



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Scienze Chimiche

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZA DEI MATERIALI

Tesi di laurea magistrale

**Dicalcogenuri di Mo supportati da carbone
S-doped come catalizzatori HER Pt-free per
elettrolizzatore alcalino**

Relatore: Prof. Christian Durante

Controrelatore: Prof.ssa Laura Calvillo

Laureanda: Elisabetta Campedelli

Anno Accademico 2021-2022

ABSTRACT

Con la crescente preoccupazione per i cambiamenti climatici e con l'aumentare dell'insicurezza energetica a seguito della pandemia Covid-19 e dello scoppio della guerra Russia-Ucraina, la ricerca di fonti di energia pulite e rinnovabili è diventata una delle più importanti sfide per lo sviluppo sostenibile della società e per la salvaguardia del nostro pianeta.

Nell'attuale ricerca di sistemi energetici alternativi, la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) in un mezzo alcalino è un punto cruciale per lo sviluppo sostenibile dell'idrogeno come combustibile green; tuttavia, tale reazione presenta una lenta cinetica a causa delle multiple fasi dissociative dell'acqua in mezzi alcalini.

In questo lavoro si studia un materiale composito di dicalcogenuro di molibdeno supportato da carbone drogato zolfo da utilizzare come catalizzatore per la reazione catodica HER in elettrolita alcalino. Più precisamente, si indagherà sia il ruolo del carbonio come supporto in grado di favorire la dispersione e un migliore utilizzo dei siti attivi sulla superficie, che l'effetto sinergico di zolfo e calcogenuri nell'attività elettrocatalitica.

Indice

Elenco dei simboli.....	5
Elenco degli acronimi	7
Capitolo 1 – Introduzione.....	9
1.1 Economia a idrogeno.....	10
1.2 Elettrolisi: stato dell'arte	11
1.3 Scopo della tesi.....	15
Capitolo 2 – Catalizzatori per HER	17
2.1 HER in elettrolita alcalino.....	17
2.2 Catalizzatori	19
2.3 Materiali compositi come catalizzatori: MoS ₂ su carbone.....	21
2.4 Parametri per lo studio dei catalizzatori.....	22
2.4.1 Sovratensione	22
2.4.2 Tafel Plot	24
2.4.3 Micropolarizzazione	25
2.4.4 Resistenza R _{ct}	26
2.4.5 Energia di attivazione	26
2.4.6 Turnover Frequency	26
Capitolo 3 – Tecniche di indagine	31
3.1 Analisi elementare.....	31
3.2 Caratterizzazione elettrochimica	31
3.2.1 Strumenti	33
3.2.2 Tecniche elettrochimiche.....	34
3.2.3 Preparazione elettrodi	41
3.2.4 Procedura di misura.....	44
3.3 TEM	45

3.4 Spettroscopia Raman	47
3.5 X-Rays Diffraction	48
3.7 Gas-cromatografia	50
Capitolo 4 – Analisi sperimentale	53
4.1 Benchmark: Pt Tanaka.....	53
4.1.1 Misurazioni in cella in vetro	57
4.1.2 Misurazioni in cella Teflon.....	64
4.2 Carboni	67
4.3 Solfuro di Molibdeno - MoS ₂	71
4.4 MoS ₂ su carboni.....	76
4.3.1 MoS ₂ su Vulcan XC-72	76
4.3.2 MoS ₂ su S-doped-C.....	77
4.5 Confronto	78
Capitolo 5 – Test cella elettrolitica.....	83
5.1 Set-up sperimentale	83
5.2 Preparazione catodo HER.....	85
5.3 Dati e analisi sperimentali	87
Conclusioni.....	95
Appendice.....	97
A1 – Calibrazione elettrodo Hg/HgO	97
A2 – Analisi spettro Raman di carboni.....	98
A3 - Metodi per determinare l’area superficiale elettrochimicamente attiva di Pt.....	99
A3.1 – Deposizione sottopotenziale di idrogeno (HUPD).....	99
A3.2 - CO stripping.....	101
A4 - Capacità del doppio strato	103
Bibliografia.....	106

Elenco dei simboli

F	Costante di Faraday	96485.33 C mol ⁻¹
R	Costante universale dei gas	8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
$\Delta\tilde{\nu}$	Raman Shift	cm ⁻¹
T	Temperatura	K
Φ	Flusso	SCCM ¹
i_0	Corrente di scambio	A
η	Sovratensione	V

¹ SCCM è la sigla di *Standard Cubic Centimeters per Minute* e rappresenta un'unità di misura del flusso.

Elenco degli acronimi

AWE	Alkaline Water Electrllysis
CB	Carbon Black
CE	Counter Electrode
CAT	Climate Action Tracker
CV	Cyclic Voltammetry
DFT	Density Functional Theory
ECA	Electro-Chemical Activation
ECSA	Electrochemically Active Surface Area
GC	Glassy Carbon
HER	Hydrogen Evolution Reaction
LSV	Linear Sweep Voltammetry
NHE	Normal Hydrogen Electrode
OER	Oxygen Evolution Reaction
OCP	Open Circuit Potential
PEM	Proton Exchange Membrane
PGM	Platinum Group Metal
RDE	Rotating Disk Electrode
RE	Reference Electrode
RHE	Reversible Hydrogen Electrode
UHV	Ultra High Vacuum
VRE	Variable Renewable Energy
WE	Working Electrode
TE	Trasferimento Elettronico
TEM	Transmission Electron Microscope
TMD	Transition Metal Dichalcogenides
TS	Tafel Slope
TOF	Turnover Frequency

Capitolo 1 – Introduzione

La pandemia COVID-19 e la guerra della Russia all'Ucraina hanno avuto un impatto sull'economia globale, compreso il settore energetico.

La pandemia ha causato fluttuazioni drastiche nella domanda di energia, shock del prezzo del mercato del petrolio, interruzioni nelle catene di approvvigionamento energetico e ostacolato anche gli investimenti energetici. Più precisamente, Zakeri et al. riportano che, durante la pandemia, il settore energetico ha registrato un drastico calo della domanda di energia a causa della riduzione della mobilità e delle attività economiche. Un esempio è la domanda nel settore dei trasporti che è diminuita del 50% nei paesi soggetti a lockdown rispetto allo stesso periodo di un anno ordinario [1].

Il risultato di questi cambiamenti ha portato le società di servizi energetici ad una riduzione delle vendite e ad un aumento del prezzo dell'energia una volta che le misure di blocco erano state revocate all'inizio del 2021.

In aggiunta, mentre molte economie stavano ancora cercando di riprendersi dall'impatto della pandemia, l'invasione dell'Ucraina da parte della Federazione Russa e la successiva guerra hanno aggravato notevolmente la crisi energetica. Poiché l'Unione Europea (UE) si serve di consistenti importazioni di energia dalla Russia (gas naturale, petrolio e carbone), il conflitto geopolitico ha aggravato la crisi dei prezzi dell'energia comportando dibattiti tra gli stati membri dell'UE sulle politiche energetiche efficaci per assicurare un approvvigionamento energetico, pur mantenendo alta l'attenzione sull'obiettivo climatico.

La ricerca di approvvigionamenti energetici alternativi a quelli russi manterrà sicuramente alte le emissioni di CO₂, infatti, ovunque sta crescendo l'uso del carbone per compensare la carenza di gas naturale.

In generale, secondo la stima del Climate Action Tracker (CAT), si prevede un innalzamento della temperatura di circa 2.1°C entro il 2100 considerando i piani attuali di riduzione delle emissioni di CO₂ [2]

La recente conferenza COP26 di Glasgow ha posto come obiettivo quello di azzerare le emissioni nette a livello globale entro il 2050 e di limitare l'aumento delle temperature a 1.5°C. Inoltre, ha incoraggiato le nazioni a lavorare assieme per combattere la crisi climatica, rafforzando la collaborazione tra i governi, le imprese e la società civile.

Attualmente i maggiori produttori di CO₂ sono le centrali termiche a carbone, a combustibili fossili e a gas metano, e sono anche coloro che contribuiscono maggiormente alla fornitura mondiale di energia. Negli ultimi decenni sono state esplorate diverse fonti alternative eco-compatibili e rinnovabili come l'energia solare, eolica, idroelettrica, geotermica, a biomasse e oceanica. Nonostante il consumo di energia rinnovabile stia aumentando di anno in anno, la produzione intermittente risulta essere un problema per l'utilizzo nella società globale. L'impiego di adeguati sistemi di accumulo dell'energia, tra cui l'idrogeno, può aiutare a risolvere tale problematica.

