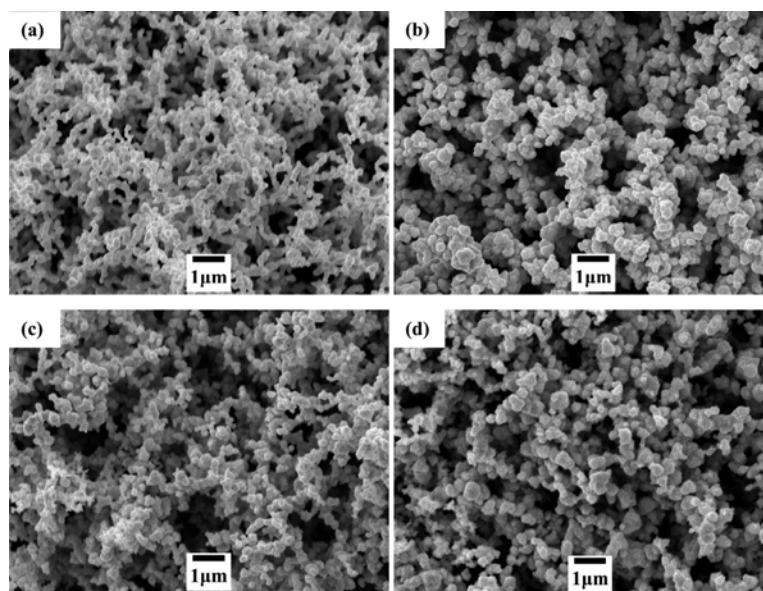
#### ***Metodi Hydrothermal e Solvothermal***

In entrambi i casi la reazione di sintesi è condotta in sistemi chiusi costituiti da autoclavi in Teflon racchiuse in contenitori di acciaio [24].

Il metodo Hydrothermal consiste di una reazione eterogenea condotta in solvente acquoso, a partire da  $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ , in condizioni di temperatura e pressione elevate. Nel metodo Solvothermal l'unica differenza sta nell'impiego di un solvente non acquoso e nel precursore che in questo caso è platino acetilacetato ( $Pt(acac)_2$ ).

Si tratta di metodi di sintesi semplici e riproducibili, che permettono di fabbricare un'elevata varietà di materiali nanostrutturati a base di Pt (anche binari e ternari), su differenti supporti (titanio, silice o nano tubi di carbonio), modulando la composizione e la morfologia dei materiali sintetizzati variando i precursori utilizzati, il tipo di riducente e le condizioni operative. Inoltre la strumentazione impiegata è molto semplice e i tempi di realizzazione sono ridotti (ad es. un giorno) (Figura 2).

La sintesi in autoclave impone però di lavorare in condizioni di temperatura e pressione elevate e non permette di poter osservare la crescita del nanomateriale.



**Fig. 2** Immagini SEM di diversi nanomateriali PtM (50:50) sintetizzati usando formaldeide come agente riducente: (a) PtPb; (b) PtIr; (c) PtPd; and (d) PtRu [25].

### ***Metodo Sol-Gel***

Metodo impiegato per fabbricare nanostrutture in modo efficace ed economico. Particolarmente utilizzato per la sintesi di nanoparticelle di Pt con dimensioni uniformi.

Si basa sull'uso di precursori idrolizzabili, che inducono reazioni di idrolisi e policondensazione per produrre differenti prodotti.

Il precursore maggiormente impiegato è  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ , in alternativa ad esso è frequente l'utilizzo di reagenti organometallici.

Le nanoparticelle possono essere fabbricate su vari materiali di supporto, come silicati, alluminio, titanio e carbone.

In funzione dei precursori impiegati, delle condizioni di reazione e della temperatura di riscaldamento, si possono ottenere nanoparticelle di differenti dimensioni.

E' una tecnica promettente per lo sviluppo di catalizzatori a base di Pt, altamente efficienti, per le fuel cells ed altre applicazioni.

### ***Metodi fisici***

Sono metodi di sintesi piuttosto vari; nei processi coinvolti i precursori non subiscono cambiamenti chimici. Ne fanno parte varie tecniche, come sputtering, ion o electron beam deposition, laser ablation e differenti tipi di irradiazione [24].

La dispersione delle nanoparticelle varia in funzione dei parametri di deposizione. Le condizioni di lavoro, la concentrazione dei reagenti e la presenza o meno di agenti stabilizzanti, permette di controllare composizione, morfologia e proprietà del prodotto finale.

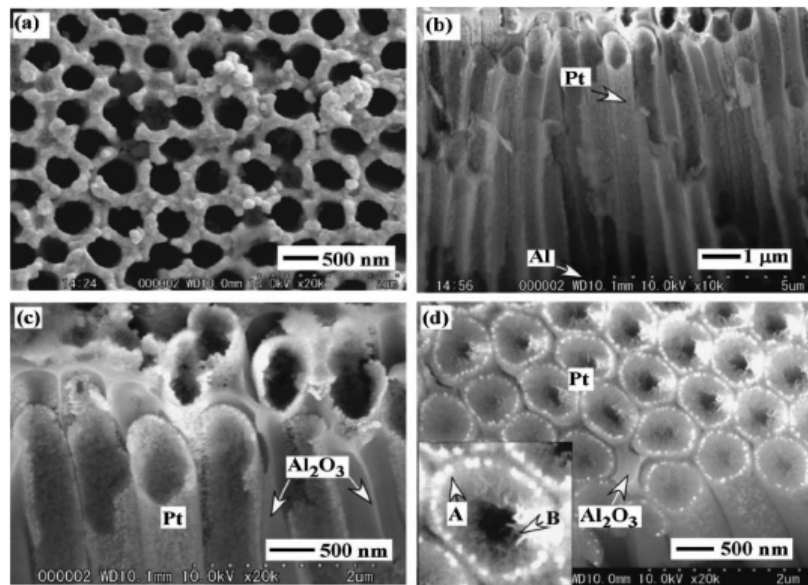
### ***Electroless deposition***

Metodo che interessa la riduzione del Pt e di altri catalizzatori a partire da una soluzione di un sale metallico su una superficie elettroica.

Il processo si differenzia da quello ***Hydrothermal e Solvothermal*** poiché ha luogo in sistemi aperti in una soluzione acida, basica o neutra, in presenza di un agente riducente [24].

E' una tecnica a basso costo che permette di fabbricare differenti materiali a base di Pt, con un buon controllo della loro composizione e morfologia (Figura 3).

Il comportamento elettrocatalitico dei nanomateriali può essere controllato variando la concentrazione dei reagenti, dei precursori, le condizioni di lavoro, oppure tramite l'impiego di agenti stabilizzanti.



**Fig. 3** Immagine SEM di nanotubi di Pt in film di allumina porosa dopo deposizione a tempi diversi: (a-c) 3 min e (d) 7 min. Le immagini mostrano diverse angolazioni: (a) top view, (b, c) sezione verticale, e (d) sezione trasversale [26].

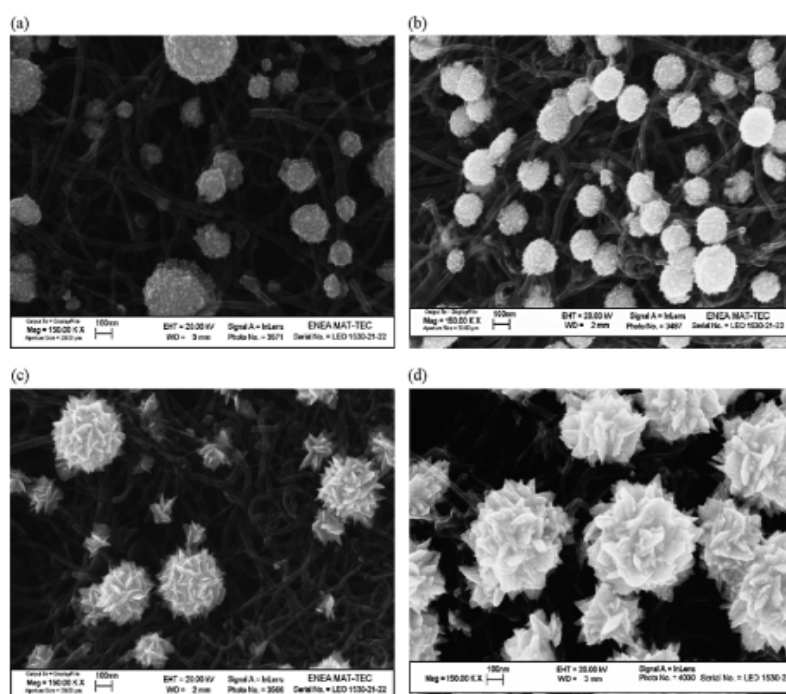
### *Deposizione elettrochimica*

L'elettrodeposizione è un metodo pratico, veloce e poco costoso per generare un'ampia varietà di nanomateriali a base di Pt: film sottili, nanoparticelle sferiche, nanowire o nanorods [24]. Si basa sull'utilizzo di un sistema elettrochimico costituito da una cella a tre elettrodi, con un elettrolita che funge da mezzo di conduzione e/o da fonte di Pt.

La deposizione può essere condotta controllando o il potenziale applicato all'elettrodo o la densità di corrente nella cella elettrochimica.

Le tecniche più impiegate sono la voltammetria ciclica, la cronoamperometria, la cronopotenziometria.

Di recente, l'elettrosintesi è stata applicata come tecnica alternativa per avere contemporaneamente la sintesi e la diretta deposizione (*one-step*) delle nanoparticelle sulla superficie elettroattiva di interesse, generalmente Au, Pt, Glassy Carbon (GC) o vetri rivestiti con film di ossido di stagno drogato Indio (ITO) [27]. Oltre ad essere un metodo piuttosto semplice e veloce, permette, variando opportunamente alcuni parametri sperimentali quali il potenziale applicato, il tempo di deposizione, la concentrazione dei reagenti presenti nella soluzione di deposizione e il pH della stessa soluzione, di controllare sia la grandezza che la distribuzione delle nanoparticelle (Figura 4).



**Fig. 4** Immagini SEM di PtNPs depositate su nanotubi di carbonio (CNTs) utilizzando diverse densità di corrente: (a) 120, (b) 180, (c) 240, e (d) 360  $\text{mA cm}^{-2}$ . [28].

