

# Ricerca di Sistema elettrico



Funzionalizzazione di mat polimerici per la massimizzazione dell'elettroattività (LA5.2)

M. Federica De Riccardis, Marilena Re, Daniela Carbone

## Funzionalizzazione di mat polimerici per la massimizzazione dell'elettroattività

TRATTAMENTI DI FUNZIONALIZZAZIONE PER LA MASSIMIZZAZIONE DELL'ATTIVITÀ ELETTROCATALITICA E TEST SU SCALA DI LABORATORIO (LA 5.2)

Autori: M. F. De Riccardis, M. Re, D. Carbone (ENEA)

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: 5.2

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile del Work Package: M. Federica De Riccardis

Mese inizio previsto: Gennaio 2023

Mese inizio effettivo: Gennaio 2023

Mese fine previsto: Dicembre 2024

Mese fine effettivo: Dicembre 2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte Francesca Di Benedetto

## Indice

1	Risultati attesi .....	4
2	Risultati ottenuti .....	4
3	Analisi degli scostamenti su attività e risultati .....	5
4	Sintesi delle attività svolte .....	5
5	Dettaglio delle attività svolte .....	5
5.1	Funzionalizzazione con Polianilina (PANI).....	6
5.1.1	Analisi del materiale e trattamenti termici.....	6
5.1.2	Caratterizzazione elettrochimica del materiale .....	9
5.1.3	Metodi di funzionalizzazione del mat polimerico .....	9
5.1.4	Caratterizzazione elettrochimica del mat funzionalizzato .....	11
5.2	Funzionalizzazione con Polipirrolo (PPy).....	13
5.2.1	Analisi del materiale .....	13
5.2.2	Funzionalizzazione del mat polimerico .....	13
5.2.3	Caratterizzazione elettrochimica del mat funzionalizzato.....	14
5.3	Conclusioni .....	15
5.4	Riferimenti .....	15
6	Eventi di disseminazione .....	16

## Indice delle figure

Figura 1: Distribuzione granulometrica di PANI sale commerciale dispersa in acetone e DMF in diverse concentrazioni .....	6
Figura 2: TGA della PANI sale commerciale.....	7
Figura 3: Diffrattogramma della PANI sale commerciale tal quale e trattata termicamente a 300°C. Nel riquadro sono riportate le spazature corrispondenti ai picchi individuati .....	8
Figura 4: Rapporto N/C della PANI sale tal quale e trattata termicamente .....	8
Figura 5: Curve CV relative a PANI tq e PANI 300 in HClO <sub>4</sub> 0.1 M.....	9
Figura 6: Immagine al microscopio ottico digitale ad alta risoluzione della PANI sale depositata per electrospraying su un mat nanofibroso .....	10
Figura 7: Curve CV relative a mat di PVDF, PANI sale eletrosprayed su mat, soluzione di PVDF e PANI sale preparata per l'elettrofilatura (massivo).....	10
Figura 8: Immagine al microscopio ottico digitale ad alta risoluzione di un mat con nanofibre di PVDF con all'interno PANI sale .....	10
Figura 9: Foto di alcuni mat in PVDF; a sinistra solo PVDF, al centro funzionalizzato con PANI tq e a destra con PANI 300. Le dimensioni sono di circa 8 x 8 cm .....	11
Figura 10: Curve LSV del mat funzionalizzato con PANI tq (a sinistra) e PANI 300 in HClO <sub>4</sub> .....	12
Figura 11: Curve CV e LSV del mat funzionalizzato con PANI tq e PANI 300 in KOH.....	12
Figura 12: Immagine al MO digitale della superficie del campione ottenuto per dropping della soluzione di PANI sale preparata per l'elettrofilatura.....	13
Figura 13: DLS e TGA valutate sulla soluzione commerciale di PPy al 5wt% in acqua .....	13
Figura 14: Foto dei mat di PVDF caricati con 50, 100 e 200 µl di soluzione di PPy al 5% in una soluzione madre di 10 ml di PVDF.....	14
Figura 15: curve CV su mat in PVDF funzionalizzato con PPy in HClO <sub>4</sub> (a sinistra) e in KOH (a destra).....	14
Figura 16: Curve LSV su mat in PVDF funzionalizzato con PPy 200 in HClO <sub>4</sub> (a sinistra) e in KOH (a destra) .....	15

## 1 Risultati attesi

Scopo di questa attività è quello di preparare una nuova tipologia di elettrocatalizzatori, con funzionalità elettrocatalitica nei confronti delle reazioni di ossidazione o di riduzione dell'ossigeno e/o dell'idrogeno. Questa tipologia di elettrocatalizzatori si basa sull'uso di materiali carboniosi come alternativa ai metalli nobili. Sulla base delle competenze ENEA nella realizzazione di mat polimerici mediante la tecnica dell'Electrospinning (ES), si mira a produrre materiali elettrocatalizzatori con una struttura nanofibrosa ad alta superficie specifica. Si propone di ottenere nanofibre composte da un polimero elettrofilabile selezionato in base alle attività della LA 5.1, utilizzando parametri di processo precedentemente ottimizzati. Come materiale elettroattivo, si punta ad impiegare polimeri conduttori, in particolare polianilina e polipirrolo, questi ultimi caratterizzati dalla presenza di un gruppo C-N, che, in base alla letteratura, ha attività elettrocatalitica. Su questi polimeri si vogliono condurre trattamenti (chimici e/o termici) allo scopo di incrementare eventualmente l'attività catalitica. I polimeri conduttori selezionati potrebbero essere utilizzati per funzionalizzare il mat nanofibroso; i mat così funzionalizzati devono essere caratterizzati dal punto di vista morfologico e funzionale.

## 2 Risultati ottenuti

In questa LA, i mat di materiale polimerico (PVDF) ottenuti per ES nel corso della precedente linea di attività, sono stati funzionalizzati mediante additivazione di cariche secondarie a base di polimeri coniugati. Precedentemente al loro uso all'interno del mat polimerico, i materiali polimerici sono stati sottoposti a trattamenti termici a temperature medio-basse, al fine di incrementarne l'attività elettrocatalitica. In questo modo sono stati preparati elettrocatalizzatori nanofibrosi a basso costo e di facile produzione, multifunzionali per le reazioni OER e ORR, operanti sia in ambienti acidi che alcalini.