L'idrogeno è stato individuato come composto utilizzabile per immagazzinare energia senza produrre scarti nocivi e può essere prodotto tramite l'elettrolisi dell'acqua. Successivamente, tale gas è mantenuto sotto specifiche pressioni in bombole e può essere facilmente riconvertito in energia elettrica tramite l'utilizzo di Fuel Cells (FCs).

1.1 Economia a idrogeno

Il ciclo di produzione di idrogeno e la sua conversione in energia elettrica sono i pilastri dell'economia a idrogeno, termine coniato da John Bockris nel 1970.

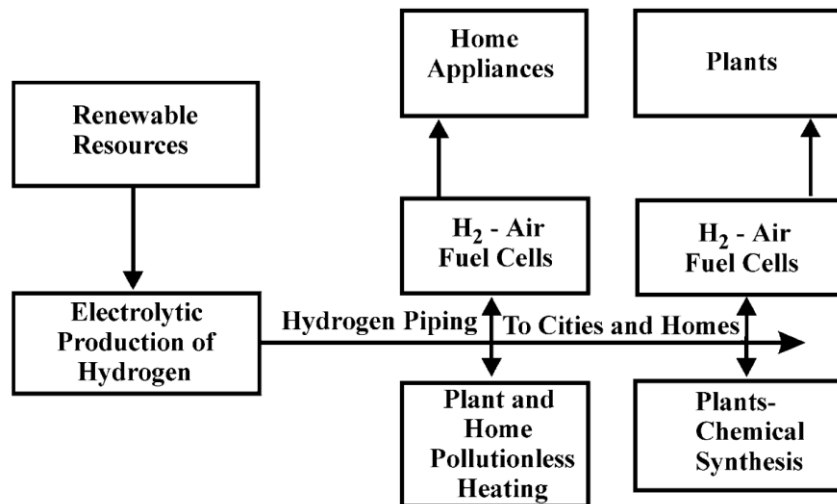


Figura 1 – Sistema energetico a idrogeno [3].

L'economia basata sull'idrogeno è un modello di sistema che prevede lo stoccaggio delle varie forme di energia sotto forma di idrogeno ed il suo trasporto su grandi distanze. Come mostrato in Figura 1, l'idrogeno può essere usato sia per creare elettricità dalle FCs, che può essere bruciato in modo pulito nell'aria per

fornire energia per il riscaldamento degli ambienti, per sostituire il gas naturale nell'industria e per il funzionamento dei mezzi pesanti (aerei, navi e treni) [3].

Attualmente non è stata ancora avviata una vera e propria economia a idrogeno e ciò è dovuto ad alcuni problemi legati all'uso di tale gas come vettore energetico. Infatti, l'idrogeno è un gas difficile da trasportare e da immagazzinare dato che esso possiede una bassa densità volumetrica e una temperatura di liquefazione pari a 20 K (corrispondente a -252°C).

Attualmente la produzione globale di idrogeno proviene principalmente da combustibili fossili, in particolare da gas naturale, rilasciando in atmosfera grandi quantità di CO_2 . L'unico idrogeno sostenibile al 100% e commercialmente praticabile è noto come "idrogeno verde", che si ottiene attraverso l'elettrolisi dell'acqua in speciali celle elettrochimiche alimentate da elettricità prodotta da fonti rinnovabili.

Dunque, l'idrogeno può diventare un elemento essenziale per accelerare la transizione energetica. La ricerca scientifica rivolta ai materiali può apportare nel futuro prossimo consistenti miglioramenti nei sistemi di produzione di idrogeno in modo sostenibile sia per l'ambiente che per l'economia.

1.2 Elettrolisi: stato dell'arte

Nel mondo vengono prodotte annualmente circa 120 milioni di tonnellate di idrogeno, di cui due terzi sono idrogeno puro e un terzo è una miscela di altri gas. La produzione di idrogeno viene utilizzata principalmente per la raffinazione del petrolio grezzo e per la sintesi di ammoniaca e metanolo, che insieme rappresentano quasi il 75% della domanda combinata di idrogeno puro e misto.

Il 95% della produzione odierna di idrogeno si basa principalmente su gas naturale e carbone, mentre il restante 5% dell'idrogeno globale è prodotto da elettrolisi come sottoprodotto della produzione di cloro [4].

Inoltre, è bene specificare che l'elettrolisi dell'acqua permette di ottenere idrogeno con un'elevata purezza (99.3-99.8% o più), necessaria per il suo utilizzo nella maggior parte delle applicazioni comuni, come le FCs e per le sintesi [5].

Nonostante molti studi prevedano che l'elettrolisi dell'acqua diventerà economicamente sostenibile a lungo termine, attualmente non vi è una produzione significativa e finanziariamente soddisfacente di idrogeno verde.

Una delle principali barriere che impediscono il pieno contributo dell'idrogeno verde alla transizione energetica è il suo elevato costo di produzione.

Prima di tutto, l'idrogeno verde prodotto usando elettricità a partire da un impianto Variable Renewable Energy (VRE) può costare più di due o tre volte dell'idrogeno grigio (prodotto dallo steam-reforming del metano). È bene specificare che il costo di produzione dell'idrogeno verde dipende dal costo degli elettrolizzatori, dal loro fattore di capacità² che misura il tempo di utilizzo effettivo dell'elettrolizzatore e dal costo dell'elettricità prodotta da energia rinnovabile. Da Figura 2 si osserva che se il fattore di capacità dell'impianto di idrogeno verde è basso (meno di 876 ore a pieno carico all'anno) allora tali costi di investimento si traducono in un costo dell'idrogeno verde di 5-6 \$/kg o superiore, anche quando l'elettrolizzatore funziona con elettricità pari a zero. In confronto, il costo dell'idrogeno grigio è pari circa a 1-2 \$/kg (considerando una fascia di prezzo del gas naturale di circa 1.9-5.5 \$/GJoule). Logicamente, considerando fattori di carico più elevati, i costi di investimento contribuiscono in misura minore al costo dell'idrogeno verde per chilogrammo. Pertanto, all'aumentare del fattore di carico dell'impianto, il contributo del costo di investimento dell'elettrolizzatore al costo finale di produzione di idrogeno per chilogrammo diminuisce e il prezzo dell'elettricità diventa una componente di costo più rilevante [4]. Tuttavia, dati i costi elevati degli elettrolizzatori odierni, sarebbe necessaria elettricità a basso costo per riuscire a produrre idrogeno verde a un prezzo paragonabile a quello dell'idrogeno grigio.

In aggiunta, anche il costo iniziale di investimento incide sul costo finale dell'idrogeno: in Figura 2 si riporta che nel 2020 il costo di investimento per un elettrolizzatore alcalino era di circa 750-800 \$/kW ed è possibile constatare che al diminuire di tale costo diminuisce il prezzo di produzione dell'idrogeno in funzione del fattore capacità.

² Il fattore di capacità può variare da 0 a 100% e rappresenta le ore medie di utilizzo a pieno carico di un elettrolizzatore rispetto al numero totale di ore in un anno (8760 h).

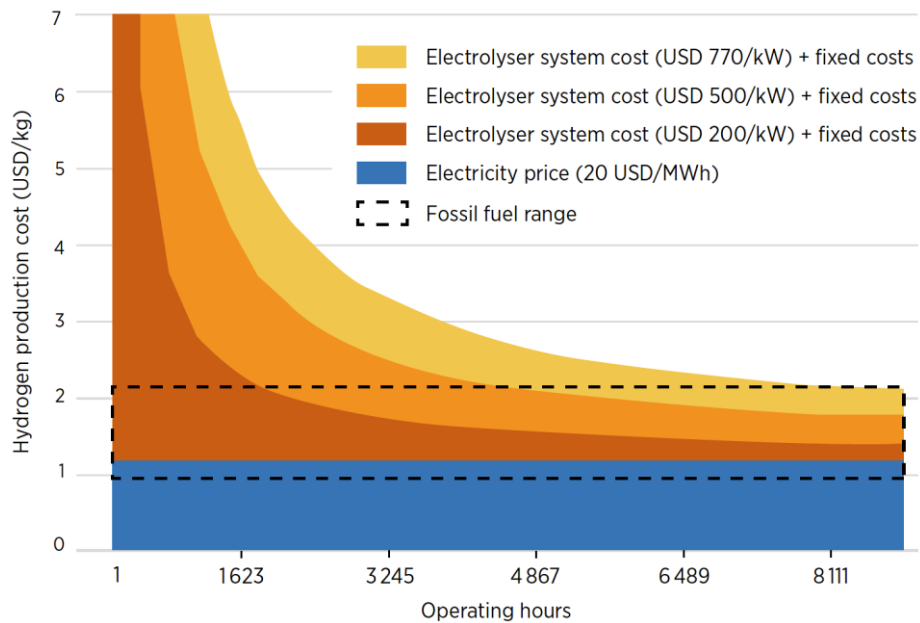


Figura 2 – Costo di produzione dell'idrogeno in funzione del costo dell'elettrolizzatore, del prezzo dell'elettricità e delle ore di esercizio. Note: costi operativi fissi = 3% del costo del capitale; fossil fuel range = idrogeno grigio, considerando un costo del carburante di 15 – 55 \$/GJoule per carbone e gas naturale [4].