Numerosi approcci sono stati impiegati allo scopo di regolare il fenomeno di nucleazione e di crescita per poter controllare in modo riproducibile la grandezza delle nanoparticelle in fase di deposizione, tra questi l'impiego di stabilizzanti quali polimeri, leganti o tensioattivi. I più utilizzati sono il polivinilpirrolidone (PVP), il KI, il

citrato o la cisteina, la polivinililina (PVA) o il poliossietilene ottilfenil etere noto come Triton-X100 [29-31].

## **1.6 Proprietà delle PtNPs e dei nanomateriali a base di Pt**

Le nanoparticelle di platino presentano ottime proprietà magnetiche, ottiche e catalitiche, differenti da quelle del platino allo stato bulk.

### ***Proprietà Magnetiche***

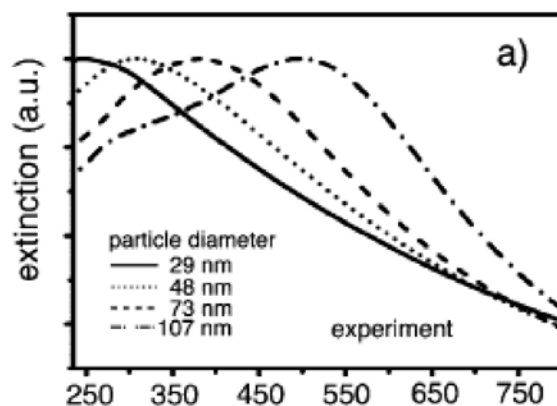
Il Pt è un metallo di transizione col guscio 5D parzialmente occupato. Allo stato di bulk esso non presenta alcuna evidenza di proprietà magnetiche superficiali ed inoltre la banda 5D è troppo ampia per indurre una polarizzazione di spin. Le proprietà magnetiche di un materiale metallico possono essere migliorate attraverso la formazione di strutture a strati con altri metalli. Infatti, mentre il Pt bulk risulta essere paramagnetico, nanomateriali a base di platino presentano proprietà ferromagnetiche e supermagnetiche, che possono essere potenziate in seguito all'aggiunta di elementi ferromagnetici come il Fe o il Co. Inoltre, modificando morfologia e composizione dei nanomateriali, attraverso condizioni di sintesi opportune, si possono ulteriormente regolare le proprietà magnetiche.

### ***Proprietà Ottiche***

I materiali nanostrutturati dei metalli nobili mostrano proprietà ottiche differenti dai metalli corrispondenti allo stato di bulk. Questo comportamento è dovuto alla “surface plasmon resonance” (SPR) [32]: quando la lunghezza d'onda della luce è molto più elevata della dimensione delle nanoparticelle ( $\lambda \gg \Phi$  particelle), gli elettroni liberi nelle bande di conduzione oscillano collettivamente, fenomeno conosciuto come “surface plasmon oscillation”. L'SPR è osservabile quando la densità di elettroni oscilla in risonanza con la frequenza della luce.

Un cambiamento di forma e dimensioni delle nanoparticelle, provoca una variazione della geometria di superficie, di conseguenza uno

spostamento della densità del campo elettrico superficiale con successiva variazione della posizione dell' SPR; è per questo motivo che si osservano variazioni di colore in funzione delle dimensioni del medesimo nanomateriale considerato (Figura 5).



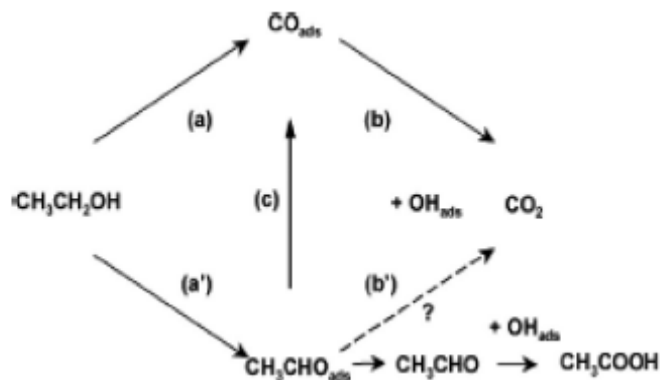
**Fig. 5** Variazione di  $\lambda$  in funzione delle dimensioni (diametro) PtNPs in soluzione acquosa [24].

### ***Proprietà Catalitiche***

Lo sviluppo di nuovi nanomateriali a base di Pt ha destato notevole interesse soprattutto per le loro eccellenti proprietà catalitiche ed elettrocatalitiche. Il Pt presenta, ad esempio, elevata stabilità ed attività elettrocatalitica nei confronti delle reazioni che avvengono nelle fuel cells, basate sull'ossidazione elettrochimica dell'idrogeno o di piccole molecole organiche. In particolare le reazioni coinvolte sono le seguenti:

- *reazione di ossidazione dell'idrogeno (HOR);*
- *reazione di ossidazione del metanolo (MOR);*
- *reazione di ossidazione dell'etanolo (EOR) (Figura 6);*





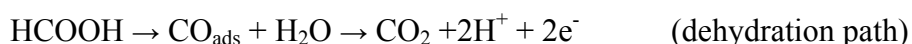
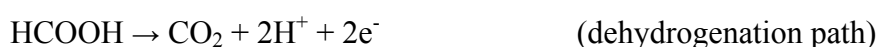
**Fig. 6** Meccanismo di ossidazione dell'etanolo [33].

L'etanolo rappresenta una attraente alternativa al metanolo nelle direct alcohol fuel cells, per la sua elevata densità energetica e minore tossicità rispetto a quest'ultimo ed inoltre per la sua facilità di produzione dalla fermentazione di materie prime contenenti zuccheri. Lo schema di reazione relativo all'ossidazione dell'etanolo in soluzione acida è più complesso rispetto all'ossidazione del metanolo, in quanto l'ossidazione completa dell'etanolo a  $\text{CO}_2$  richiede il trasferimento di 12 elettroni rispetto ai 6 elettroni coinvolti nel caso del metanolo.

L'etanolo può essere adsorbito sulla superficie del platino tramite legami  $-\text{C}$  o  $-\text{O}$ ; i prodotti principali ottenuti dalla sua ossidazione sono acetaldeide ed acido acetico, per ossidazione diretta del gruppo alcolico [34].

Il processo di elettro-ossidazione soffre dei medesimi inconvenienti riscontrati nell'ossidazione del metanolo, dovuti ad una riduzione delle prestazioni del catalizzatore in seguito all'adsorbimento del  $\text{CO}$ . Per risolvere tale problema, anche in questo caso sono stati preparati e studiati differenti catalizzatori nanoparticellati binari o ternari.

- *ossidazione dell'acido formico* [24]:

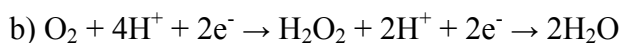
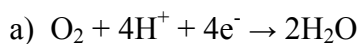


Le direct formic acid fuel cells (DFAFC) offrono numerosi vantaggi rispetto alle PEMFCs alimentate con idrogeno ed alle DMFCs; ciò è dovuto principalmente al fatto che l'acido formico è liquido a temperatura ambiente e quindi meno pericoloso da immagazzinare e trasportare [35].

L'elettro-ossidazione dell'acido formico su Pt involve due meccanismi, uno di deidrogenazione ed uno di disidratazione (dehydrogenation path e dehydration path); il primo è preferibile al secondo poiché si ha completa ossidazione dell'acido formico a CO<sub>2</sub> attraverso la formazione di differenti intermedi adsorbiti sulla superficie in questione. Il secondo porta invece, alla produzione di CO, che richiede un potenziale più elevato per essere ossidato a CO<sub>2</sub>.

- *riduzione dell'ossigeno [24];*

La reazione di ossidazione dell'ossigeno (ORR) al catodo di Pt, in soluzione acquosa, può avvenire attraverso uno dei due meccanismi riportati (a,b).



La riduzione diretta (a) è preferibile rispetto al meccanismo in due step (b), per la maggiore produzione di energia associata e poiché evita la generazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il quale risulta essere corrosivo nei confronti della membrana elettrolitica [36]; inoltre la formazione di intermedi, come O<sub>ads</sub>, OH<sub>ads</sub> e O<sub>2</sub>H<sub>ads</sub>, sulla superficie dell'elettrodo impedisce l'adsorbimento dell'ossigeno nei siti attivi, riducendo le prestazioni del catalizzatore.

L'uso delle nanoparticelle di Pt o di sistemi misti nanoparticellati (es sistemi binari o ternari) a base di Pt permette di inibire l'adsorbimento degli intermedi di reazione a bassi potenziali (+0.8 V) e comporta un

miglioramento per la cinetica della reazione in questione [37].

## 1.7 Bibliografia

- [1] Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, *Journal of Materials Chemistry* 19, 46 (2009).
- [2] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, P.J Wilkinson. *Power Sources* 155, 95 (2006).
- [3] N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G Sun, *Journal of Physical Chemistry C* 112, 19801 (2008).
- [4] N.R. Shiju, V.V. Guliants, *Applied Catalysis A* 356, 1 (2009).
- [5] (a) M. Subhramannia, V.K. Pillai, *Journal of Materials Chemistry* 18, 5858 (2008); (b) S. Liao, K.Holmes, H. Tsapraillis, V.I. Birss, *Journal of the American chemical Society* 128, 3504 (2006).
- [6] M.A. Rigsby, W.P. Zhou, A. Lewera, H.T. Duong, P.S. Bagus, W. Jaegermann, R. Hunger, A. Wieckowski, , *Journal of Physical Chemistry C* 112, 15595 (2008).
- [7] M.Z. Peng, H.Yang, *Nano Today* 4, 143 (2009).
- [8] (a) A. Manthiram, A.V. Murugan, A.Sarkar, T. Muraliganth, *energy Environmental Science* 1, 621 (2008); (b) E. Antolini, *Applied Catalysis B* 94, 324 (2007).
- [9] <http://www.miniwatt.it/mwtecnologie/Fuelcells.pdf>
- [10] J. Zhang, "PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers fundamentals and applications", Jiujun Zhang editor (2002) pp 358-360.
- [11] <http://www.h2eu.it/mcfc.htm>
- [12] <http://www.h2eu.it/pem.htm>
- [13] S. Stolbov, M.A. Ortigoza, R.Adzic, T.S. Rahman, *Journal of Chemical Physics* 130, 124714 (2009).
- [14] H. Uchida, K. Izumi, K. Aoki, M. Watanabe, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11, 1771 (2009).