Nel complesso i risultati ottenuti sono:

- definizione delle procedure di preparazione mediante ES di polimeri, puri o caricati con nanoparticelle, con la finalità di ottenere mat, con funzionalità elettrocatalitiche per le reazioni OER e ORR;
- definizione delle procedure di trattamenti di funzionalizzazione dei vari mat di nanofibre, allo scopo di conferire attività elettrocatalitica;
- definizione delle opportune procedure di misura, attraverso la definizione del setup sperimentale adatto per le tipologie di misura da effettuare, con particolare attenzione alla caratterizzazione elettrochimica;
- individuazione delle proprietà catalitiche di strutture nanometriche a base di materiali a base carbonio e azoto, come elettrocatalizzatori economici per reazioni di riduzione ed evoluzione dell'ossigeno.

I catalizzatori sviluppati nel corso dell'attività possono potenzialmente portare a risparmi di costi di materiali e della produzione di dispositivi quali fuel cell, elettrolizzatori e batterie metallo-aria, consentendo una penetrazione diffusa delle tecnologie energetiche pulite.

### 3 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Nell'ambito della LA5.2 non ci sono stati scostamenti dal punto di vista tecnico rispetto a quanto previsto in fase di previsione; inoltre, non sono state riscontrate criticità, né tantomeno si è verificato alcuno dei rischi previsti.

### 4 Sintesi delle attività svolte

Come alternativa ai metalli preziosi utilizzati come elettrocatalizzatori in fuel cell ed elettrolizzatori, sono stati preparati dei materiali nanofibrosi mediante ES, a base di polimeri conduttori, aventi funzionalità elettrocatalitica. Le nanofibre sono composte da PVDF, un polimero elettrofilabile selezionato nel corso della LA 5.1. Come materiale elettroattivo, sono stati usati polimeri conduttori (PANI e PPy) caratterizzati dalla presenza di un gruppo C-N. Prima del loro impiego per la funzionalizzazione delle nanofibre vergini, questi polimeri sono stati trattati termicamente a basse temperature. Il metodo di funzionalizzazione che è risultato più efficace in termini di stabilità strutturale è stato l'elettrofilatura di una soluzione composita. In questo modo sono stati ottenuti mat a base di nanofibre contenenti al loro interno il materiale elettroattivo, che hanno dimostrato di avere funzionalità elettrocatalitica nei confronti dell'OER e ORR, in soluzioni acide ed alcaline.

### 5 Dettaglio delle attività svolte

Tra gli approcci usati per la sostituzione dei metalli preziosi nel campo della catalisi elettrochimica, il più sfidante è l'uso di materiali a base di carbonio che offrono vantaggi come leggerezza, conduttività elettrica e stabilità chimica. Strutture carboniose possono essere opportunamente funzionalizzate o dopate con eteroatomi (azoto, zolfo o fosforo) per migliorare l'attività catalitica, modificando così la distribuzione elettronica e creando siti catalitici attivi [1]. Tra tutti, l'azoto, elemento usato più frequentemente, ha dimostrato di favorire la reazione di riduzione dell'ossigeno [2]. I principali vantaggi nell'uso dei materiali a base di carbonio consistono nell'economicità, nell'abbondanza e nella resistenza negli ambienti acidi ed alcalini. Le sfide nel loro sviluppo riguardano l'ottimizzazione di una struttura porosa, cruciale per favorire la diffusione dei reagenti, la distribuzione uniforme dei siti catalitici e la stabilità a lungo termine.

Tra i materiali a base carbonio, i polimeri coniugati hanno un vasto potenziale nel campo dell'elettrocatalisi grazie alle loro proprietà uniche, che derivano dalla presenza di legami doppi e singoli alternati lungo la catena polimerica. Questi legami creano un sistema di elettroni  $\pi$  delocalizzati, che conferisce ai polimeri coniugati caratteristiche particolarmente interessanti grazie alla loro struttura molecolare che può essere facilmente adattata per ottimizzare le prestazioni in specifiche applicazioni elettrocatalitiche [3].

Nonostante le potenzialità per ORR e OER, le caratteristiche strutturali dei siti attivi dei catalizzatori basati su materiali carboniosi contenenti N (MCN) sono ancora oggetto di studio e di sviluppo. In letteratura sono riportate varie procedure usate per la sintesi di MCN (modifica

post-sintesi con molecole organiche contenenti azoto, ablazione laser o scarica ad arco in presenza di una fonte di azoto), ma tali procedure richiedono impianti sofisticati che non sono adatte alla produzione su larga scala. La pirolisi può essere uno dei metodi più facilmente controllabili e scalabili, ma le condizioni di processo devono essere opportune per non modificare significativamente o distruggere la morfologia e la struttura [4-5].

Le attività di questa LA sono state essenzialmente incentrate sui trattamenti termici utili a verificare e migliorare le proprietà di due polimeri coniugati, la polianilina (PANI,  $[C_6H_4NH]_n$ ) e il polipirrolo (PPy,  $[C_4H_3N]_n$ ), come materiali carboniosi che contengono nella loro struttura gruppi NH legati al carbonio e che potenzialmente hanno una funzionalità nei confronti dell'ORR e/o OER [67]. Lo studio si è concentrato poi sul loro utilizzo per la funzionalizzazione dei mat nanofibrosi polimerici realizzati per Elettrospinning, la cui struttura tridimensionale e porosa li rende ottimi candidati come strati porosi catalitici.

## 5.1 Funzionalizzazione con Polianilina (PANI)

### 5.1.1 Analisi del materiale e trattamenti termici

Il materiale utilizzato è un prodotto commerciale (Polyaniline salt, Aldrich, cod. 428329) dichiarato come non tossico; è in forma di polvere e, secondo il fornitore, ha dimensioni nel range 5-100  $\mu\text{m}$ , SSA pari a 5-20  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $M_w$  medio >15000 ed un contenuto di azoto pari al 5-8%.

I solventi che vengono usati per disperdere questo materiale sono l'acetone e il DMF. Analisi granulometriche con la tecnica del DLS di soluzioni di PANI sale sono state condotte variando la concentrazione della polvere in acetone al fine di verificare la dimensione reale della polvere e contestualmente la solubilità. In Figura 1 è riportata la distribuzione granulometrica ottenuta nelle concentrazioni pari a 0,08, 0,13 e 0,26 wt% in acetone e 0,25 wt% in DMF. È stata verificata anche la solubilità della PANI sale in DMF attraverso misure di granulometria con diffrazione laser e DLS. La dimensione minima ottenuta dopo aver disciolto la PANI sale è pari a circa 340 nm.

