



# MATERIALI PER LA CONVERSIONE DI ENERGIA

**Questo studio riporta lo sviluppo di elettrocatalizzatori a base di metalli non nobili, per applicazioni in celle a combustibile microbiche (MFCs) e celle a combustibile a membrane a scambio anionico (AEMFCs). Diversi approcci di sintesi sono stati proposti e ottimizzati per ottenere materiali nanostrutturati funzionalizzati ad hoc altamente attivi e stabili.**

L'elevata domanda energetica e l'urgente necessità di una transizione verso un'economia circolare richiede strategie per ridurre l'impatto ambientale generato dal settore dei trasporti e da quello industriale responsabili per due terzi delle emissioni globali di CO<sub>2</sub>. L'idrogeno è un elemento centrale per raggiungere l'obiettivo di zero emissioni nette e può essere utilizzato come combustibile o vettore energetico e per l'accumulo energetico. In questo scenario, le celle a combustibile a membrana a scambio anionico (AEMFC) alimentate con H<sub>2</sub> figurano fra le più promettenti tecnologie per la decarbonizzazione del settore del trasporto, poiché offrono la possibilità di utilizzare strategie di chimica verde per la sintesi di materiali a un costo relativamente basso. L'ossigeno è ampiamente utilizzato come accettore di elettroni al catodo delle AEMFC, grazie alla sua abbondanza in natura ed elevato potenziale standard di riduzione; tuttavia, la cinetica lenta della reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) richiede l'utilizzo di un catalizzatore del gruppo del platino (PGM) al catodo della cella [1-3]. I PGM sono ancora all'avanguardia per accelerare l'ORR nonostante siano responsabili di oltre il 50% del costo totale del dispositivo. Oltre ai costi elevati, sono anche soggetti a dissoluzione e facilmente avvelenabili da contaminanti portando ad una scarsa durabilità della prestazione elettrochimica [4].

La comunità scientifica ha dedicato molti sforzi negli ultimi anni allo sviluppo di catalizzatori non contenenti metalli del gruppo del platino (PGM-free). Materiali del tipo metallo-azoto-carbonio (M-N-C) sono stati identificati tra le alternative più promettenti per

la ORR. In questi materiali, i siti catalitici primari sono ispirati alla natura dell'emoglobina, in cui il metallo di transizione è coordinato da atomi di azoto (M-N<sub>x</sub>-C, x = 1-4, M = Fe, Co, Mn, Ni, Zn and Cu). Tra questi metalli, il ferro è quello che presenta un'attività catalitica superiore. I siti M-N<sub>x</sub>-C catalizzano la riduzione dell'ossigeno molecolare attraverso un percorso diretto a 4-elettroni (4e<sup>-</sup>). Tuttavia, può verificarsi anche un percorso indiretto (2 x 2e<sup>-</sup>) tramite siti meno attivi, portando alla formazione di perossido di idrogeno come intermedio di reazione, che contribuisce alla degradazione dell'elettrocatalizzatore. Nonostante i progressi compiuti, ci sono ancora numerose sfide da superare prima che i catalizzatori M-N-C siano effettivamente integrati nelle AEMFC, tra cui: costi per la sintesi, la densità, l'accessibilità e la durabilità dei siti attivi [5].

In questo lavoro abbiamo proposto diverse strategie di sintesi per ottenere catalizzatori M-N-C con elevata attività verso l'ORR e durabilità in condizioni operative di pH alcalino e neutro. Sono stati condotti studi di correlazione tra composizione, struttura e morfologia, proprietà termiche ed elettrochimiche attraverso tecniche spettroscopiche (FTIR, Raman e XPS), strutturali (XRD), microscopiche (SEM), TGA ed elettrochimiche (CV, LSV-RRDE, EIS). I materiali sono stati assemblati al catodo di AEMFC, dimostrando la loro potenzialità come sostituti di catalizzatori a base di platino.

Per modulare i siti attivi di catalizzatori Fe-N-C, sono stati combinati diversi precursori organici a base di azoto (dopamina, imidazolo (Im) o benzimidazolo (Bz)), un sale di ferro e un supporto conduttivo ad