- [15] R.R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, M. Shao, J.X. Wang, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, J.A. Valerio, F. Uribe, *Topics in Catalysis* 46, 249 (2007).
- [16] M. Gotz, H. Wendt, *Electrochimica Acta* 43, 3637 (1998).
- [17] M. Mazurek, N. Benker, C. Roth, H. Fuess, *Fuel Cells* 3-4, 208 (2006)
- [18] G.A. Camara, E.A.Ticianelli, S. Mukerjee, S.J. Lee, J. McBreen, *Journal of the Electrochemical Society* 149, A748 (2002).
- [19] Antolini, E.; Lopes, T.; Gonzalez, E. R. *J. Alloys Compd.* 461, 253 (2008).
- [20] Bockris, J.O'M. and Srinivasan, S., *Fuel Cells – Their Electrochemistry*, McGraw Hill, New York, 1969.
- [21] Bockris, J.O'M., Conway, B. E., Yeager, E., and White, R. R., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, 3, Electrochemical Energy Conversion and Storage, Plenum Press, New York, 1981.
- [22] McNicol, B. D., *Catalysis*, 2, 243, 1978.
- [23] X. Peng, K. Koczur, S. Nigro, A. Chen, *Chemical Communications* 2872 (2004).
- [24] A. Chen, P. Holt-Hindle, *Chemical Reviews* 110, 3767–3804 (2010) e letteratura riportata
- [25] J. Wang, P. Holt-Hindle, D. MacDonald, D.F. Thomas, A. Chen, *Electrochimica. Acta* 53, 6944 (2008) Copyright 2008 Elsevier.
- [26] Chu, S. Z.; Kawamura, H.; Mori, M. *Journal of the Electrochemical Society* 155 (5), D414 (2008) Copyright 2008 Electrochemical Society.
- [27] L. Rodrigues-Sanchez, M. C. Blanco, M.A. Lopez-Quintela, *Journal of Physical Chemistry B* 104, 9683 (2000).
- [28] C. Paoletti, A.Cemmia, L. Giorgi, R. Giorgi, L. Pilloni, E. Serrab, M. Pasquali, *Journal of Power Sources* 183, 84 (2008) Copyright 2008 Elsevier.
- [29] A. Pal *Journal of Nanoparticle Research* 6, 27 (2004).
- [30] J. M. Petroski, Z. L. Wang, T. C. Green, M. A. El-Sayed *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 3316 (1998).

- [31] B. Ballarin, M. Gazzano, Domenica Tonelli, *Electrochimica Acta*, 55, 6789 (2010)
- [32] S. Eustis, PhD thesis, 2006.
- [33] J.M. Leger, S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn, C. Lamy, *Electrochimica Acta* 50, 5118 (2005) Copyright 2005 Elsevier.
- [34] C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Countanceau, J.M. Leger, *Electrochimica Acta*, 49, 3901 (2004).
- [35] X. Yu, P.G. Pickup, *Journal of Power Sources*, 182, 124 (2008).
- [36] T. Zhang, A.B. Anderson, *Electrochimica Acta*, 53, 982 (2007).
- [37] V.S. Murthi, R.C. Urian, S. Mukerjee, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 11011 (2004).

## 2. Scopo

La principale sfida di questi ultimi anni è stata la possibilità di ottimizzare la preparazione di catalizzatori a base di Pt spostando l'attenzione verso sistemi nanoparticellati caratterizzati da elevata attività catalitica e buona stabilità.

Durante questo lavoro di tesi si è affrontato lo studio relativo alla preparazione di elettrodi modificati con PtNPs ottenute per elettrodeposizione, un metodo semplice ed efficace per poterne controllare i parametri di deposizione e crescita e per ottenere direttamente le nanoparticelle sulla superficie dell'elettrodo. Come materiale elettroattivo si è utilizzato un foglio di grafite, denominato (Pure Graphite Sheet = PGS). Tale superficie elettrodica, meno costosa e più conduttiva rispetto all'ITO, si presenta sotto forma di fogli flessibili resistenti ad alte temperature e ad ambienti corrosivi (Figura 7) e quindi risulta conveniente qualora si pensi ad un suo utilizzo su scala industriale, soprattutto per la preparazione di anodi o catodi per applicazioni in fuel cells.



**Fig. 7** Pure Graphite Sheet

Lo scopo di questo lavoro è stato investigare le condizioni migliori per depositare PtNPs su PGS. In particolare è stato studiato come la variazione di alcuni parametri sperimentali quali: i) il tempo di elettrodeposizione e ii) la presenza di stabilizzanti tipo: KI, acido

dodecil benzene sulfonico (DBSA), poli vinil pirrolidone (PVP) o poliossietilene ottilfenil etere (Triton-X100) e iii) la concentrazione degli stessi stabilizzanti, potessero influire sulle dimensioni ed eventualmente sulla morfologia delle PtNPs.

L'elettrosintesi è stata effettuata per via cronoamperometria. I film di PtNPs sono stati caratterizzati utilizzando tecniche di superficie quali microscopia a scansione elettronica (SEM) e Voltammetria Ciclica (CV).

Al fine di valutare le capacità elettrocatalitiche delle diverse PtNPs ottenute si è studiata la reazione di ossidazione del metanolo in ambiente acido.

### **3. Parte Sperimentale**

#### **3.1 Reagenti**

I reagenti utilizzati:  $K_2PtCl_4$  98%, KI 99,7%, Triton-X100, DBSA, PVP,  $H_2SO_4$ , sono forniti dalla Aldrich ( $K_2PtCl_4$ , DBSA), dalla Merk (PVP), dalla Carlo Erba (KI) e dalla Lancaster (Triton-X100) e sono stati impiegati senza ulteriori purificazioni.

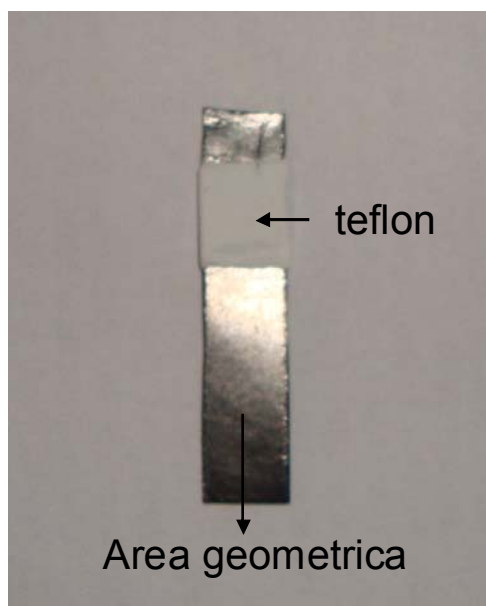
#### **3.2 Strumentazione**

Tutte le prove sono state effettuate usando una cella a tre elettrodi. Come elettrodo di riferimento si è utilizzato uno SCE (elettrodo a calomelano saturo), come elettrodo ausiliario un filo di platino, mentre come elettrodo di lavoro un foglio di grafite PGS ottenuto dalla Cixi Weillite sealing material Co.,Ltd, China. L'elettrodo di lavoro è stato preparato ritagliando dal foglio un rettangolo di area  $3.5 \text{ cm}^2$  e delimitando, in seguito, con del nastro di teflon un'area elettroattiva esposta, per tutti gli elettrodi, pari a  $1.26 \text{ cm}^2$  (vedi Figura 8).

Per tutte le misure elettrochimiche è stato utilizzato un potenziostato (AUTOLAB, Ecochemie, the Netherland), interfacciato ad un personal computer.

La morfologia e le caratteristiche chimiche della superficie del film di nanoparticelle elettrodepositate sono state esaminate tramite un microscopio a scansione elettronica (SEM) EVO 50 (RENISHAW) equipaggiato con un sistema di microanalisi a raggi X INCA Energy 350-EDX. Le immagini al SEM sono state elaborate con il programma ImageJ.



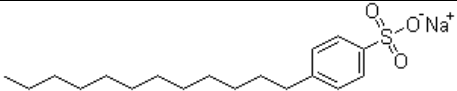
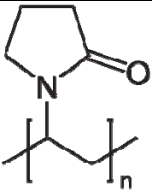
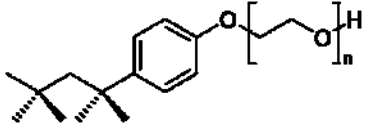


**Fig. 8** Immagine di un elettrodo PGS utilizzato.

### 3.3 Elettrodeposizione di nanoparticelle di Pt

Allo scopo di determinare le condizioni migliori di deposizione e crescita delle PtNPs sono stati presi in considerazione diversi tipi di stabilizzanti: polimerici (es PVP), tensioattivi non ionici e anionici (es. Triton-X100 e DBSA) (vedi Schema 1) e KI. Le PtNPS così ottenute sono state confrontate con analoghe nanoparticelle elettrodepositare in assenza di stabilizzanti. Inoltre sono stati variati alcuni parametri, come i tempi di elettrodeposizione e la concentrazione di stabilizzanti usata (es. 10% o 50% w/w rispetto al precursore di Pt:  $K_2PtCl_4$ ).

**Schema 1**

DBSA	PVP	Triton-X100
		

Si sono preparate inizialmente 5 differenti soluzioni, contenenti:

- a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$   $1 \times 10^{-3}$  M;
- b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$   $1 \times 10^{-3}$  M + 10% w/w di KI;
- c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$   $1 \times 10^{-3}$  M + 10% w/w di DBSA;
- d)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$   $1 \times 10^{-3}$  M + 10% w/w di PVP;
- e)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$   $1 \times 10^{-3}$  M + 10% w/w di Triton-X100;

e successivamente altre soluzioni (b', c', d' ed e') in cui gli additivi vengono aggiunti al 50% w/w, mantenendo invariate le altre condizioni.