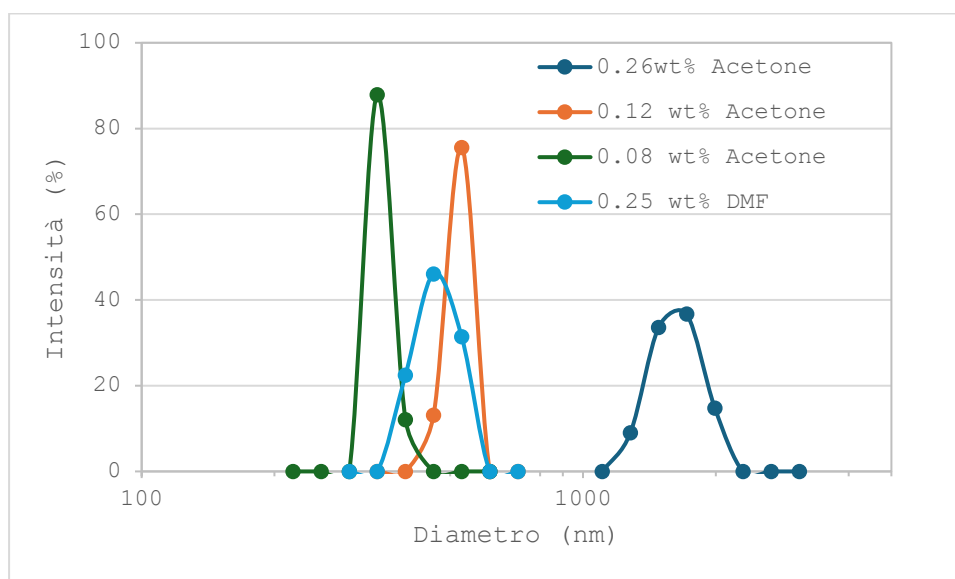


Figura 1: Distribuzione granulometrica di PANI sale commerciale dispersa in acetone e DMF in diverse concentrazioni

Mediante analisi elementare CHNS, è stato misurato il contenuto di C, N e O, valutando il rapporto N/C pari a  $0.11 \pm 0.01$  e il rapporto O/C pari a  $0.416 \pm 0.005$ .

In letteratura [8] è riportato che la PANI protonata, sottoposta a carbonizzazione in atmosfera inerte a temperature superiori a  $600^{\circ}\text{C}$ , subisce una diminuzione di massa pari a 40-50% con una conversione ottimale della PANI in carbonio. Il prodotto così ottenuto mantiene la struttura globulare originale con un contenuto di azoto pari a circa il 10% in peso, sostanzialmente invariato dopo la carbonizzazione. Secondo quanto riportato, la conduttività del materiale carbonizzato è bassa per carbonizzazioni inferiori a  $600^{\circ}\text{C}$  ( $<10^{-6}\text{ S/cm}$ ) e passa a  $10^{-4}\text{ S/cm}$  dopo il trattamento a  $800^{\circ}\text{C}$ .

Volendo utilizzare ai fini dell'elettrocatalisi la PANI sale commerciale come composto contenente C-N, è stata verificata la possibilità di incrementarne la conducibilità elettrica, trasformandola anche solo parzialmente in carbonio, e contemporaneamente incrementare anche il contenuto di N a seguito di un trattamento termico in flusso di  $\text{N}_2$ . Pertanto, è stata preliminarmente effettuata una TGA (Figura 2). La perdita del 40-50% a temperature superiori a  $650^{\circ}\text{C}$  è confermata; si è proceduto quindi ad effettuare trattamenti termici a  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $650$  e  $750^{\circ}\text{C}$ . La temperatura di  $300^{\circ}\text{C}$  è stata scelta in quanto la perdita in peso del polimero misurata in quelle condizioni è stata di poco inferiore al 20%.

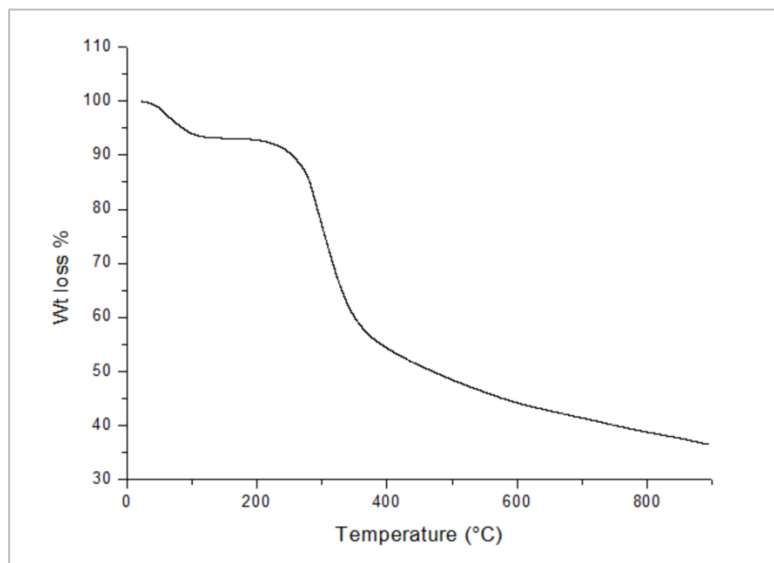


Figura 2: TGA della PANI sale commerciale

Come rilevato dal diffattogramma, la struttura caratteristica della PANI non trattata termicamente, in concordanza con quanto riportato in letteratura [9], presenta picchi associati alla periodicità tra piani individuati dalle catene polimeriche con spaziatura  $d$  ( $\text{\AA}$ ).