L'attuale obiettivo dei produttori di idrogeno verde è quello di ridurre i costi degli elettrolizzatori. Per migliorare le prestazioni di questi dispositivi la ricerca scientifica rivolta ai materiali si sta occupando dello sviluppo di elettrocatalizzatori ad alte prestazioni e a basso costo per accelerare le reazioni elettrochimiche sulla superficie degli elettrodi.

L'elettrolisi consiste nella scissione elettrochimica dell'acqua in idrogeno e ossigeno. Tale fenomeno consiste in due semi-reazioni: la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) e la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER), che hanno luogo rispettivamente al catodo e all'anodo.

L'elettrolisi dell'acqua può avvenire in celle elettrochimiche che lavorano ad alta oppure bassa temperatura. Le tecnologie dell'elettrolisi che possono svolgere un ruolo chiave per l'intera filiera dell'idrogeno verde sono quelle a bassa temperatura, poiché consentono alla produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili di interagire in modo efficace ed efficiente per la produzione di un vettore energetico gassoso a zero emissioni di CO₂.

Le attuali tecnologie di scissione dell'acqua elettrochimica a bassa temperatura includono l'elettrolisi dell'acqua alcalina (AWE), a membrana a scambio protonico (PEMWE) e a membrana a scambio anionico (AEMWE).

Gli elettrolizzatori alcalini KOH e quelli a membrana a scambio protonico (PEM) sono le principali tecnologie disponibili in commercio, in quanto presentano i vantaggi di facile funzionamento e di design semplice e compatto. Con l'avvento

delle membrane a scambio anionico (AEM) negli anni passati, i sistemi di elettrolisi basati su tali membrane possono sfruttare i vantaggi sia dei sistemi ad elettrolita liquido (soluzioni di KOH) che di quelli con tecnologia PEM, tuttavia, necessitano ancora di sviluppo per raggiungere livelli di durata e prestazioni accettabili.

D'altra parte, un numero maggiore di metalli è termodinamicamente stabile negli elettroliti alcalini rispetto a quelli acidi ai potenziali di elettrolisi dell'acqua. In ambiente acido, i materiali stabili sono limitati ai metalli preziosi, come il platino. Inoltre, la corrosione di molti metalli in mezzi acidi limita significativamente la scelta dei materiali degli elettrodi ad alcuni elettrocatalizzatori a base di metalli preziosi e terre rare, limitando così l'applicazione su larga scala di PEMWE [6]. Dunque, la tecnologia AWE consente di utilizzare elettrodi di metalli non nobili e si è affermata come la tecnologia più vicina alla realizzazione industriale su larga scala, evidenziando ancora una volta l'importanza della ricerca di efficienti materiali catalizzatori Pt-free negli impianti di elettrolisi alcalina dell'acqua.

1.3 Scopo della tesi

Convenzionalmente i catalizzatori per la reazione HER alcalina sono basati sui metalli Platinum Group Metals (PGM) in quanto possono fornire ottime velocità di reazione; tuttavia, tali catalizzatori PGM, presentano una bassa reperibilità e un alto costo ostacolando notevolmente l'applicazione su larga scala.

Uno dei principali temi di ricerca in questo campo è la riduzione del loading del catalizzatore sull'elettrodo. Il principale catalizzatore HER è il Pt/C commerciale che permette di ridurre la quantità di Pt e di ottenere una buona dispersione dello stesso, aumentando notevolmente l'area superficiale esposta del catalizzatore.

I PGM possiedono ancora un'attività HER incomparabile in mezzo alcalino, motivo per cui i ricercatori si sono concentrati sullo sviluppo delle loro leghe con metalli di transizione. Studi più recenti hanno focalizzato l'attenzione sulla progettazione di catalizzatori HER alcalina PGM-free, utilizzando materiali a base di elementi abbondanti sulla terra, in particolare metalli di transizione economici (Fe, Co, Ni, Mo, W, ecc.) ed elementi non metallici (C, N, S, O, ecc.).

Tra i catalizzatori PGM-free che hanno avuto la storia più lunga e importante vi sono i dicalcogenuri di metalli di transizione (TMDs) a causa della loro affascinante struttura, delle loro proprietà elettrocatalitiche, della loro stabilità chimica e del loro basso costo. Il TMD più studiato per la reazione HER è il MoS₂ che è stato segnalato per la prima volta nel 2005 come un promettente catalizzatore grazie ai suoi siti marginali che possono guidare in modo efficiente l'HER. Poiché le proprietà elettrocatalitiche del solfuro di molibdeno dipendono dalla densità di siti attivi esposti, ne consegue che la nanostrutturazione di tali materiali può significativamente migliorare l'attività di reazione [7].

Un'ampia ricerca è attualmente dedicata alla costruzione di eterostrutture per sviluppare una promettente classe di materiali che benefici degli effetti sinergici di ciascun costituente dando luogo, di conseguenza, a una migliore funzionalità, stabilità ed efficienza [8].

Dato che il carbone assicura una buona conduttività migliorando la distribuzione del metallo all'interno dello strato catalizzatore e che il MoS₂ nanostrutturato risulta essere molto promettente nel campo dei catalizzatori PGM-free, lo scopo di questa tesi è lo studio degli effetti del carbone drogato zolfo su MoS₂ nanometrico per HER alcalina.

Capitolo 2 – Catalizzatori per HER

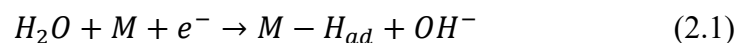
La scissione elettrolitica dell'acqua si è quindi dimostrata una tecnologia efficiente e pulita rispetto ad altre strategie di produzione dell'idrogeno, in quanto fornisce una facile opportunità di accoppiamento dell'impianto con le fonti rinnovabili. Finora sono stati riportati pochi elettrocatalizzatori in grado di competere con il platino in mezzo alcalino in termini di efficienza della reazione HER. Pertanto, risulta di fondamentale importanza approfondire il meccanismo di reazione verificando le leggi di base della cinetica degli elettrodi che potrebbero gettare le basi per consentire la ricerca di nuovi ed efficienti elettrocatalizzatori.

2.1 HER in elettrolita alcalino

È noto che l'elettrolisi dell'acqua in diverse soluzioni elettrolitiche segue vie diverse di reazione. Se da un lato il grande numero di protoni disponibili promuove la catalisi di HER negli elettroliti acidi, l'HER è relativamente più difficile da ottenere in un mezzo alcalino ai medesimi potenziali.

Infatti, l'HER in soluzione alcalina ha bisogno di energia extra per produrre protoni rompendo la molecola d'acqua, influenzando di conseguenza la velocità complessiva di reazione.

Varie ricerche teoriche e sperimentali hanno studiato i meccanismi di HER in mezzo alcalino scoprendo che tale reazione coinvolge principalmente due fasi. La prima fase consiste nella reazione di Volmer (adsorbimento elettrochimico di idrogeno) durante la quale un protone reagisce con un elettrone per generare un atomo adsorbito H_{ad} sulla superficie del materiale elettrodico M:

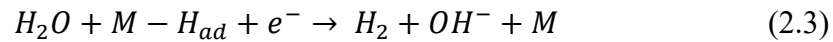


La seconda fase è la reazione di formazione di H_2 che può avvenire seguendo due percorsi differenti:

- la reazione di Tafel consiste in un desorbimento chimico, quale



- la reazione di Heyrovsky consiste in un desorbimento elettrochimico, quale



Dato che l'attività catalitica di HER può diminuire di due ordini di grandezza a pH elevato rispetto all'ambiente acido allora è ragionevole supporre che l'energia necessaria a rompere il legame covalente $H - OH$ debba essere superiore a quella richiesta dal legame dativo $H^* - OH_2$ nel caso di elettrolita acido. In aggiunta, gli ioni OH^- possono avvelenare i siti metallici dato che si adsorbe fortemente al catalizzatore a base di metalli nobili, ostacolandone l'attività catalitica.