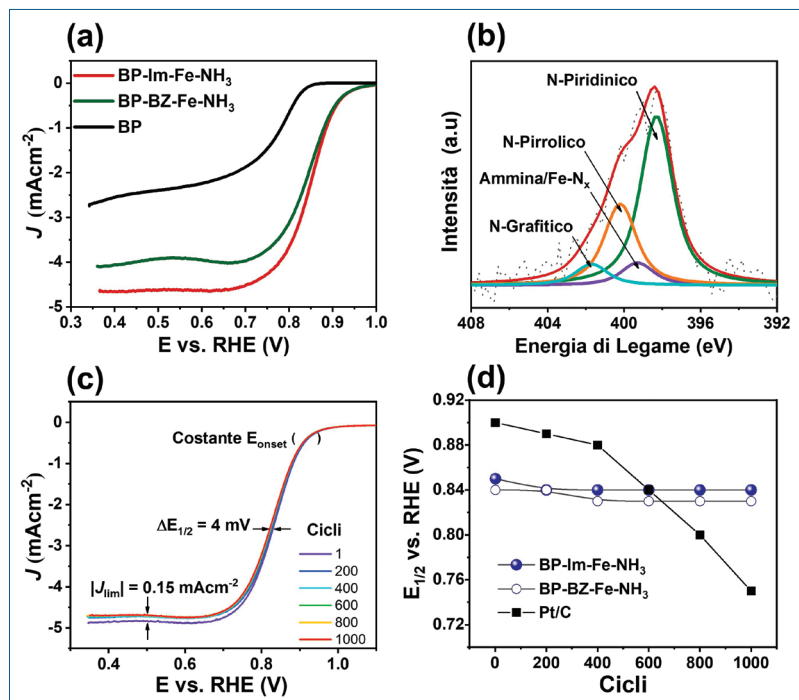


Fig. 1 - Voltammogrammi in elettrolita (KOH 0,1 M) saturo di  $O_2$  per i catalizzatori a base di Im e BZ ottenuti mediante pirolisi in  $NH_3$  (a); spettri XPS del N 1s (b); voltammogrammi *pre* e *post* ciclazione per BP-Im-Fe- $NH_3$  (c) e variazioni di  $E_{1/2}$  su 1000 cicli per BP-Im-Fe- $NH_3$ , BP-BZ-Fe- $NH_3$  e Pt/C (d)

elevata area superficiale (*carbon black pearls*). Sono stati utilizzati processi di impregnazione dei precursori e trattamenti termici (pirolisi) in atmosfera di gas inerte o reattivo (Ar o  $NH_3$ ). Questo studio ha dimostrato che il precursore organico e l'atmosfera di pirolisi portano ad una chimica superficiale diversa e, dunque, diversi meccanismi per l'ORR. In particolare, l'uso di  $NH_3$  come atmosfera di pirolisi ha consentito un incremento della superficie elettrochimica attiva (ECSA) dei materiali e la formazione di siti  $N_x-C$  più attivi, specialmente se utilizzato l'imidazolo come precursore azotato. Il campione BP-Im-Fe- $NH_3$  ha mostrato un potenziale onset e di mezz'onda più positivi (Fig. 1a) con numero di elettroni scambiati più vicino a 4, grazie alla presenza di siti catalitici altamente attivi come l'N-piridinico e Fe- $N_x-C$  (Fig. 1b), superando il catalizzatore stato dell'arte (Pt/C) in termini di durabilità (Fig. 1c e 1d) a pH=13 [2].

I catalizzatori Fe-N-C ottimizzati sono anche stati assemblati al catodo di celle a combustibile microbiche (MFC), per valutarne l'applicazione nel trattamento

delle acque reflue e recupero di energia elettrica. Le MFC hanno infatti una duplice funzionalità in termini di produzione di energia elettrica contestuale alla rimozione del carico organico in acque reflue sfruttando il metabolismo microbico di degradazione (ossidazione) di substrati organici [3]. Ulteriori test di durabilità in semi-cella sono stati realizzati mediante prove di avvelenamento in metanolo e tiocianato ( $SCN^-$ ), considerabili contaminanti modello per valutare la resistenza all'avvelenamento dei siti attivi Fe- $N_x-C$ . I test hanno dimostrato buona tolleranza al metanolo e al  $SCN^-$  [6]. I risultati hanno mostrato anche una ECSA stabile (>7.000 cicli) ed elevata ritenzione della densità di corrente (91,8%) nel tempo. Quando assemblati al catodo di una MFC a camera singola (Fig. 2a), i cicli di potenziale in funzione del tempo a lungo termine hanno indicato un'elevata durabilità (6 mesi)

in condizioni operative MFC. Inoltre, le curve di polarizzazione e potenza (Fig. 2b) hanno dimostrato prestazioni in MFC superiori a quelle ottenute con i catalizzatori a base di Pt e altri PGM-free studiati in condizioni simili. Ciò indica una potenziale applicazione di questi materiali per il trattamento delle acque reflue e la generazione di energia elettrica in MFC a pH neutro [7].