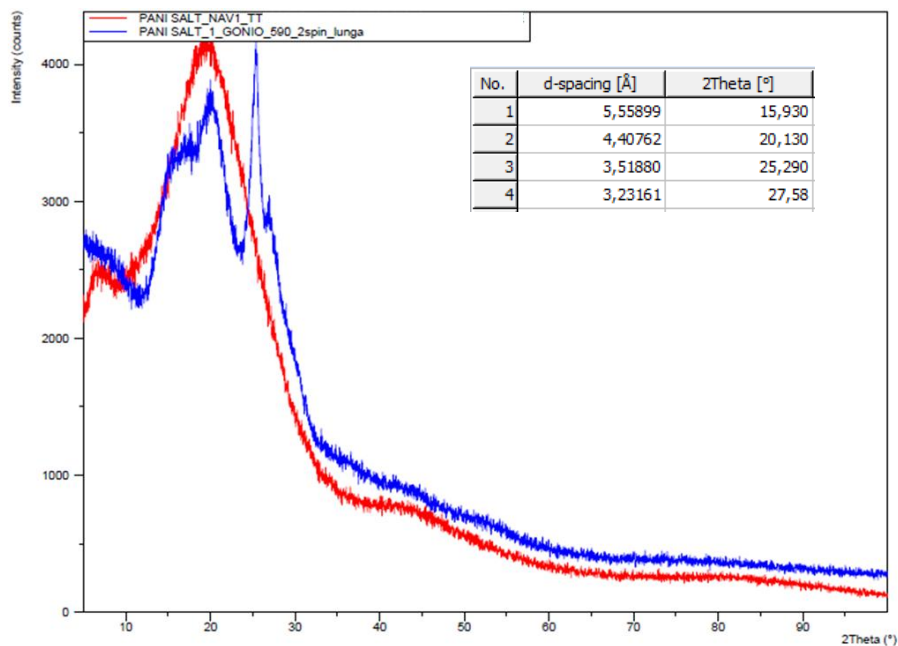


Figura 3: Diffrattogramma della PANI sale commerciale tal quale e trattata termicamente a 300°C. Nel riquadro sono riportate le spazature corrispondenti ai picchi individuati

Diversamente, la struttura PANI sale trattata a 300°C in flusso di N<sub>2</sub> per 3 h appare degradata; infatti, nello spettro si registra l'assenza dei picchi in corrispondenza degli angoli a circa 25° e 27° ed il picco a 20° aumenta in intensità e si allarga, ad indicazione che il dominio cristallino è diminuito.

Dallo spettro Raman<sup>1</sup> si nota che le bande D e G sono maggiormente definiti nel caso della PANI sale trattata a 300°C. Di contro il rapporto N/C, come valutato della analisi elementare CHNS, è sceso da 0.11 a 0.01 nel materiale trattato a 650 e 750°C (Figura 4).

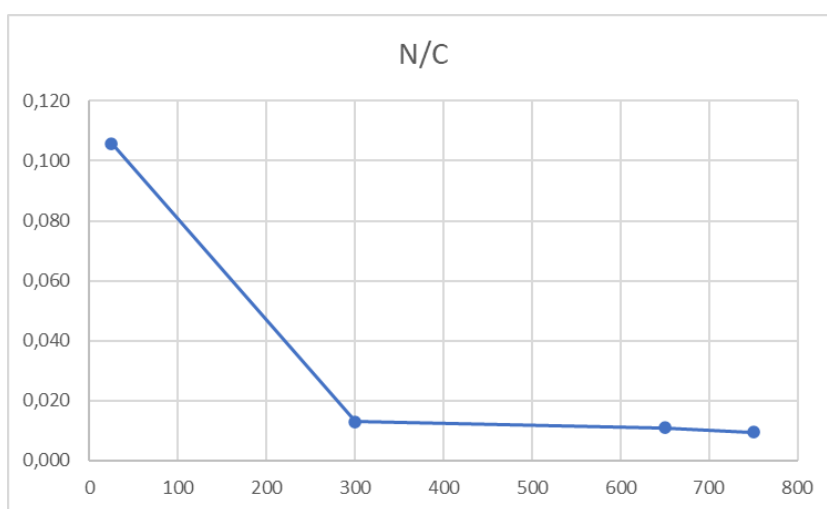


Figura 4: Rapporto N/C della PANI sale tal quale e trattata termicamente

<sup>1</sup> Le misure sono state condotte dal Co-beneficiario UniSalenIngInd2 e sono più dettagliatamente commentate nel RT relativo alla LA 5.5.

Da queste analisi, si deduce che i trattamenti termici a temperature maggiori di 600°C distruggono la struttura del polimero, portando anche ad una riduzione del contenuto di N. Pertanto, si proseguono le attività utilizzando la PANI sale tal quale e trattata termicamente a 300°C, in quanto in tali condizioni il polimero risulta ancora non completamente degradato.

### 5.1.2 Caratterizzazione elettrochimica del materiale

Le nanopolveri di PANI sale tal quale (PANI tq) e trattata termicamente in N<sub>2</sub> a 300° C (PANI 300) sono state caratterizzate dal punto di vista elettrochimico per valutarne le proprietà elettrocatalitiche, attraverso curve CV e LSV con Rotating Disk Electrode (RDE) a diverse velocità di rotazione in soluzioni di HClO<sub>4</sub> 0.1 M.

Dal momento che la differenza nella densità di corrente non è significativa (Figura 5), si preferisce usare PANI tq, per evitare un ulteriore passaggio sperimentale e quindi anche ridurre i tempi e costi di preparazione del materiale. In ogni caso, alcuni riscontri o verifiche sulle misure sono stati fatti anche sulla PANI 300, come riportato se del caso.

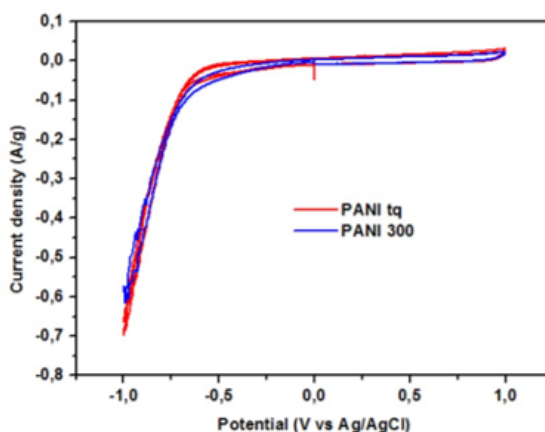


Figura 5: Curve CV relative a PANI tq e PANI 300 in HClO<sub>4</sub> 0.1 M

### 5.1.3 Metodi di funzionalizzazione del mat polimerico

La polvere di PANI tq è stata usata per funzionalizzare il mat polimerico nanofibroso in PVDF, ottenuto mediante ES con i parametri ottimizzati nella LA 5.1. Essenzialmente sono stati adottati due metodi:

- electrospraying di una soluzione di PANI tq in acetone sul mat di PVDF;
- electrospinning di una soluzione di PVDF e PANI sale in polvere precedentemente dispersa in acetone e DMF.