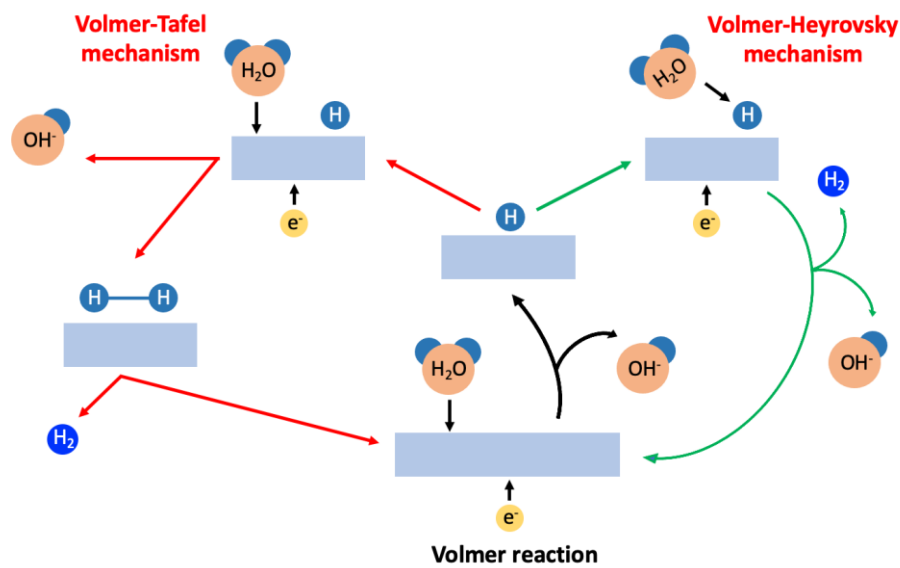


Figura 3 - Schema illustrativo dei meccanismi di HER in ambiente alcalino.

Generalmente, in catalisi, la molecola reagente entra in collisione con la superficie trasformandosi in un intermedio legato, quindi poi la seconda molecola colliderà con l'intermedio reagendo, dando luogo a una serie di step aggiuntivi. Quando ciò si verifica, i legami interni dei reagenti possono essere indeboliti a causa dell'interazione con i catalizzatori, abbassando così la barriera energetica per la reazione in questione. Quindi, un catalizzatore dovrebbe legarsi fortemente ai reagenti e agli intermedi in modo che sia alta la probabilità di adsorbimento sulla superficie, consentendo in questo modo il verificarsi della reazione. Tuttavia, se il catalizzatore forma un legame troppo forte con gli intermedi, allora i prodotti formati sul catalizzatore non riescono a desorbire, comportando anche un avvelenamento del catalizzatore stesso.

Pertanto, il principio di Sabatier afferma che il catalizzatore ottimale lega un intermedio in modo sufficientemente forte da permettere ai reagenti di legarsi, ma

abbastanza debolmente da consentire un facile desorbimento del prodotto. Quando l'attività di un catalizzatore è plottata in funzione della reattività si ottiene una curva piccata denominata *Sabatier plot*, o *Volcano plot*.

I Volcano plot sono usati solitamente come principio guida per predire i metalli con la H-binding energy ottimale da usare come elettrocatalizzatori HER in ambiente acido: i PGMs sono i materiali che mostrano l'attività più alta e si trovano nell'apice della curva (Figura 4). Sebbene in mezzi acidi questo approccio sia altamente affidabile, in condizioni alcaline non è così predittivo ed in alcuni casi non si osservano chiare tendenze di attività catalitica. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che in ambiente alcalino H_{ads} proviene dalla scissione della molecola d'acqua e quindi, anche l'adsorbimento/desorbimento di $-OH^*$ sulla superficie del catalizzatore non può essere ignorato [9].

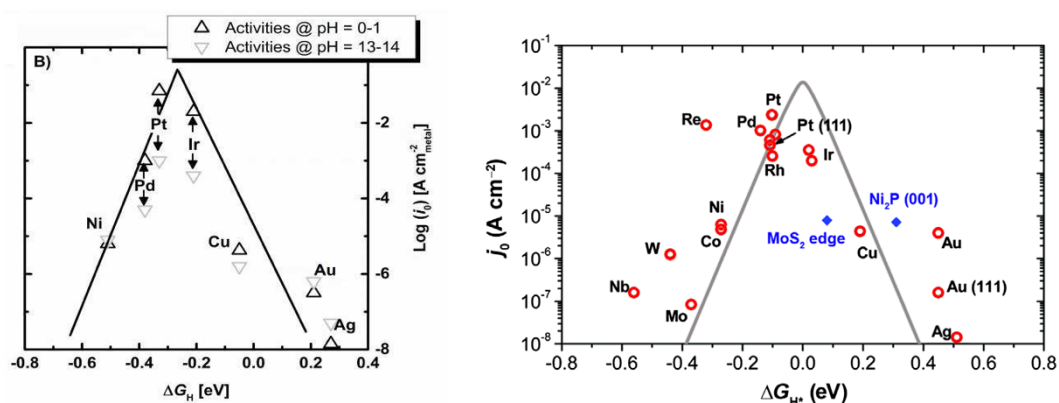


Figura 4 - a) Volcano plot che mostra le energie di adsorbimento dell'idrogeno in funzione delle densità di corrente di scambio HER misurate in ambiente acido e basico [39]; b) Volcano plot per HER in ambiente acido in cui è possibile individuare la buona attività dei bordi di MoS_2 [40].

In tale contesto, nonostante i dicalcogenuri di metalli di transizione siano buoni catalizzatori per l'adsorbimento degli intermedi H_{ads} (vedi Figura 4b), il loro inefficiente processo di dissociazione dell'acqua (Volmer step) insieme alla tendenza del forte adsorbimento della specie $-OH^*$ sul catalizzatore portano ad una consistente limitazione delle prestazioni di HER in soluzioni alcaline e quindi all'impossibilità di predire la sua attività dal *Volcano plot*.

2.2 Catalizzatori

Il continuo miglioramento tecnologico e l'innovazione dei materiali sono ancora altamente auspicabili per ridurre drasticamente il costo del processo di elettrolisi dell'acqua.

Gli elementi utilizzati per la costruzione degli elettrolizzatori HER possono essere raggruppati in base alle proprietà fisiche e chimiche generali in tre categorie:

- i. PGM, di cui il Pt è il catalizzatore HER per eccellenza;
- ii. Elettrolizzatori a base di metalli di transizione o loro leghe, quindi PGM-free (principalmente Fe, Co, Ni, Cu, Mo e W);
- iii. Elettrolizzatori non metallici (inclusi B, C, S, N, P, Se).

Ad oggi, quasi tutti gli elettrocatalizzatori HER privi di metalli nobili sono stati sintetizzati sulla base dei suddetti dodici elementi non preziosi.

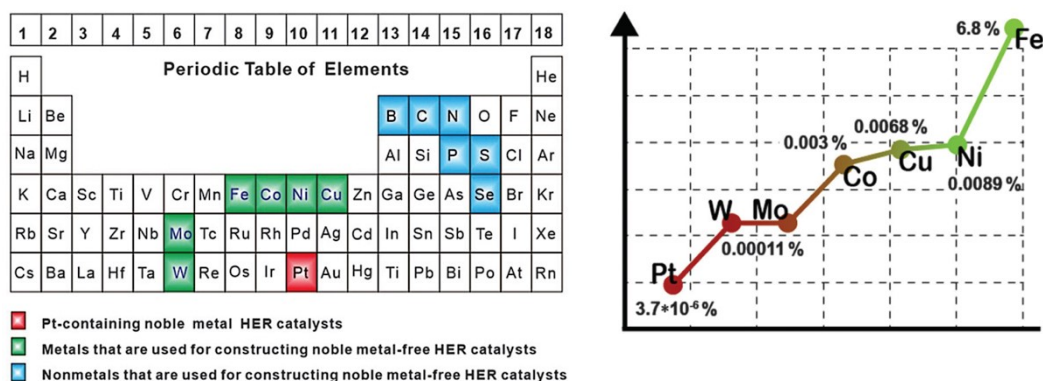


Figura 5 – a) Elementi utilizzati per la costruzione di elettrocatalizzatori HER [41]; b) Abbondanza sulla crosta terrestre dei metalli utilizzati come elettrocatalizzatori HER [41].

Tuttavia, l'applicazione commerciale di Pt è limitata a causa del suo alto costo e della sua bassa reperibilità. Infatti, l'abbondanza di Pt sulla crosta terrestre è pari a circa $3.7 \times 10^{-6} \%^3$, che è ordini di grandezza inferiore a quella degli altri metalli non preziosi (vedi Figura 5).