L'elettrodeposizione delle PtNps è stata effettuata in tutti i casi per via cronoamperometrica, mantenendo un potenziale costante a -0,155 V (rispetto allo SCE) per due tempi di elettrodeposizione differenti, rispettivamente di 10 s e di 50 s.

Per ciascuna delle soluzioni analizzate e per ciascun tempo di deposizione sono stati preparati tre elettrodi nelle stesse condizioni sperimentali; i dati riportati rappresentano la media dei risultati ottenuti con essi.

### **3.4 Caratterizzazione delle PtNPs**

La caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi preparati è stata effettuata tramite voltammetria ciclica in 20 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M, investigando un intervallo di potenziale tra - 0,35 V e + 1,25 V (rispetto allo SCE), con una velocità di scansione pari a 50 mV/s per un totale di 3 scansioni. Prima di iniziare le prove si è fatto gorgogliare azoto nella cella di lavoro.

E' stata inoltre registrata, nelle medesime condizioni di lavoro, la CV del solo elettrodo PGS come sistema di confronto.

### **3.5 Elettrocatalisi del metanolo in ambiente acido**

L'elettrocatalisi del metanolo è stata investigata tramite voltammetria ciclica, in una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M deossigenata tramite gorgogliamento di  $\text{N}_2$ , nell'intervallo di potenziale da + 0,05 V a + 1,25 V (rispetto allo SCE), con una velocità di scansione pari a 50 mV/s per un totale di 5 scansioni.

Sono state effettuate separatamente 4 aggiunte di MeOH, da 406  $\mu\text{L}$  ciascuna e sono state registrati i relativi CV, confrontandoli con quelli ottenuti prima delle aggiunte.

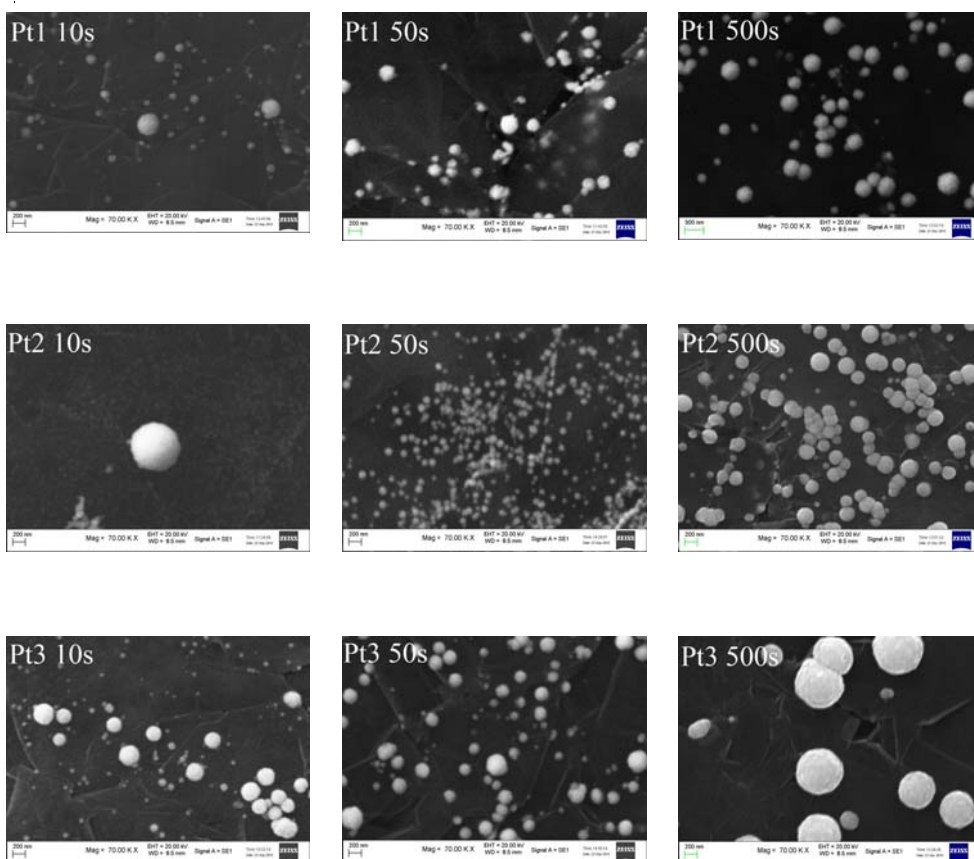
## 4. Risultati e discussione

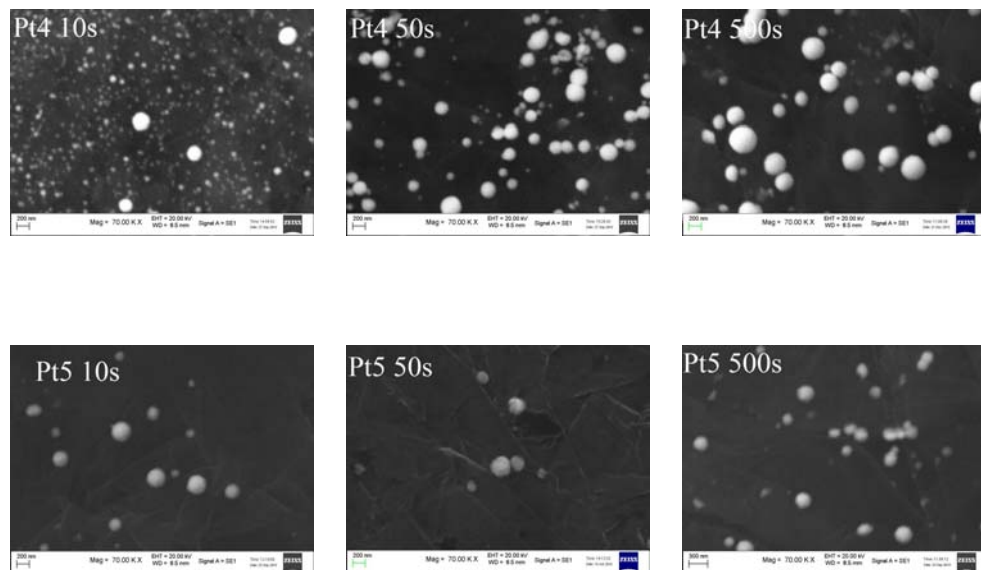
### 4.1 Caratterizzazione SEM

In Figura 9 sono riportate le immagini SEM relative agli elettrodi ottenuti in assenza o in presenza del 10% w/w di stabilizzanti, che per semplicità saranno così definiti:

- Pt1 = PtNPs ottenute senza stabilizzanti;
- Pt2 = PtNPs ottenute con PVP;
- Pt3 = PtNPs ottenute con DBSA;
- Pt4 = PtNPs ottenute con Triton-X100;
- Pt5 = PtNPs ottenute con KI.

e con diversi tempi di elettrodeposizione: 10 sec, 50 sec e 500 s.





**Fig. 9** Immagini SEM delle PtNPs su PGS ottenute tramite elettrosintesi in assenza (Pt1) o in presenza (Pt2-Pt5) di stabilizzanti e a diversi tempi di deposizione: 10, 50 e 500s.

Osservando le immagini si nota che in tutti i casi le PtNPs presentano una forma sferica con diametro medio ( $d_m$ , calcolato come media matematica delle particelle conteggiate su tre diverse immagini SEM) relativo ai 10 s di elettrodeposizione compreso tra i 50 e i 147 nm, campioni Pt2 e Pt3 rispettivamente, che aumenta all'aumentare del tempo di deposizione sino ad un massimo di 342 nm (campione Pt3) (vedi Tabella 1). Per quanto riguarda il Surface Coverage, calcolato attraverso il programma di elaborazione di immagine, i dati riportati in Tabella 2 mostrano un aumento del rivestimento con PtNPs in presenza di stabilizzanti quali il PVP, il DBSA in funzione del tempo di elettrodeposizione.

Anche la quantità di PtNPs elettrodepositate risulta dipendente dal tempo, soprattutto quando la sintesi è condotta in assenza di stabilizzante o in presenza di DBSA, come viene anche confermato dai dati espressi in % peso o % atomica, ottenuti con EDX analizzando una area dell'immagine SEM costante per tutti i diversi campioni (es.  $52 \mu\text{m}^2$ , vedi Tabella 3).

**Tabella 1** Intervallo di diametro e diametro medio relativo alle PtNPs dei diversi campioni.

CAMPIONE	INTERVALLO DIAMETRO (nm)		
	t= 10s	t=50 s	t=500s
Pt1	40-180 (dm=80)	40-180 (dm=80)	45-320 (dm=171)
Pt2	40- 60 (dm=50)	60- 200 (dm=130)	60-280 (dm=166)
Pt3	60- 260 (dm=147)	60- 320 (dm=178)	100- 500 (dm=342)
Pt4	60- 260 (dm=137)	60- 300 (dm=155)	40- 300 (dm=147)
Pt5	100- 160 (dm=130)	85- 260 (dm=163)	90- 280 (dm=170)

dm = diametro medio calcolato come media matematica delle particelle conteggiate su tre diverse immagini SEM