Il primo metodo non ha dato risultati soddisfacenti, sia in termini di uniformità di deposizione del materiale attivo sulle fibre (Figura 6) sia in termini di attività elettrocatalitica (Figura 7).

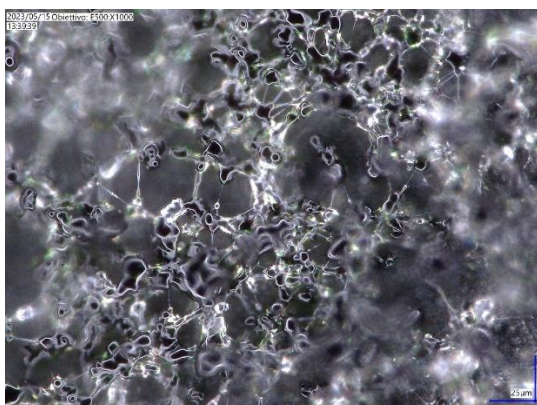


Figura 6: Immagine al microscopio ottico digitale ad alta risoluzione della PANI sale depositata per electro spraying su un mat nanofibroso

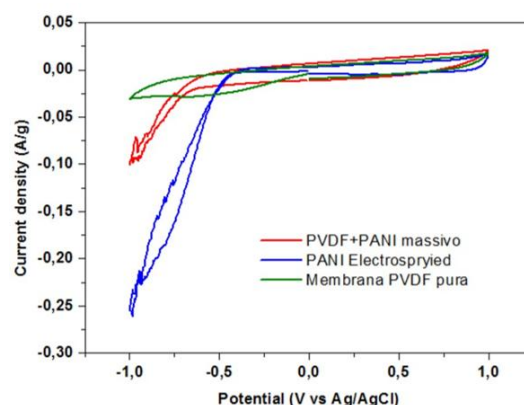


Figura 7: Curve CV relative a mat di PVDF, PANI sale electrospayed su mat, soluzione di PVDF e PANI sale preparata per l'elettrofilatura (massivo)

Il secondo metodo ha permesso di ottenere un mat formato da nanofibre composite, che contenevano al loro interno le nanopolveri di PANI tq. L'osservazione mediante microscopio ottico digitale ad alta risoluzione ha permesso di visualizzare chiaramente la presenza della nanopolvere all'interno delle nanofibre (Figura 8). Contestualmente è stato valutato il diametro medio delle fibre che è pari a  $0,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$ , sostanzialmente pari a quello del polimero puro.

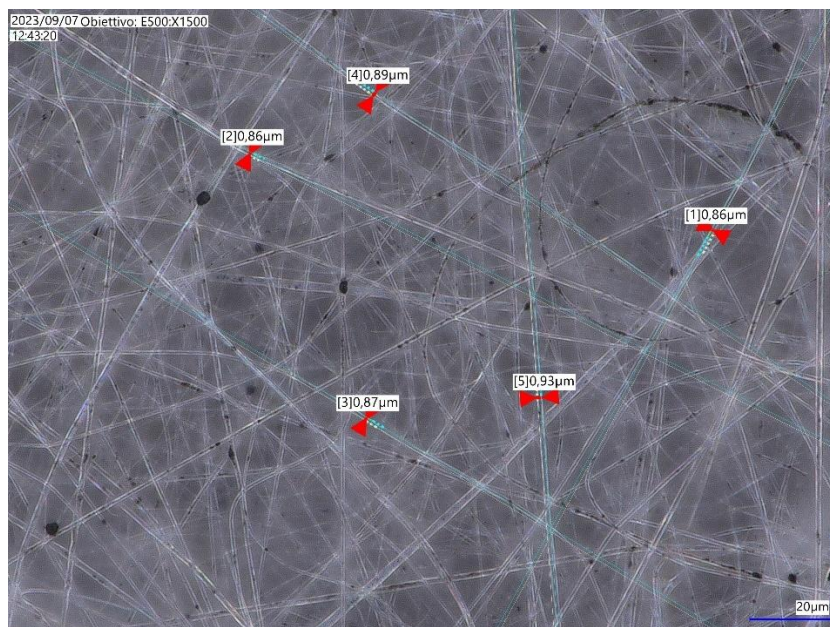


Figura 8: Immagine al microscopio ottico digitale ad alta risoluzione di un mat con nanofibre di PVDF con all'interno PANI sale

Dal punto di vista macroscopico, i mat funzionalizzati appaiono di un colore più scuro rispetto a quello di PVDF puro (Figura 9).

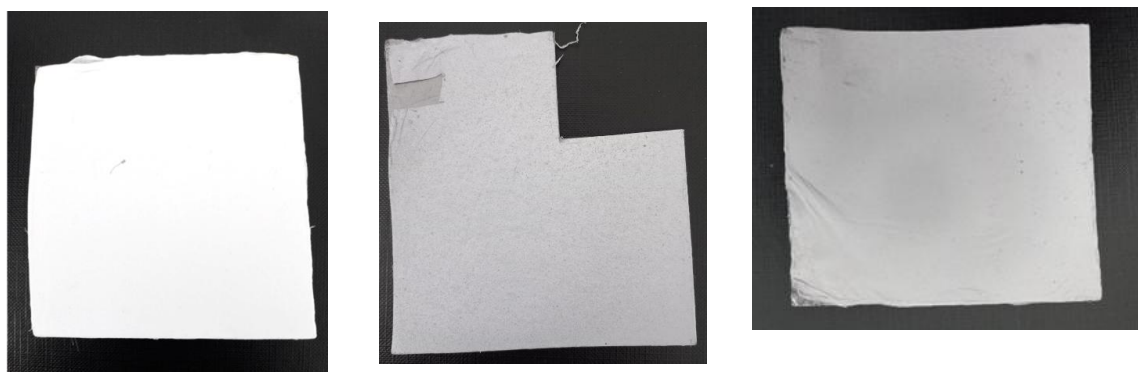


Figura 9: Foto di alcuni mat in PVDF; a sinistra solo PVDF, al centro funzionalizzato con PANI tq e a destra con PANI 300. Le dimensioni sono di circa 8 x 8 cm