L'abbondanza dei sei metalli non nobili aumenta in ordine crescente da W a Fe in Figura 5. È bene sottolineare che la differenza nella loro abbondanza e nel loro potenziale costo va tenuto in considerazione quando si progetta un elettrocatalizzatore HER.

³ Percentuale in peso.

2.3 Materiali compositi come catalizzatori: MoS₂ su carbone

Nel progresso tecnologico per un'implementazione di un'elettrolisi dell'acqua economicamente praticabile, un requisito fondamentale è lo sviluppo di elettrocatalizzatori altamente attivi e stabili, composti da materiali abbondantemente presenti sulla crosta terrestre. In questa prospettiva Miles and Thomason hanno studiato i metalli di transizione tramite tecniche voltammetriche e riportano che le performance catalitiche per HER segue il seguente ordine: Ni > Mo > Co > W > Fe > Cu [10]. Tra i materiali composti da metalli di transizione abbondanti sulla terra vi sono i TMDs che possono fungere da catalizzatori efficienti per l'evoluzione elettrochimica dell'idrogeno.

Nell'ultimo decennio le nanoparticelle di MoS₂ sono state identificate come catalizzatori promettenti per la reazione di evoluzione dell'idrogeno; al contrario, MoS₂ massivo è un catalizzatore piuttosto scadente. Dunque, poiché le proprietà elettrocatalitiche del solfuro di molibdeno dipendono dalla densità di siti attivi esposti, ne consegue che la nanostrutturazione di tali materiali può significativamente migliorare l'attività di reazione. Inoltre, Jirkovsky et al. spiegano che in ambiente ricco di OH⁻ la formazione di specie Mo-H è inibita, mentre le terrazze contenenti zolfo diventano i siti preferenziali per HER [7].

Un'altra strategia per migliorare le performance catalitiche è la combinazione di MoS₂ con substrati conduttivi in modo tale da aumentare il trasferimento elettronico tra circuito esterno e siti attivi sulla superficie del catalizzatore. Alcuni studi incentrati sulla superficie hanno indicato che la struttura e le proprietà elettroniche del supporto influenzano significativamente la localizzazione spaziale e la stabilità delle specie metalliche. I materiali a base di carbone, che presentano buona conduttività elettrica e inerzia chimica, sono ampiamente utilizzati come supporti per ospitare promettenti elettrocatalizzatori.

Per migliorare ulteriormente la dispersione e la stabilità dei composti metallici, negli ultimi anni anche i materiali di carbone drogati con eteroatomi (N, P, S, ecc.) sono generalmente utilizzati come supporto di composti metallici. Infatti, i materiali carboniosi possono prevenire efficacemente la migrazione e l'aggregazione delle NPs e, allo stesso tempo, la presenza degli eteroatomi è in grado di potenziare sinergicamente le attività dei catalizzatori a base di composti metallici [11].

2.4 Parametri per lo studio dei catalizzatori

Per valutare l'efficacia e l'attività di un materiale elettrocatalizzatore per la reazione HER non esiste un metodo universale. In letteratura è presente una grande varietà di metodologie, tuttavia le differenze tra le strategie adottate possono rendere difficile il confronto finale dei diversi catalizzatori. Inoltre, è bene precisare che tutte le metodologie per la valutazione di parametri per il confronto dell'attività cinetica hanno vantaggi e svantaggi.

Data l'importanza di una scelta appropriata della strategia di studio, si esamineranno in seguito le metodologie standard che verranno impiegate per misurare l'attività dell'elettrocatalizzatore per HER alcalina, oggetto di questa tesi.

2.4.1 Sovratensione

Secondo l'equazione di Nernst, il potenziale di Nernst per la reazione HER riferito all'elettrodo SHE⁴ è pari a 0 considerando le condizioni standard. I processi HER richiedono un maggiore potenziale applicato per superare le barriere cinetiche derivanti dall'elevata energia di attivazione e la scarsa efficienza energetica.

La differenza tra tale potenziale di Nernst e il potenziale richiesto invece per controllare HER è la corrispondente sovratensione (η , overpotential in inglese) del catalizzatore. Tuttavia, una trattazione rigorosa deve tenere in considerazione anche dell'inevitabile resistenza interna (originata dalla resistenza interna dell'elettrocatalizzatore, dalla resistenza al solvente e dalle resistenze di contatto) che introduce una caduta di potenziale ohmico. Tale correzione prende il nome di compensazione e verrà trattata in maniera più approfondita nel Capitolo 3.

Solitamente, vengono utilizzati due valori specifici di sovratensione per confrontare le attività tra diversi catalizzatori: η_{onset} è il valore di onset-overpotential corrispondente al punto di partenza di HER, mentre η_{10} è quello corrispondente a 10 mA/cm².

Tuttavia, senza una definizione rigida, l'ambiguità dell'onset-overpotential lo rende un criterio scadente per il confronto dei diversi elettrocatalizzatori di studio: infatti, osservatori diversi possono assegnare valori di onset-overpotential diversi e inoltre la corrente capacitiva (non faradica) può costituire una frazione

⁴ Standard Hydrogen Electrode.

significativa della corrente totale nella regione dell'onset HER. Infatti, a seconda della superficie del catalizzatore e della velocità di scansione della ciclovoltammetria, il valore di densità di corrente a cui corrisponde η_{onset} potrebbe variare tra 0.5-5 mA/cm² [12].

Un parametro più rilevante con cui confrontare i catalizzatori è il potenziale richiesto per raggiungere una densità di corrente operativa di interesse. Per esempio, nel solar water splitting, si riporta la sovratensione in corrispondenza di 10 mA/cm²_{geom} che è il valore di densità di corrente previsto in un tipico dispositivo con efficienza pari a 12.3% [12]. In questa prospettiva, si identificherà 10 mA/cm²_{geom} come densità di corrente alla quale ricavare il valore di sovratensione da utilizzare per confrontare le attività degli elettrocatalizzatori MoS₂ presenti in questo lavoro.

Quindi, η_{10} è il valore che verrà utilizzato per confrontare le attività di vari elettrocatalizzatori: un η_{10} più piccolo suggerisce un'attività più alta (come mostrato in Figura 6a).

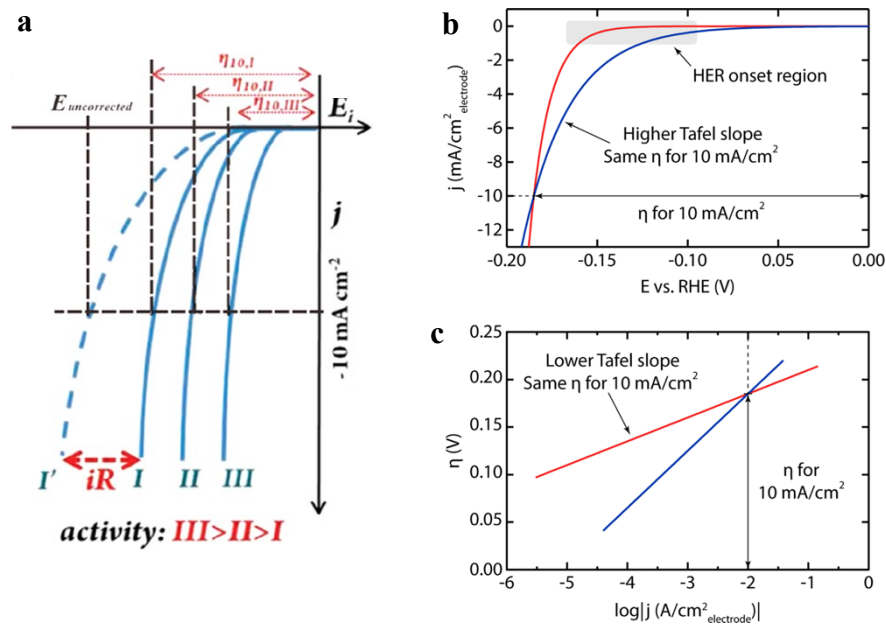


Figura 6 – a) Curve schematiche di polarizzazione HER su diversi elettrocatalizzatori dove si mostra la correzione iR e i valori della sovratensione a seconda dell'elettrocatalizzatore [42]; b) Voltammogrammi a scansione lineare che tracciano la densità di corrente in funzione del potenziale per due diversi catalizzatori [12]; c) Plot di Tafel di due diversi catalizzatori [12].