**Tabella 2** Surface Coverage % calcolato dalle immagini SEM

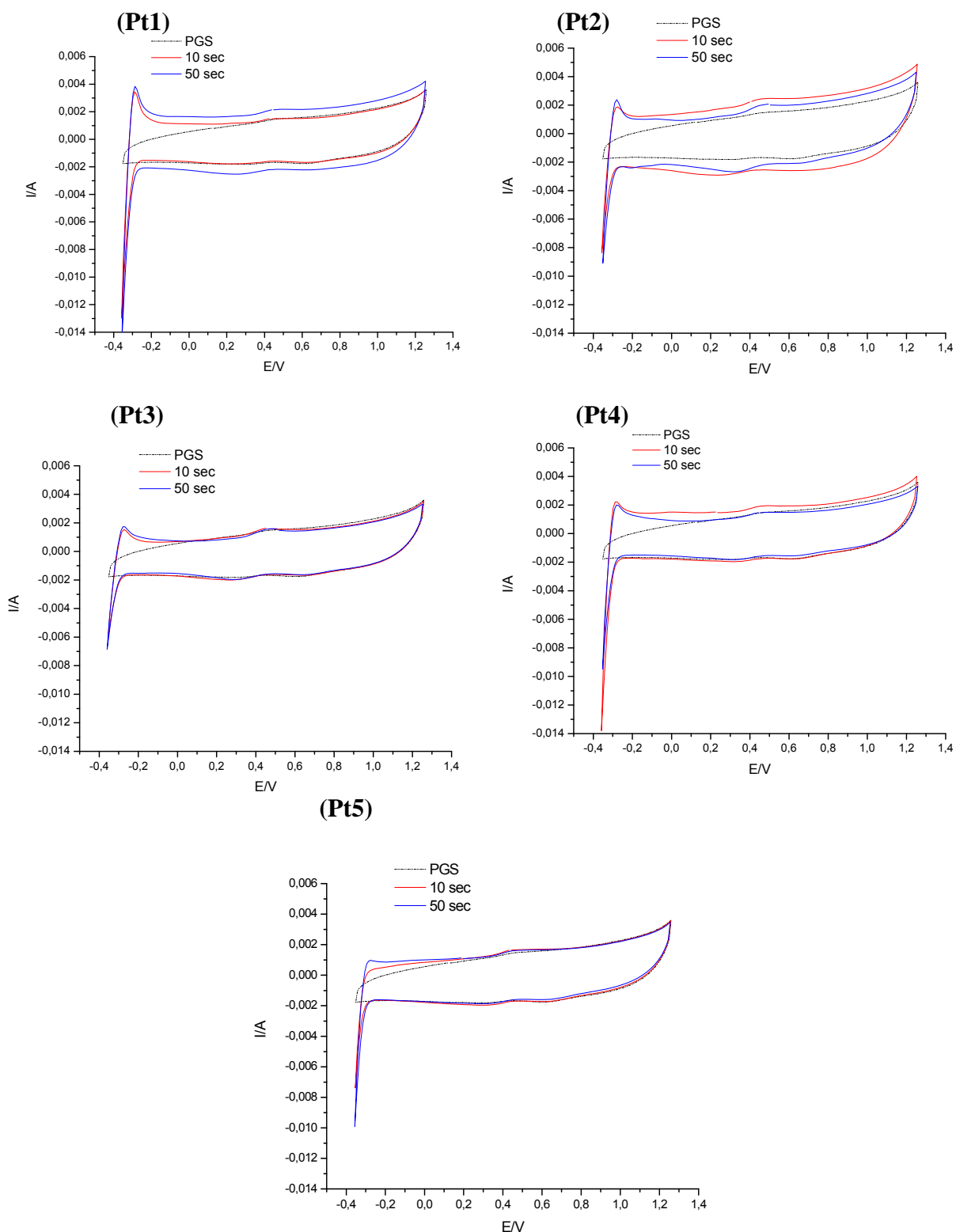
CAMPIONE	Surface Coverage %		
	t= 10 s	t= 50 s	t= 500 s
Pt1	5.2	9.9	7.7
Pt2	7.6	17.7	20.0
Pt3	8.0	10.2	10.7
Pt4	19.3	11.5	12.7
Pt5	2.8	1.4	7.20

**Tabella 3** Dati EDX relativi alle immagini SEM dei diversi campioni

CAMPIONE	% peso			% atomica		
	t= 10s	t=50 s	t=500s	t= 10s	t=50 s	t=500s
Pt1	0.0263	0.0454	0.1137	0.0018	0.0028	0.0075
Pt2	0.0158	0.0551	0.0419	0.0010	0.0036	0.0008
Pt3	0.0347	0.0442	0.0923	0.0022	0.0030	0.0059
Pt4	0.0188	0.0753	0.0793	0.0014	0.0048	0.0052
Pt5 (KI)	0.0300	0.0180	0.0170	0.0010	0.0003	0.0003

#### **4.2 Caratterizzazione CV**

Con l'obiettivo di analizzare solamente le nanoparticelle a dimensione ridotta, la caratterizzazione elettrochimica è stata condotta tramite CV sui campioni depositati per un tempo di 10 e 50 s. In Figura 10 vengono riportate le corrispondenti curve voltammetriche e, per confronto, il voltammogramma ottenuto su PGS non modificato.



**Fig. 10** Voltammetrie cicliche dei diversi campioni sintetizzati a 10 s (curva rossa) e 50 s (curva blu) ottenute in una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M, ad una velocità di scansione di 50 mV/s; voltammogramma di confronto su PGS (curva nera).



Anche se poco evidente, in tutti i casi si può osservare la “regione dell’ossigeno” a potenziali positivi, una zona centrale in cui si riscontrano solo delle deboli correnti (double-layer region), ed infine, a potenziali negativi (ca. – 0.40 V), la “regione dell’idrogeno” relativo all’adsorbimento e desorbimento dell’idrogeno [1]. Integrando opportunamente la curva voltammetrica fra il potenziale dove la corrente devia dalla zona double layer e la zona dell’evoluzione dell’idrogeno si può risalire all’area superficiale attiva dell’elettrodo (EAS) tramite la relazione che esiste fra l’idrogeno adsorbito/desorbito e i siti liberi sull’elettrodo [1]. Si può determinare la  $Q_H$  (carica associata alla formazione del monostrato) e da essa la EAS dell’elettrodo ed il Fattore di Rugosità ( $\rho$ ) della superficie di quest’ultimo [2-4] secondo le equazioni:

$$EAS = Q_H / Q_H^0$$

$$\rho = EAS/EG$$

dove EG è l’area geometrica dell’elettrodo in questione e  $Q_H^0 = 210 \mu C/m^2$

Nelle tabelle 4 e 5 sono riportati i valori delle EAS e rugosità espresse come medie dei valori ottenuti per i tre elettrodi elettrodepositati nelle stesse condizioni sperimentali, con le rispettive deviazioni standard.

**Tabella 4** Valori di Aree Superficiali attive (EAS)

CAMPIONE	EAS ( $10^{-2} \text{ cm}^2$ )	
	t = 10 s	t = 50 s
Pt1	7.64 ±2.23	8.90±1.14
Pt2	5.52±1.80	4.52±0.75
Pt3	4.68±1.84	5.58±1.78
Pt4	5.19±0.66	5.48±0.69
Pt5	2.35±0.27	3.03±1.41

**Tabella 5** Valori di Fattori di rugosità ( $\rho$ )

CAMPIONE	$\rho$ ( $\cdot 10^{-2}$ )	
	t = 10 s	t = 50 s
Pt1	6.07 $\pm$ 1.77	7.06 $\pm$ 0.91
Pt2	4.38 $\pm$ 1.43	3.58 $\pm$ 0.60
Pt3	3.72 $\pm$ 1.46	4.43 $\pm$ 1.41
Pt4	4.12 $\pm$ 0.52	4.35 $\pm$ 0.39
Pt5	1.87 $\pm$ 0.22	2.40 $\pm$ 0.11

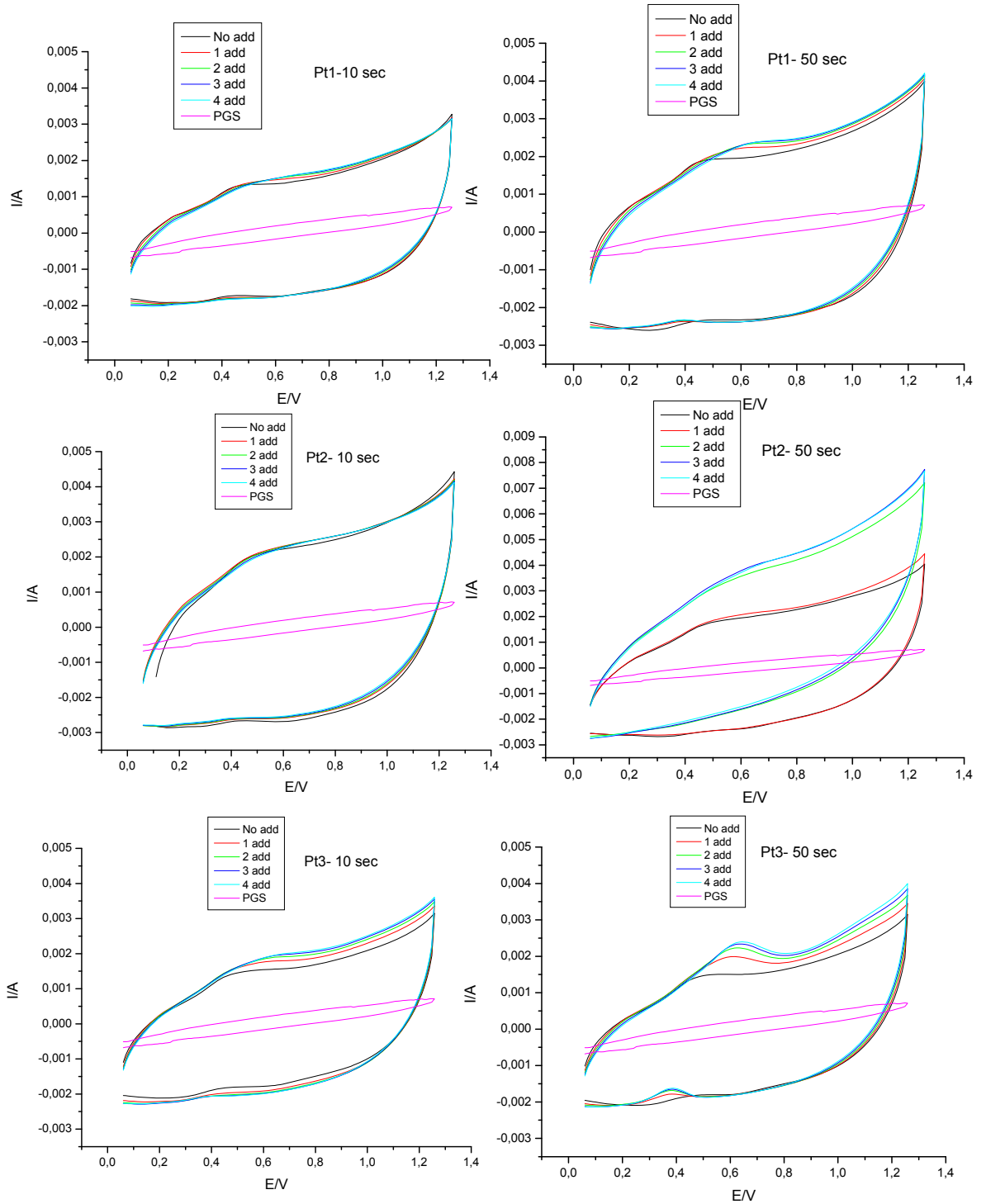
Analizzando i risultati riportati in Tabella 4 si può osservare che per tutti gli elettrodi preparati con i differenti stabilizzanti, tranne nel caso del PVP (Pt2), l'EAS aumenta in funzione del tempo di elettrodeposizione passando da 10 a 50 s.