La composizione e i parametri di elettrofilatura ottimizzati per la soluzione di PVDF sono i seguenti:

PANI tq (o 300)	10wt%
PVDF	40 wt%
Acetone	35 wt%
DMF	15 wt%
Viscosità	~250 cP
E	1,25 kV/cm
Flusso	1.5 ml/h
T	20°C
RH	35%

#### 5.1.4 Caratterizzazione elettrochimica del mat funzionalizzato

I mat nanofibrosi funzionalizzati con PANI sono stati sottoposti a caratterizzazione elettrochimica. Un aspetto fondamentale che ha richiesto particolare attenzione è stato il metodo usato per collocare il materiale sul RDE per le misure elettrochimiche. Dal momento che il mat funzionalizzato può fungere esso stesso da strato elettrocatalitico, si è voluto evitare l'uso di altri materiali di supporto o binder di qualunque tipo. Quindi porzioni di mat sono state posizionate direttamente sul portacampioni in glassy carbon e fissati con un minimo quantitativo di grafite colloidale. È stato verificato che la grafite colloidale non avesse alcuna attività elettrocatalitica e che quindi non potesse alterare le misure condotte sui mat.

Alcune delle tipiche curve CV e LSV a diverse velocità di rotazione acquisite sui mat di PVDF funzionalizzato con PANI tq e PANI 300 in soluzioni di HClO<sub>4</sub> 0.1 M e KOH 0.1 M sono riportate di seguito.

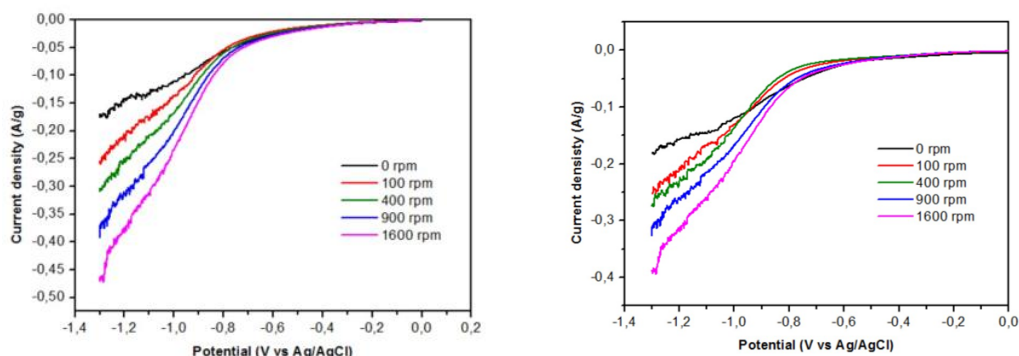


Figura 10: Curve LSV del mat funzionalizzato con PANI tq (a sinistra) e PANI 300 in HClO<sub>4</sub>

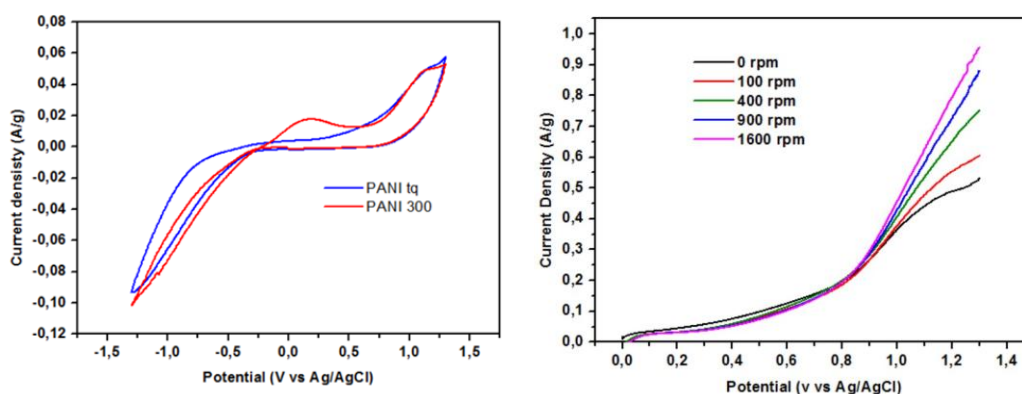


Figura 11: Curve CV e LSV del mat funzionalizzato con PANI tq e PANI 300 in KOH

La PANI tq ha dimostrato di avere attività elettrocatalitica sia per la reazione ORR che OER. Il numero di elettroni scambiati nella reazione è stato calcolato in base all'equazione di Koutecký-Levich, come riportato dettagliatamente nel RT della line LA 5.5 "Studio elettrochimico e spettroelettrochimico di materiali innovativi per applicazioni energetiche" del Co-beneficiario UniSalenIngInd2.

Un'ulteriore verifica è stata condotta misurando l'attività elettrocatalitica della soluzione di PVDF contenente PANI tq prima di essere usata per l'elettrofilatura. Il campione per l'analisi elettrochimica è stato ottenuto per dropping su un substrato di glassy carbon. Dopo evaporazione del solvente, l'aspetto della superficie della soluzione è quello visibile in Figura 12. Sono presenti porosità, ma, alla luce delle misure elettrochimiche (Figura 7) sono risultate non sufficienti per la diffusione al suo interno dell'elettrolita. La struttura nanofibrosa del mat ha una superficie esposta molto maggiore e quindi rende maggiormente disponibili i siti attivi per l'elettrocatalisi.