Infine, si riportano alcune considerazioni su cui porre particolare attenzione in Figura 6c: i catalizzatori necessitano della stessa sovratensione per raggiungere - 10 mA/cm²_{geom}; tuttavia, tali catalizzatori sono caratterizzati da differenti meccanismi HER date le loro diverse pendenze di Tafel ed entrambi potrebbero essere migliore o peggiore rispetto all'altro a seconda dell'applicazione. Il

catalizzatore in blu avrebbe prestazioni migliori per dispositivi a bassa corrente ($< 10 \text{ mA/cm}^2_{\text{geom}}$), mentre il catalizzatore in rosso sarebbe migliore per dispositivi ad alta densità di corrente ($> 10 \text{ mA/cm}^2_{\text{geom}}$).

2.4.2 Tafel Plot

In elettrochimica, si indica con Tafel Plot la rappresentazione della legge di Tafel su un diagramma semilogaritmico:

$$\eta = b \log (j/j_0) \quad (2.4)$$

dove η è la sovratensione, j è la densità di corrente, j_0 è la densità di corrente di scambio⁵ e b è la pendenza di Tafel. Quindi, è possibile ricavare il parametro b dalla parte lineare del plot di η in funzione di $\log (j)$, mentre il parametro j_0 è determinato assumendo $\eta = 0$ nell'Equazione 2.4.

La pendenza di Tafel è una proprietà intrinseca di un catalizzatore ed è strettamente correlato al meccanismo, al rate-determining-step (r.d.s) e alla velocità di HER. In Tabella 1, si mostrano i modelli cinetici di HER. Sebbene tali valori possano essere utilizzati come una guida per identificare i meccanismi di HER, si deve tenere in considerazione che questi calcoli si basano su una rigida serie di presupposti che non sono universalmente validi. Ad esempio, il valore dei coefficienti di trasferimento elettronico, α , degli step elementari possono variare per materiali differenti ed in base alle condizioni sperimentali, e la copertura superficiale dell'atomo H adsorbito può variare significativamente in funzione del potenziale. Per il caso di MoS₂ nanostrutturato, non sorprende che un'ampia gamma di pendenze di Tafel venga osservata a seconda della preparazione del catalizzatore, variando da 40 a 120 mV dec⁻¹.

Tabella 1 - Valori della pendenza di Tafel ottenuti dai modelli cinetici HER alcalina calcolati imponendo il coefficiente di trasferimento elettronico, α , pari a 0.5.

HER step (r.d.s)	Tafel Slop / mV dec⁻¹
<u>Volmer</u> : $H_2O + e^- \rightarrow H^* + OH$	120
<u>Heyrovsky</u> : $H_2O + e^- + H^* \rightarrow H_2 + OH$	40
<u>Tafel</u> : $H^* + H^* \rightarrow H_2$	30

⁵ La densità di corrente di scambio è un parametro cinetico ed è il valore di densità di corrente che corrisponde all'assenza di fenomeni elettrolitici e in condizioni di sovratensione nulla (cioè $E = E_{\text{eq}}$). In tale condizione di equilibrio non si ha il passaggio di una corrente netta all'interfaccia elettrodo-soluzione, quindi $i_{\text{tot}} = 0$ da cui $i_{\text{anodo}} = -i_{\text{catodo}} = i_0$.

La densità di corrente di scambio è un parametro cinetico importante che descrive l'attività catalitica di un elettrocatalizzatore. È bene precisare che il valore specifico della densità di corrente di scambio normalizzata per l'area geometrica dell'elettrodo, in assenza di altre informazioni, non è una metrica ideale per classificare l'attività del catalizzatore poiché non è né un rilevante parametro pratico di performance né una proprietà fondamentale del materiale, dato che dipende sia dalla Turnover Frequency TOF (vedi Paragrafo 2.3.5) che dal numero totale di siti. Riconoscendo che la densità di corrente di scambio specifica del sito può variare di 10 ordini di grandezza tra un buon e un cattivo catalizzatore e che il numero di siti attivi varia tipicamente solo di 2-3 ordini di grandezza tra un film piatto di catalizzatore e un film nanostrutturato, un'elevata densità di corrente di scambio totale è una condizione necessaria, ma non sufficiente per la caratterizzazione delle prestazioni di elettrocatalizzatori molto attivi [12].

In definitiva, sono desiderabili basse pendenze di Tafel, specialmente per applicazioni ad alta corrente come negli elettrolizzatori d'acqua, e alti valori di j_0 . Infatti, un basso valore di b significa che è necessaria meno sovratensione per fornire lo stesso incremento di densità di corrente, implicando una cinetica di trasferimento di elettroni più veloce.

2.4.3 Micropolarizzazione

Solitamente può accadere che non vi sia una ben definita regione di Tafel da cui estrapolare correttamente la densità di corrente di scambio per HER. Pertanto, si utilizzerà la regione di potenziale dove si presenta un andamento lineare della corrente, denominata anche regione di microequilibrio, in cui la classica relazione dei Butler-Volmer (Equazione) presenta un andamento lineare:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (2.5)$$

$$\text{per } \eta \rightarrow 0 (< 50 \text{ mV}): \quad j \approx n\eta \left(\frac{j_0 F}{RT}\right) \quad (2.6)$$

dove n è il numero di elettroni trasferiti ed è pari a 1 per HER, η è la sovratensione applicato nelle vicinanze del potenziale reversibile ($\pm 20 \text{ mV}$ circa), j_0 è la densità di corrente di scambio.

In aggiunta, la densità di corrente di scambio ottenuta da misure al microequilibrio sarà probabilmente affetta da un errore più basso rispetto al valore ricavato tramite l'equazione di Tafel in quanto in quest'ultima stima

contribuiscono sia l'errore della pendenza che dell'intercetta ricavate dal plot lineare.

2.4.4 Resistenza R_{ct}

Come discusso in precedenza, in generale l'HER avanza seguendo il meccanismo di Volmer, di Heyrovsky e/o di Tafel. Tali step di reazione coinvolgono l'adsorbimento sulla superficie dell'elettrodo.

La resistenza R_{ct} di un catalizzatore è riferita al processo di trasferimento di carica all'interfaccia dell'elettrodo. In riferimento a HER, un piccolo valore di R_{ct} indica una maggiore velocità di reazione implicando una più piccola sovratensione da applicare.

È possibile ricavare tale parametro dal reciproco della pendenza del fit lineare ottenuto nella regione di micropolarizzazione:

$$R_{ct} \approx \frac{RT}{Fj_0} \quad (2.7)$$

2.4.5 Energia di attivazione

Sebbene molti lavori su HER si concentrino sull'attività catalitica a temperatura ambiente, è possibile ottenere informazioni significative sulla variazione delle prestazioni catalitiche considerando l'effetto della temperatura sulle attività. Infatti, un basso valore dell'energia di attivazione indica cinetica HER più veloce. L'energia di attivazione è l'energia minima che le molecole devono possedere per reagire per formare un prodotto.

In particolare, l'energia di attivazione elettrochimica E_{att} può essere determinata utilizzando la relazione di Arrhenius [13]:

$$\frac{\partial \log(i_0)}{\partial 1/T} = -\frac{E_{att}}{2.3 R} \quad (2.8)$$

Dunque, si ottiene il valore di energia di attivazione dal plot lineare della densità di corrente di scambio in funzione dell'inverso della temperatura che viene fatta variare tra 273.15 K e 313.15 K, con intervalli costanti di 10 K.

2.4.6 Turnover Frequency

La strategia ideale per comprendere le prestazioni dell'elettrocatalizzatore è misurare l'attività di ciascun sito catalitico, relazionandolo alle proprietà fisiche e

chimiche del sito stesso. Per i catalizzatori di metalli non preziosi, l'attività intrinseca di ciascun sito catalitico è il parametro più importante per avere una comprensione completa delle origini dell'attività catalitica del materiale, necessaria per progettare elettrodi altamente attivi.

Sfortunatamente, i limiti delle attuali tecniche sperimentali rendono questo approccio impegnativo. La maggior parte dei catalizzatori in uso include diversi siti di superficie, ognuno con la propria attività intrinseca e ci sono poche tecniche sperimentali per sondare i singoli siti HER. Inoltre, non solo sono richiesti metodi diversi a seconda del materiale di studio, ma le misurazioni possono essere spesso complicate da correnti non faradiche, dall'instabilità del catalizzatore e/o da limitazioni di trasporto di massa.

La strategia più comune per determinare l'attività intrinseca per sito consiste nel misurare l'attività totale dell'elettrodo e quindi, attraverso una misurazione separata, determinare il numero totale di siti attivi.