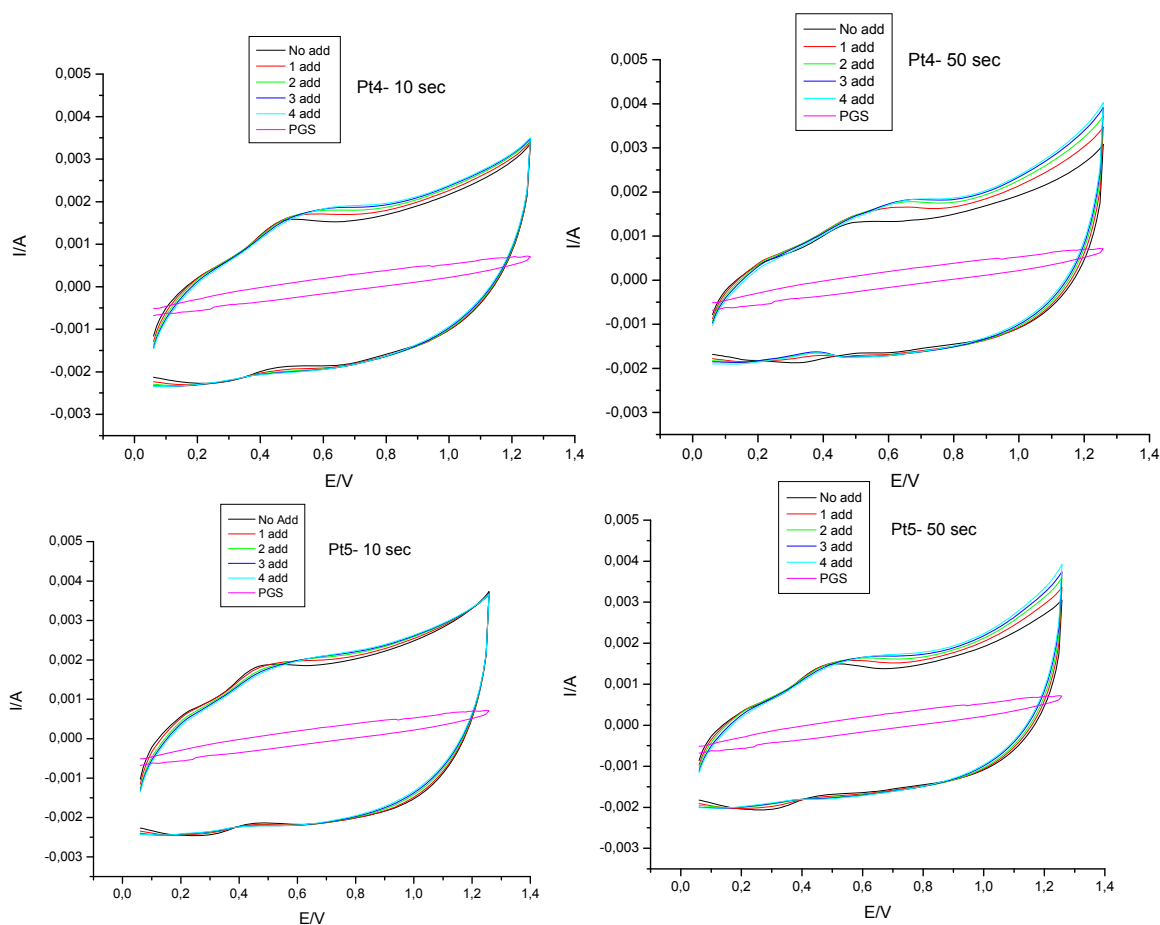
La presenza di stabilizzanti durante la fase di elettrodeposizione sembra agire sulla riproducibilità delle deposizioni di PtNPs su PGS (per quanto riguarda l'EAS), come si può vedere dalle deviazioni standard dei diversi campioni, in particolare su Pt2 e Pt4. La presenza del KI nella soluzione di elettrosintesi porta alla formazione di PtNPS con minor EAS e  $\rho$ .

### **4.3 Elettrocatalisi del metanolo in ambiente acido**

Le capacità elettrocatalitiche dei diversi campioni sono state studiate tramite CV in una soluzione 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 4 differenti aggiunte di metanolo a concentrazioni pari a 0.5, 1.0, 1.5 e 2.0 M.

In Figura 11 sono riportate i quadri voltammetrici ottenuti dopo le aggiunte di MeOH per i tempi di deposizione di 10 e 50s; per confronto viene riportato anche il segnale del PGS.



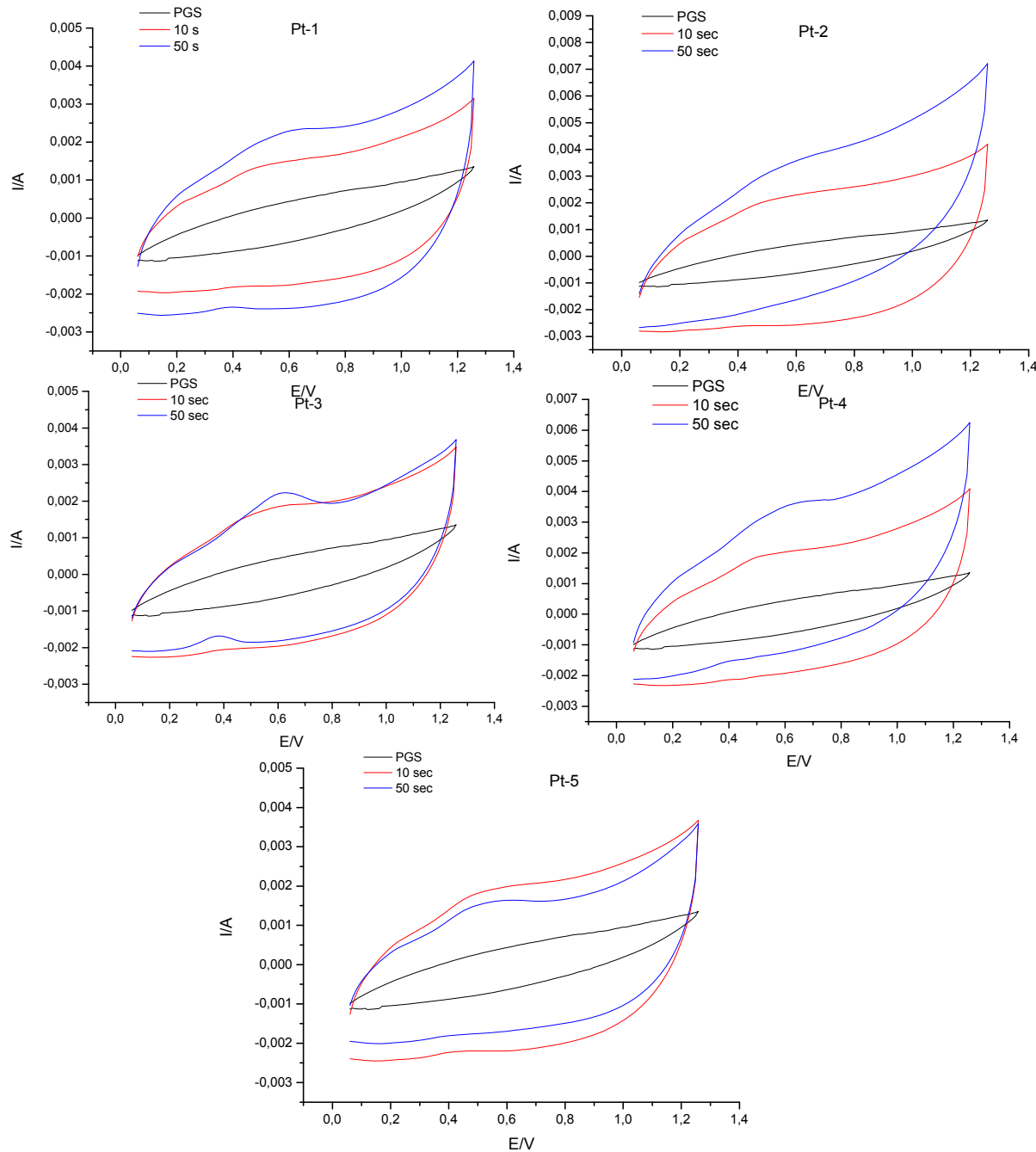


**Fig. 11** Cvs ottenute sui diversi campioni preparati (a 10 e 50 s di elettrodeposizione) prima e dopo aggiunta di diverse concentrazioni di MeOH in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, velocità di scansione = 50 mV/s.

Analizzando la regione di potenziale compreso tra + 0.40 V e + 0.60 V, e confrontando i segnali voltammetrici ottenuti prima e dopo l'aggiunta di MeOH, si può osservare che:

- l'attività catalitica delle PtNPs risulta minima nei campioni ottenuti per un tempo di elettrodeposizione pari a 10 s, eccetto in presenza di DBSA (campione Pt3) ;
- l'attività catalitica risulta incrementata per le PtNPs elettrosintetizzate a 50 s ed in presenza di PVP, DBSA e Triton-x100 (campioni Pt2, Pt3 e Pt4).

- confrontando il segnale ottenuto in presenza della stessa aggiunta di MeOH (es 1.0 M) per le PtNPs elettrosintetizzate nelle stesse condizioni sperimentali, ma a diversi tempi di deposizione (vedi Fig. 12), si osserva che quelle ottenute a 50 s risultano più reattive ad eccezione del campione Pt5 (con KI).