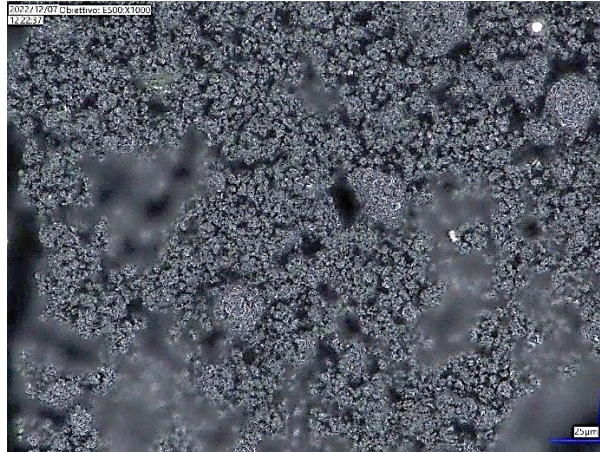


Figura 12: Immagine al MO digitale della superficie del campione ottenuto per dropping della soluzione di PANI sale preparata per l'elettrofilatura

## 5.2 Funzionalizzazione con Polipirrolo (PPy)

### 5.2.1 Analisi del materiale

Analogamente a quanto fatto per la PANI sale, il PPy commerciale (Aldrich, cod. 482552) fornito in soluzione acquosa al 5wt%, dopato con conducibilità  $>0.005$  S/cm, è stato caratterizzato dal punto di vista dimensionale e termico. Di seguito sono riportati la distribuzione granulometrica misurata mediante DLS e la curva TGA. La granulometria misurata del PPy è inferiore al nanometro. Dal momento che il degrado del PPy avviene già a temperature intorno a  $200^{\circ}\text{C}$ , si è preferito usare il materiale commerciale senza alcun trattamento termico.

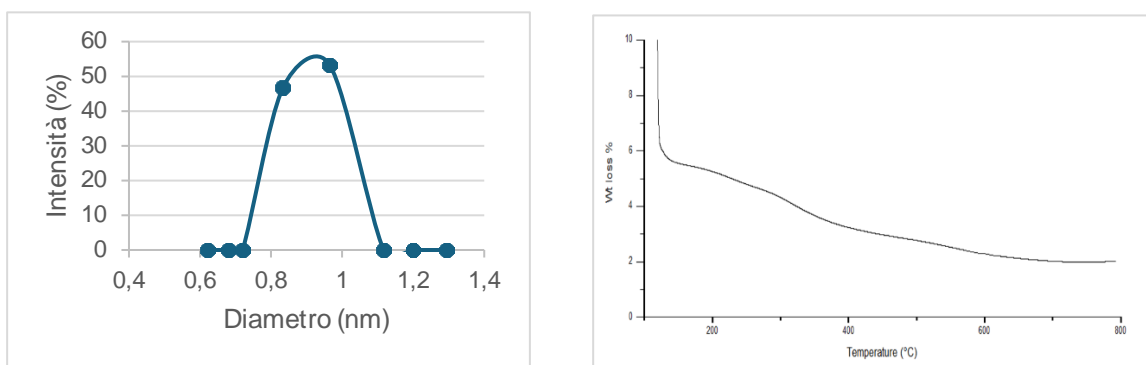


Figura 13: DLS e TGA valutate sulla soluzione commerciale di PPy al 5wt% in acqua

### 5.2.2 Funzionalizzazione del mat polimerico

Sulla scorta delle attività svolte con la nanopolvere di PANI, sono state fatte prove di elettrofilatura di soluzioni di PVDF additivate con PPy. Tali prove sono state limitate dalla presenza dell'acqua in cui era disperso il PPy. Infatti, è stato possibile utilizzare un contenuto massimo di soluzione di PPy pari a  $200\ \mu\text{l}$  in un volume totale di soluzione di

PVDF di 10 ml, in quanto oltre tale valore il processo di ES non ha permesso di ottenere un mat di nanofibre ma solo un deposito irregolare e non fibroso.

Mat con un contenuto nella soluzione di PVDF di 50, 100 e 200  $\mu$ l di soluzione acquosa di PPy sono raffigurati nella Figura 14 (denominate come PPy 50, PPy 100 e PPy 200). Il colore piú chiaro delle membrane con 50 e 100  $\mu$ l di soluzione di PPy rispetto a quello con 200  $\mu$ l è indice di un contenuto di polimero conduttore molto basso.

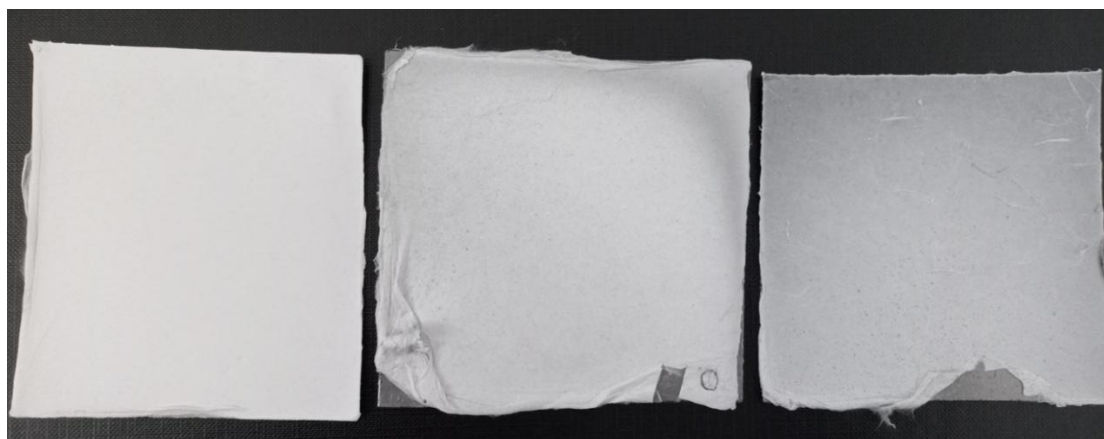


Figura 14: Foto dei mat di PVDF caricati con 50, 100 e 200  $\mu$ l di soluzione di PPy al 5% in una soluzione madre di 10 ml di PVDF

### 5.2.3 Caratterizzazione elettrochimica del mat funzionalizzato

La caratterizzazione elettrochimica effettuata sulle membrane PPy 100 e PPy 200 indica che anche il mat contenente PPy ha attività elettrocatalitica nei confronti delle reazioni ORR e OER.