Il Turnover Frequency (TOF) è definito come il numero totale di molecole trasformate in un prodotto desiderato per sito catalitico attivo per unità di tempo. Si calcola TOF utilizzando la densità di corrente j (normalizzata per l'area geometrica) e la densità dei siti attivi N secondo la seguente equazione riportata da Zhang et al.:

$$TOF = \frac{j}{2qN} \quad (2.9)$$

dove 2 considera il numero di elettroni trasferiti per la generazione di una molecola H_2 , q è la carica elementare e N è il numero di siti attivi [14].

Tutte le misurazioni dell'attività intrinseca includono la determinazione del numero di siti attivi. Nella maggior parte dei casi, tale stima non è da considerare precisa, bensì solo approssimativa.

A volte le quantità come mass loading, area totale superficiale o area superficiale elettrochimicamente attiva possono essere impiegate per determinare il numero di siti attivi. Dunque, risulta rilevante la tipologia di misura dell'area superficiale utilizzata nella stima di TOF (come mostrato in Figura 7).

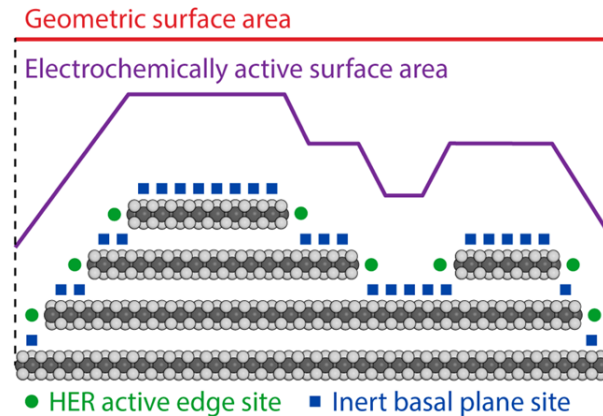


Figura 7 – Rappresentazione 2D della superficie attiva e dei siti attivi per un catalizzatore 2H-MoS₂ cristallino [12].

La normalizzazione dell'attività totale dell'elettrodo in base alla massa del catalizzatore è importante come metrica di prestazione pratica per i catalizzatori a base di metalli preziosi, in cui il costo del materiale del catalizzatore è la preoccupazione primaria. Tuttavia, la normalizzazione della massa è meno comune per i materiali non preziosi, come il solfuro di molibdeno, dato che la massa del catalizzatore non è così critica per il costo del dispositivo.

Inoltre, sebbene utile, questa tecnica non è generalmente la strategia ottimale per misurare l'attività intrinseca perché il numero di siti attivi potrebbe non scalare linearmente con il carico di massa a causa delle variazioni nella morfologia del catalizzatore. Dunque, la misurazione della superficie elettrochimicamente attiva del catalizzatore (in contrapposizione all'area dell'elettrodo geometrico superficiale) è uno degli approcci più comuni per stimare il numero di siti catalitici nei materiali non preziosi [12].

Questa è una strategia appropriata perché il numero di siti attivi spesso scala con la superficie del catalizzatore. I metodi per misurare la superficie attiva comprendono sia l'adsorbimento gassoso che le tecniche elettrochimiche. Le tecniche di adsorbimento gassoso come BET, che si basano sull'adsorbimento di molecole sonda sulla superficie del catalizzatore, sono eccellenti per materiali catalitici eterogenei e possono essere utili per alcuni elettrocatalizzatori, ma queste tecniche possono sovrastimare l'area della superficie attiva adsorbendo un materiale che non è in contatto elettrico con il substrato e quindi non può catalizzare la reazione. Le misurazioni elettrochimiche sono spesso preferite perché sondano direttamente la superficie elettrochimicamente attiva (ECSA).

Sebbene le condizioni utilizzate per queste tecniche di misurazione dell'area superficiale elettrochimica generalmente si avvicinino alle condizioni operative HER in maniera migliore di quelle utilizzate per le tecniche di adsorbimento

gassoso, queste misure potrebbero essere ancora imperfette perché fattori come la struttura della superficie del catalizzatore o l'accessibilità del sito attivo potrebbero cambiare tra le condizioni di misurazione dell'area superficiale e le condizioni operative.

Infine, è bene precisare che per il solfuro di molibdeno una determinazione diretta del numero di siti attivi sarebbe preferita rispetto alle misurazioni della superficie in quanto tale materiale è costituito sia da siti marginali cataliticamente attivi per HER che siti inerti. Tuttavia, nel seguente lavoro si utilizzerà il numero di atomi di Mo esposti in superficie come numero di siti attivi per il MoS₂ seguendo la procedura di calcolo di Kibsgaard et al [15].

Capitolo 3 – Tecniche di indagine

Numerose sono le tecniche sperimentali nello studio e caratterizzazione dei materiali. A seconda del campo di applicazione e del campione da studiare la caratterizzazione prevede generalmente la realizzazione di analisi chimiche, fisiche e/o prove meccaniche.

Nel seguente capitolo si riportano le tecniche di indagine utilizzate per lo studio dei catalizzatori per HER oggetto di questa tesi, richiamando le nozioni teoriche principali al fine di rendere più immediata la comprensione delle misure e dei grafici presenti nel Capitolo 4.

3.1 Analisi elementare

In chimica analitica, l'analisi elementare determina le quantità di carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno presenti nel campione in esame. La quantità dei singoli elementi è solitamente espressa in forma di percentuale in peso.

Si tratta di una tecnica affidabile per la valutazione della purezza e della composizione chimica dei composti.

La tecnica di analisi elementare utilizzata si basa sulla combustione del campione: durante la combustione il campione produce composti gassosi costituiti dagli elementi precedentemente elencati (C, H, N e S) ed i prodotti di tale combustione (CO₂, H₂O, NO₂, ecc.) sono determinati utilizzando gascromatografia associata ad un detector TCD. La composizione è quindi ottenuta da confronto con uno standard.

3.2 Caratterizzazione elettrochimica

Un sistema elettrochimico è costituito da un circuito esterno, dagli elettrodi e dalla soluzione elettrolitica.

Il circuito esterno è l'insieme di dispositivi che consentono di trasmettere impulsi elettrici alla soluzione in analisi e/o di ricevere e misurare i segnali che si generano in quest'ultimi. È possibile distinguere un circuito amperometrico e un circuito potenziometrico.

L'insieme degli elettrodi e della soluzione costituisce la cella elettrochimica, la quale consiste in un recipiente in vetro incamiciato contenente l'elettrolita (come mostrato in Figura 8b). Si riporta in Figura 8c anche la cella in Teflon, progettata presso il laboratorio di elettrochimica dell'Università di Padova, il cui utilizzo verrà approfondito nel Capitolo 4.

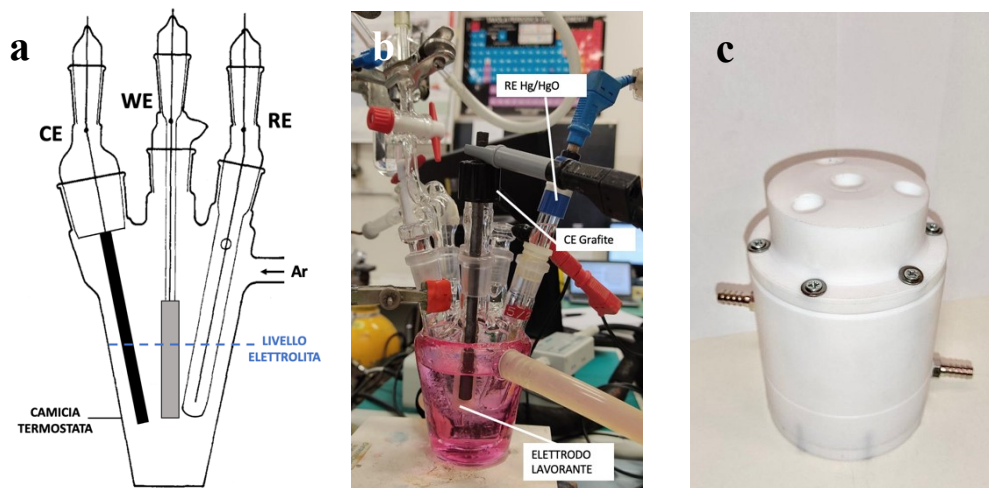


Figura 8 – a) Illustrazione di una cella a tre elettrodi; b) cella in vetro in fase di misurazione elettrochimica; c) cella in Teflon vuota.

Le misure elettrochimiche sono condotte impiegando un sistema a tre elettrodi: elettrodo lavorante, elettrodo di riferimento e contro-elettrodo.