Nonostante le buone prestazioni ottenute per i catalizzatori a base di imidazolo a pH alcalino e neutro, è stato proposto anche l'utilizzo di *zeolitic-imidazolate-frameworks* (ZIFs), adottati come fonti 3D di siti  $N_x-C$  preformati, per cercare di potenziare l'attività

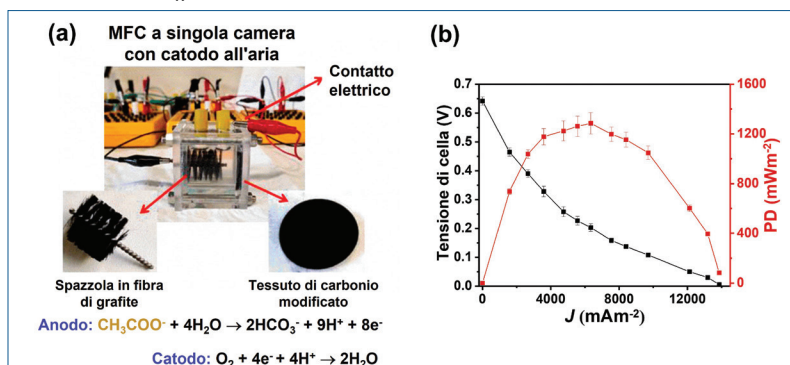


Fig. 2 - Prototipo della MFC a camera singola utilizzata nei test (a); curva di polarizzazione e densità di potenza per il catalizzatore Fe-N-C a base di imidazolo (b)



Fig. 3 - Schemi per AEMFC e veicolo elettrico (a), curva di polarizzazione e densità di potenza per una AEMFC alimentata con  $H_2$ , utilizzando al catodo Fe-N-C-1000 o Pt/C (b)

ORR dei materiali M-N-C, aumentando la densità dei siti attivi [8]. I catalizzatori Fe-N-C sono stati sintetizzati a partire dal ZIF-8 (dove lo Zn è coordinato da 2-metilimidazolo) combinato con un sale di ferro ed un supporto conduttivo di carbonio nanostrutturato. Data l'importanza della rimozione dello Zn dallo ZIF nella formazione di siti attivi a base di Fe, è stato studiato l'effetto di diverse temperature di pirolisi (700, 900 e 1000 °C) sull'attività catalitica verso la ORR a pH=13. È stato osservato che l'aumento della temperatura di pirolisi ha portato ad un aumento dell'attività catalitica, promuovendo l'abbassamento delle percentuali di perossido di idrogeno anche rispetto ai materiali sintetizzati a base di imidazolo. Questo è dovuto ad un aumento dei siti catalitici più attivi (N-piridinico), alla diminuzione dei siti meno attivi (N-pirrolico) e a un'efficiente rimozione dello zinco con conseguente stabilizzazione di Fe(II) nei siti M-N<sub>x</sub>-C. Inoltre, la durabilità di Fe-N-C-1000 è stata studiata anche tramite diversi protocolli di stress accelerato (ASTs), che hanno indicato che i parametri di attività esibiscono solo variazioni di lieve entità dopo una ciclazione a lunga durata (30.000 cicli). Inoltre, una volta assemblato al catodo di una AEMFC alimentata con  $H_2$ , (Fig. 3b), Fe-N-C-1000 ha permesso di ottenere un'elevata tensione a circuito aperto (OCV=0,98V) e densità di potenza massima (PD) di 149 mWcm<sup>-2</sup>, dimostrando prestazioni competitive rispetto all'elettrodo stato dell'arte (Pt/C, OCV = 1,05, PD =148 mWcm<sup>-2</sup>).

Questo lavoro ha indicato che le prestazioni dei catalizzatori PGM-free possono essere notevolmente migliorate dalla combinazione di precursori e condizioni di pirolisi *ad hoc*. Diversi approcci di sintesi sono stati proposti e ottimizzati per ottenere materiali che uniscono un'elevata attività e durabilità. L'uso di ZIFs ha permesso di aumentare la densità dei siti attivi Fe-N<sub>x</sub>-C nella matrice di carbonio dei

catalizzatori, dimostrando prestazioni più elevate rispetto ai materiali a base di imidazolo, grazie all'elevata stabilità termica e densità di siti N<sub>x</sub>-C preformati nel precursore. Questi materiali hanno anche dimostrato un'elevata durabilità nei test a lunga durata in semi-cella ed elevate prestazioni quando assemblati al catodo di una AEMFC alimentata con  $H_2$ .

## Ringraziamenti

Parte di questo lavoro è stato supportato dal finanziamento della Regione Lazio nell'ambito del progetto POR FESR LAZIO 2014-2020, N° A0375-2020-36492.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Freitas *et al.*, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 2021, **50**, 101579.
- [2] W. Freitas *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2021, **391**, 138899.
- [3] B. Mecheri *et al.*, *S. Appl. Catal. B.*, 2018, **237**, 699.
- [4] V.A.C. Ficca *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2022, **402**, 139514.
- [5] S. Specchia *et al.*, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, **27**, 100687.
- [6] W. Freitas *et al.*, *Catalysts*, 2021, **11**, 12.
- [7] W. Freitas *et al.*, *Bioelectrochemistry*, 2022, **146**, 108103.
- [8] W. Freitas *et al.*, *J. Power Sources*, 2022, **550**, 232135.

## Materials For Energy Conversion

This study reports the development of non-noble metal-based electrocatalysts for application in microbial fuel cells (MFCs) and anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs). Different synthesis approaches have been proposed and optimized to obtain nanostructured materials specifically functionalized, combining high activity and durability.