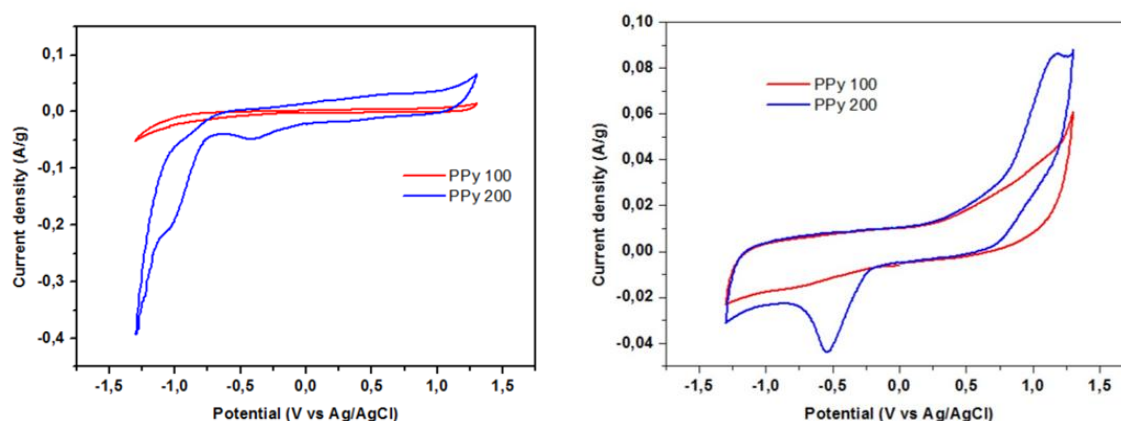


Figura 15: curve CV su mat in PVDF funzionalizzato con PPy in HClO<sub>4</sub> (a sinistra) e in KOH (a destra)

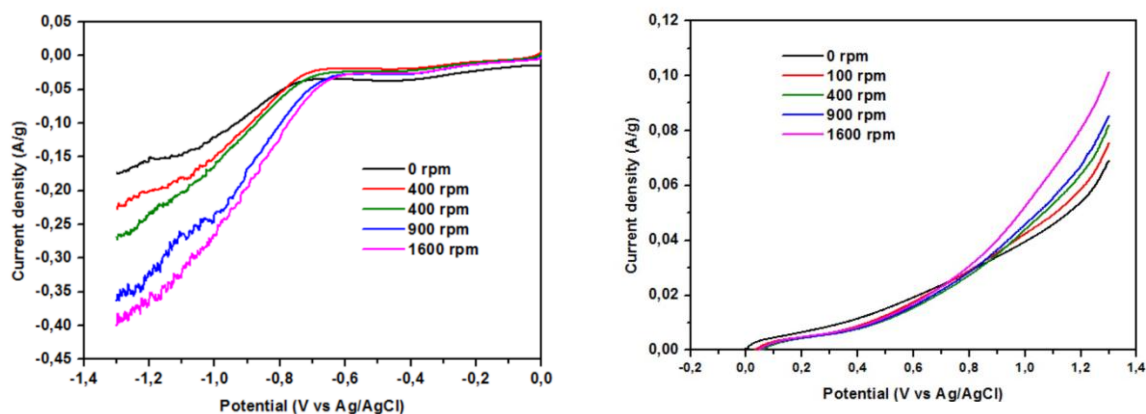


Figura 16: Curve LSV su mat in PVDF funzionalizzato con PPy 200 in HClO<sub>4</sub> (a sinistra) e in KOH (a destra)

### 5.3 Conclusioni

Le attività svolte in questo triennio dimostrano che l'impiego dei materiali a base di carbonio in forma di nanofibre ha ottime potenzialità per la catalisi elettrochimica sostenibile, grazie all'uso di risorse abbondanti e tecniche avanzate di ingegneria dei materiali. Occorre sicuramente approfondire alcuni aspetti legati alla natura e alla cinemica delle reazioni sui siti catalitici presenti su tali materiali carboniosi, anche in funzione delle condizioni di preparazione e della composizione.

### 5.4 Riferimenti

1. M. Arif, A. Mahsud, T. Muhmood, F. L. Deepak, Design, synthesis, and electronic structure modulation of ORR electrocatalysts, *J Envir Chem Eng* 12 (2024) 113417
2. X. Xie, H. Peng, G. Ma, Z. Lei, Y. i Xu, Recent progress in heteroatom doping to modulate the coordination environment of M-N-C catalysts for the oxygen reduction reaction, *Mater Chem Front*, 7 (2023), 2595-2619
3. D.G. Lee, S. H. Kim, J. Lee, S. Shin, S. H. Joo, Y. Lee, C. Park, Y. Kwon, S. K. Kwak, H. K. Song, Double activation of oxygen intermediates of oxygen reduction reaction by dual inorganic/organic hybrid electrocatalyst, *Nano Energy* 86 (2021) 106048
4. Á. L. Chávez-Hernández, C. M. Ramos-Castillo, A. Olivas, A. D. Delgado, et al, Surface Engineering of N-Doped Carbon Derived from Polyaniline for Primary Zinc-Air Batteries, *Chem Nano Mat* 10(2024), e202400361
5. Q. Jiang, M. Liu, C. Shao, X. Li, H. Liu, X. Li, Y. Liu, Nitrogen doping polyvinylpyrrolidone-based carbon nanofibers via pyrolysis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with tunable chemical states and capacitive energy storage, *Electra Acta* 330 (2020) 135212
6. A. Chinnappan, H. Bandal, S. Ramakrishna, H. Kim, Facile synthesis of polypyrrole/ionic liquid nanoparticles and use as an electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Chem Eng J*, 335 (2018), 215 - 220

7. B. Vishnu, S. Sriram, J. Jayabharathi, Green synthesis of fusiform-shaped Fe-PANI as a phenomenal dual electrocatalyst for overall water splitting and assessment of its sustainability standards, *New J Chem*, 47 (2023), 5977 – 5990
8. Z. Rozlívková, M. Trchová, M. Exnerová, J. Stejskal, The carbonization of granular polyaniline to produce nitrogen-containing carbon, *Synthetic Metals*, 161 (2011), 1122–1129
9. R. A. Omar, K. A. Omar, B.A. Abdullah, Polyaniline: Synthesis, Characterizations and Study their Antibacterial Activity, *J Chem Bio Phys Sci*, 6(2016), 510-515

## 6 Eventi di disseminazione

-Partecipazione al Congresso Internazionale NanoTechnology 2023 (NN23) Salonicco (GR), 4-7 Luglio 2023: presentazione del poster "Preparation and characterisation of Carbon-based Electrocatalysts", autori M. F. De Riccardis, M. Re, D. Carbone.

-Partecipazione a NANOINNOVATION 2023 Roma, 18-23 Settembre 2023: presentazione del poster "Carbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction", autori M. F. De Riccardis, M. Re, F. Di Benedetto, D. Carbone.