**Fig. 12** Confronto delle curve voltammetriche in presenza di MeOH 1.0 M in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M ottenute per i vari campioni ai due diversi tempi di elettrodeposizione (es. 10 e 50s) con velocità di scansione pari a 50 mV/s.

- confrontando i segnali voltammetrici ottenuti per le stesse aggiunte di MeOH sui campioni di PtNPs depositate con gli stessi tempi si osserva una risposta elettrocatalitica maggiore su Pt3 e Pt4 (BDSA e Triton-x100).

#### 4.4 Calcolo efficienza catalitica e rette di calibrazione

L'efficienza catalitica (EC), calcolata come:

$$EC = (ic-ib)/ib$$

dove *ic* rappresenta la corrente catalitica relativa alla curva voltammetrica dopo l'aggiunta di 1.0 M MeOH e *ib* è la corrente del segnale ottenuto con lo stesso elettrodo e misurata allo stesso potenziale prima dell'aggiunta, è stata misurata per tutti i campioni ed è riportata in Tabella 6.

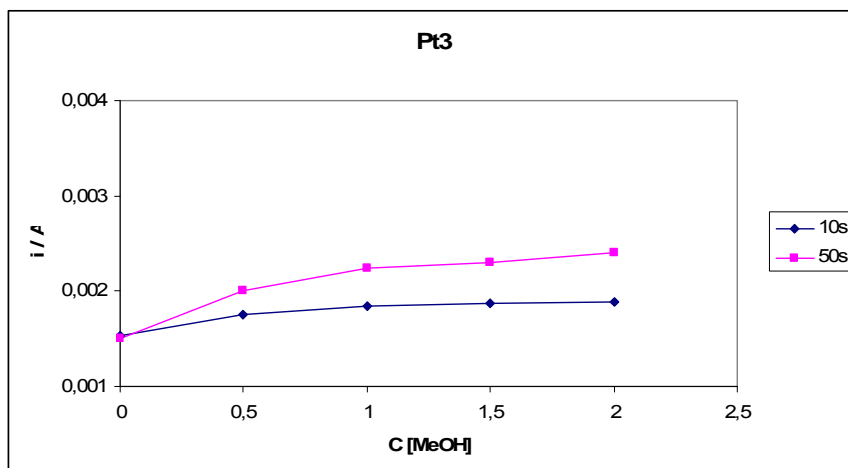
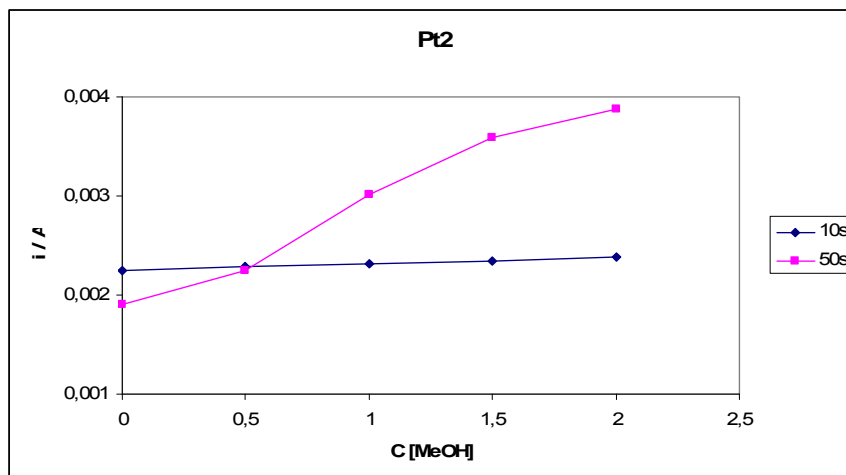
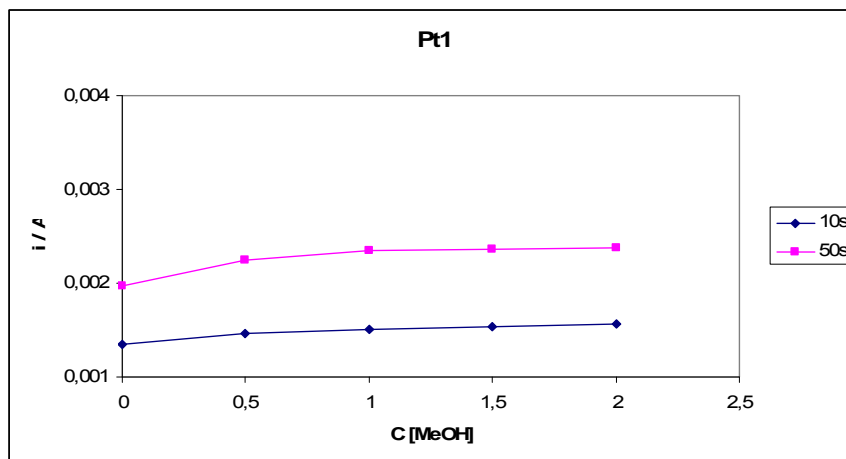
**Tabella 6** Calcoli efficienze catalitiche per i campioni (Pt1), (Pt2), (Pt3), (Pt4) e (Pt5).

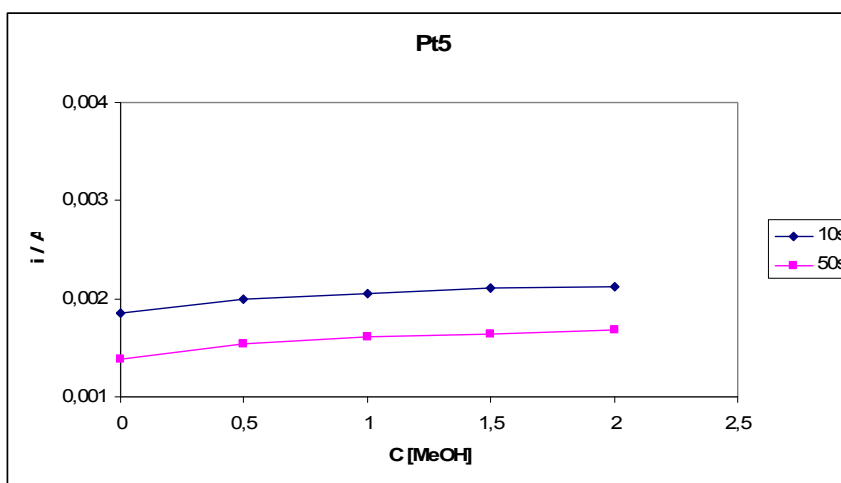
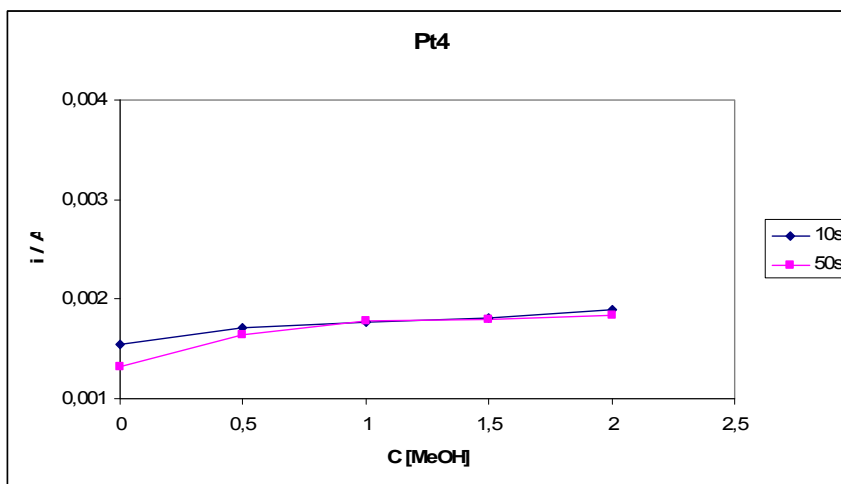
CAMPIONE	EC	
	t = 10 s	t = 50 s
Pt1	0.08±0.06	0.15±0.07
Pt2	0.06±0.03	0.41±0.39
Pt3	0.12±0.07	0.54±0.12
Pt4	0.10±0.04	0.78±0.41
Pt5	0.19±0.27	0.05±0.04

Dai dati riportati si osserva che le PtNPs più reattive risultano quelle elettrodepositate in presenza di DBSA e Triton-X100 (Pt3 e Pt4), confermando le osservazioni fatte precedentemente.

Inoltre l'aumento di EC in funzione del tempo di elettrodeposizione è in perfetto accordo con l'aumento di EAS e  $\rho$  calcolate (vedi Tabella 4 e 5).

Le curve di calibrazione in funzione del MeOH, ottenute per i diversi campioni, sono riportate in Figura 13. Si può osservare che tutti gli elettrodi raggiungono un plateau (saturazione) ad una concentrazione di MeOH circa 0.60 M. Nel caso del KI l'aumento del tempo di elettrosintesi porta a delle PtNPs con risposta elettrocatalitica inferiore rispetto a quelle ottenute per 10 s, nonostante la maggiore EAS e  $\rho$ , in accordo con le CVs registrate.





**Fig. 13** Curve di calibrazione ottenute per i diversi campioni con aggiunte successive di MeOH in 0.5 M  $H_2SO_4$ .



#### **4.5 Effetto della variazione della % di stabilizzante aggiunto nelle soluzioni di elettrodeposizione**

Basandosi sui risultati ottenuti, per valutare l'effetto della concentrazione dello stabilizzante aggiunto in fase di elettrodeposizione delle PtNPs sono state condotte delle nuove preparazioni utilizzando solamente gli stabilizzanti DBSA, Triton-X100 e PVP.

I nuovi campioni verranno pertanto denominati:

Pt2' = elettrodeposizione in una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$   $1 \times 10^{-3}$  M + 50% w/w PVP;

Pt3' = elettrodeposizione in una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$   $1 \times 10^{-3}$  M + 50% w/w DBSA;

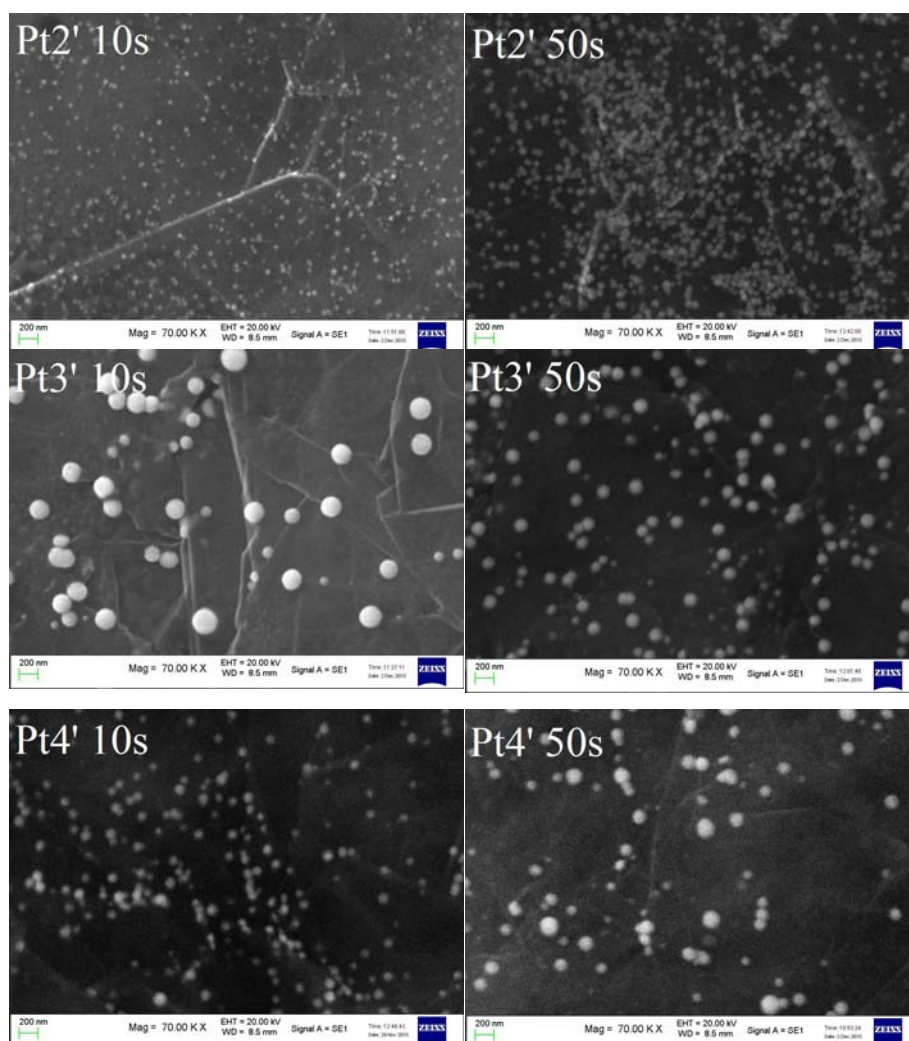
Pt4' = elettrodeposizione in una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$   $1 \times 10^{-3}$  M + 50% w/w Triton-X100.

Per ogni preparazione si sono utilizzati due diversi tempi (es. 10 e 50s), elettrodepositando in questo caso un solo elettrodo.

L'elettrodeposizione e le successive caratterizzazioni sono state condotte in modo analogo a quanto discusso precedentemente.

### *Caratterizzazione SEM*

In Figura 14 sono riportate le caratterizzazioni SEM dei nuovi campioni, mentre in Tabella 7 e in Tabella 8 sono riportati gli intervalli di dimensione dei diametri, i diametri medi e la surface coverage misurati come descritto precedentemente.



**Fig. 14** Immagini SEM delle PtNPs su PGS ottenute tramite elettrosintesi in presenza del 50% w/w di PVP (Pt2), DBSA (Pt3) e Triton-X100 (Pt4), ai tempi di deposizione: 10, 50 s.

**Tabella 7** Intervallo di diametro e diametro medio relativo alle PtNPs

CAMPIONE	INTERVALLO DIAMETRO (nm)	
	t=10s	t=50s
Pt2'	40-140 (dm=93)	60-160 (dm=106)
Pt3'	80- 300 (dm=190)	60- 260 (dm=140)
Pt4'	40- 108 (dm=136)	80- 240 (dm=165)

dm = diametro medio calcolato come media matematica delle particelle conteggiate su tre diverse immagini SEM

**Tabella 8.** Surface Coverage % calcolato dalle immagini SEM

CAMPIONE	Surface Coverage %	
	t =10 s	t = 50 s
Pt2'	10	18.8
Pt3'	10	13.5
Pt4'	12.3	8.2

L'analisi dei dati porta alle seguenti conclusioni:

- in presenza del 50% w/w di PVP e DBSA (Pt2', Pt3') per tempi brevi, si osserva un aumento del diametro medio delle nanoparticelle (93, 190 nm) rispetto ai risultati relativi al 10% w/w (50, 147 nm), che indica un effetto dello stabilizzante sulla fase di crescita piuttosto che su quella di enucleazione ed un aumento del surface coverage %;
- passando a tempi lunghi, la diminuzione osservata nel diametro medio (106, 140 vs 130, 178 nm) e il contemporaneo aumento del numero di particelle indicano un aumento della fase di nucleazione a discapito della crescita;
- l'aumento della concentrazione di Triton-X100 (Pt4') non sembra influire significativamente.

### ***Caratterizzazione elettrochimica ed efficienza catalitica***

In Tabella 9 sono riportati i valori di EAS e  $\rho$  calcolati, come discusso in precedenza, per i nuovi campioni. Dal confronto di questi dati con quelli riportati nelle Tabelle 4 e 5, non si osservano sostanziali differenze; da cui si può dedurre che l'aumento della % di stabilizzante risulti poco influente.

**Tabella 9** Valori di EAS e  $\rho$  calcolati per i campioni ottenuti con 50% di stabilizzante

Campione	EAS ( $\cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ )	$\rho$ ( $10^{-2}$ )
Pt2'-10 s	3.38	2.68
Pt2'-50 s	6.95	5.52
Pt3'-10 s	3.86	7.64
Pt3'-50 s	4.40	3.20
Pt4'-10 s	5.85	3.07
Pt4'-50 s	4.03	3.49

Anche per quanto riguarda l'EC, non si osservano differenze rilevanti al variare della % di stabilizzante usata, come evidenziano i dati riportati in Tabella 10.

**Tabella 10** Confronti Efficienza catalitica

CAMPIONE	EC	
	10 %	50%
Pt2-10 s	0.06	0.04
Pt2-50 s	0.41	0.28
Pt3-10 s	0.12	0.04
Pt3-50 s	0.54	0.15
Pt4-10 s	0.10	0.10
Pt4-50 s	0.78	0.12

#### **4.6 Bibliografia**

- [1] D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, J.L. Roberts, *Electrochemistry for Chemists* 2<sup>nd</sup> ed, New York, 1995.
- [2] *Langmuir* 21, 90334 (2005).
- [3] *Journal of Electrochemical chemistry* 557,295 (2005).
- [4] *Electrochemical Communication* 7,125 (2005)

## 5. Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata studiata l'elettrosintesi, per via cronoamperometrica, come metodo alternativo per la deposizione di PtNPs su PGS. Si è cercato di ottimizzare le condizioni operative; in particolare sono stati investigati diversi tempi di elettrodeposizione (es. 10, 50 e 500 s) e l'effetto dell'aggiunta di alcuni stabilizzanti (PVP, DBSA, TritonX-100 e KI) in funzione anche della loro concentrazione (10 o 50% w/w).

Dai risultati ottenuti con le caratterizzazioni al SEM ed elettrochimiche è emerso che:

- le PtNPs elettrodepositate presentano tutte forma sferica il cui diametro medio aumenta all'aumentare del tempo di deposizione in un intervallo che varia tra il valore minimo di 50 nm per tempi brevi (10 s) ed il valore massimo di 300 nm per tempi maggiori (500 s).
- una concentrazione pari al 10% w/w di stabilizzante sembra non aver alcun effetto sulla stabilizzazione delle PtNPs per tempi lunghi di deposizione (viene favorita la crescita a discapito della nucleazione come si vede anche dai valori di surface coverage %);
- una concentrazione maggiore di stabilizzante, in particolare PVP e DBSA influisce, al contrario, sulla nucleazione portando ad un aumento della surface coverage % anche per tempi di deposizione di 10 s.
- l'effetto del tempo di deposizione ha influenza anche sulla % in peso ( o % atomica) del Pt depositato a parità di superficie;
- i valori di EAS e  $\rho$  aumentano in funzione del tempo di elettrodeposizione delle PtNPs ad esclusione del Pt<sub>2</sub> (PVP), mentre non variano in modo sostanziale con l'incremento della concentrazione di stabilizzante;
- i valori di EC risultano maggiori per le PtNPs elettrosintetizzate a 50 sec (eccetto per il caso di KI);

- a parità di aggiunta di MeOH e di tempi di elettrodeposizione, le PtNPs preparate in presenza di DBSA e Triton-X100 (Pt3,Pt4), mostrano una risposta elettrocatalitica maggiore;





*Amici cari,*

*compagni di avventure, familiari, mariti, fratelli e sorelle,*

*siamo giunti alla fine di questo insidioso ed arduo percorso.*

*Per una sola volta nella vostra vita, GODETEVI il momento....si, perché*

*questa volta ho deciso che non parlerò.....*

*O meglio, non tanto quanto vi aspettereste da me per enunciare i tanto attesi*

*ringraziamenti.*

*Chi mi conosce sa che mi sono sempre riconosciuta in una frase:*

*“Da me è lontano ogni trucco, non simulo in volto una cosa mentre ne ho*

*un'altra nel cuore”(Erasmus da Rotterdam, Elogio della Follia).*

*Io non dirò grazie con le parole, ma guardandomi negli occhi, ciascuno di*

*voi leggerà qualcosa di diverso, di unico ed a suo modo speciale, dettato da*

*tutto ciò che di magico c'è stato in questi anni.....*

*la complicità, le gioie, i dolori ed il bene che abbiamo condiviso.*

*P.S. Dato che non mi smentisco mai: Vi Vi bi.*

*Con Affetto*

*Giggi*