L'elettrodo lavorante (WE) è l'elettrodo al quale avviene il processo elettrochimico d'interesse e al quale viene applicato un potenziale variabile nel corso della misura. Il WE è costituito da un dischetto di diametro pari a 5 mm (la cui area geometrica risulta pari a 0.196 cm^2) di materiale conduttore (Glassy Carbon - GC) inserito in un supporto isolante (polimero PEEK) e percorso interamente da un materiale conduttore in contatto elettrico con il dischetto stesso

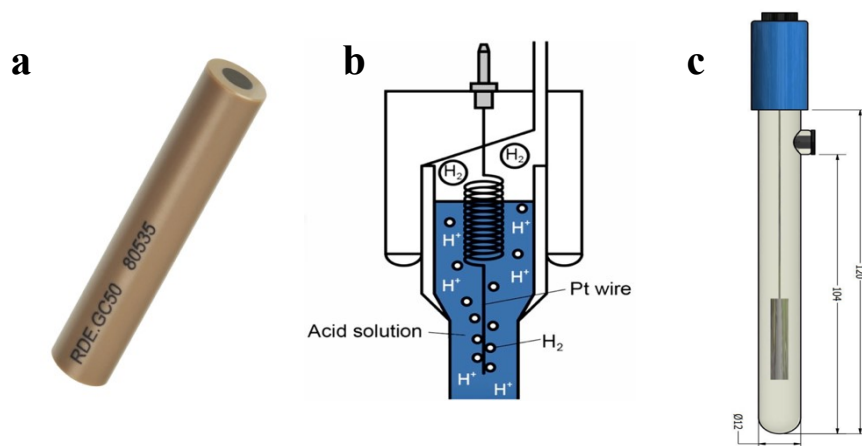


Figura 9 - a) Elettrodo in Glassy Carbon; b) Illustrazione di un elettrodo di riferimento RHE; c) Illustrazione di un elettrodo di riferimento Hg/HgO.

(vedi Figura 9a).

L'elettrodo di riferimento (RE) è un elettrodo che presenta un potenziale ben determinato e stabile, indipendentemente dall'intensità di corrente che attraversa la cella elettrochimica. Tale elettrodo è utilizzato per la misura del potenziale dell'elettrodo lavorante attraverso il circuito potenziometrico.

Nelle misure presenti nella seguente tesi si utilizzano due diversi elettrodi di riferimento (mostrati schematicamente in Figura 9b e Figura 9c):

- il Reversible Hydrogen Electrode (RHE), che è un sottotipo dell'elettrodo standard a idrogeno ed il valore misurato del potenziale non cambia con il pH, permettendo così di utilizzarlo direttamente nell'elettrolita di lavoro;
- l'elettrodo Hg/HgO, come elettrodo di riferimento per tutte le misure in KOH.

Infine, il contro-elettrodo (CE) è costituito da un materiale inerte (grafite) e presenta una superficie maggiore rispetto all'elettrodo lavorante. Questo elettrodo chiude il circuito all'interno della cella, consentendo il passaggio di una corrente elettrica tra WE e CE stesso.

3.2.1 Strumenti

Per la caratterizzazione chimica dei campioni si utilizzano i potenziostati, cioè strumenti in grado di applicare un potenziale variabile controllato in maniera opportuna dall'utente e di misurare la risposta di corrente che fluisce nel sistema. Più precisamente, il potenziale viene variato tra elettrodo lavorante e quello di riferimento, mentre la corrente è misurata attraverso il circuito amperometrico creato tra contro-elettrodo ed elettrodo lavorante.

Si utilizzano tecniche elettrochimiche potenziodinamiche e potenziostatiche, cioè a potenziale controllato variabile o costante nel tempo. In particolar modo, la voltammetria ciclica è una tecnica potenziodinamica e può essere condotta sia su elettrodo statico che su elettrodo rotante (RDE). Tramite le tecniche voltammetriche è possibile analizzare le sostanze che presentano elettroattività, ovvero quelle specie che possono ossidarsi e ridursi. In questo modo si ricavano informazioni utili nella caratterizzazione degli elettrocatalizzatori, come per esempio l'attività catalitica, l'area elettrochimicamente attiva, ecc.

Lo strumento utilizzato è Autolab con software NOVA. Ogni strumento è infatti interfacciato con un computer per permettere il controllo dei diversi parametri e per effettuare la successiva analisi dei dati risultanti.

Solitamente le diverse variabili da impostare sono:

- la forma e l'ampiezza nella scansione di potenziale (V)
- la velocità di scansione (Vs^{-1})
- la scala di corrente (A)
- la correzione della caduta ohmica (Ω) che dipende dalla geometria della cella e dal tipo di elettrolita utilizzato
- i filtri passa-basso per eliminare frequenze di rumore che indesideratamente possono interferire con le misure.

3.2.2 Tecniche elettrochimiche

Un processo elettrochimico è l'insieme di una successione di diversi stadi, tra cui il trasferimento elettronico (TE) da una specie ad un'altra:



dove O è la specie ossidata, R è la specie ridotta e n è il numero di elettroni che partecipano al trasferimento elettronico.

I vari stadi sequenziali, benché aventi natura diversa, sono fra loro interconnessi in quanto le condizioni iniziali di ciascuno di essi sono determinate dalle condizioni finali del precedente; complessivamente il contributo di ciascuno stadio si somma a quello degli altri.

Ciascun elettrodo della cella sarà caratterizzato dal proprio processo redox, rappresentabile con un'equazione di TE, come quella mostrata in Equazione 3.1.

Quando passa corrente all'elettrodo non si è più nelle condizioni di equilibrio e si ottengono modificazioni in prossimità dell'elettrodo e/o all'elettrodo stesso (fenomeno di polarizzazione). Si avrà il passaggio di una corrente con verso anodico per il verso di ossidazione della reazione di TE (da dx a sx in Equazione 3.1) ed una corrente con verso catodico per il verso di riduzione della reazione (da sx a dx in Equazione 3.1).

La differenza tra le due correnti appena definite prende il nome di corrente netta che attraversa l'interfaccia elettrodica e che corrisponde alla corrente esterna che circola nella cella (cioè quella misurata sperimentalmente per l'elettrodo in esame).

Inoltre, quando passa corrente attraverso l'interfaccia, si può misurare la sovratensione η per l'elettrodo in esame, definita in precedenza nel Capitolo 2.

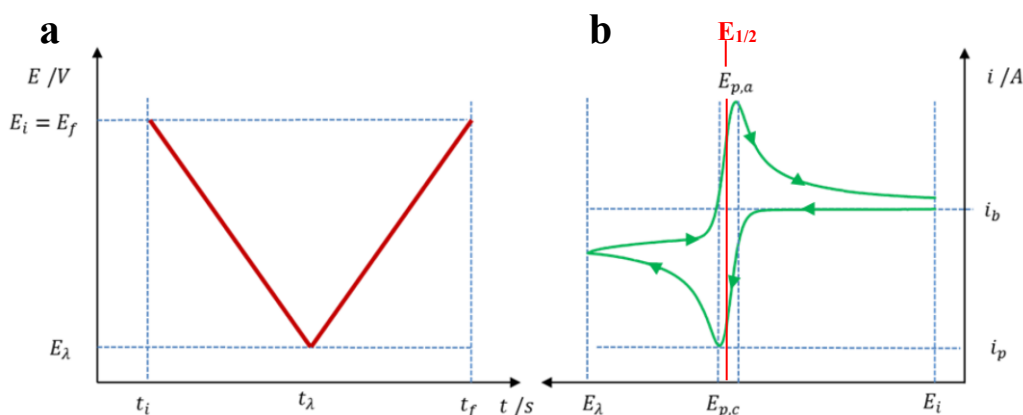


Figura 10 - a) Andamento del potenziale (E) in funzione della coordinata temporale (t) durante l'acquisizione di una ciclovoltammetria. E_i è il potenziale iniziale che corrisponde a quello finale E_f , mentre E_λ è il potenziale all'istante t_λ ; b) Esempio di ciclovoltammetria.

Al valore complessivo della sovratensione di un singolo elettrodo partecipano diversi contributi: quello di trasferimento elettronico, quello di reazione (quando il processo redox coinvolge reazioni antecedenti o successive al TE), quello di diffusione (quando il rifornimento/smaltimento di una specie all'elettrodo è lento), quello di trasporto di carica (quando la carica elettrica incontra particolari resistenze per rifornire l'interfase) e quello di adsorbimento.

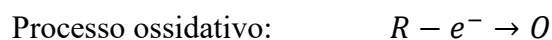
3.2.2.1 Ciclovoltammetria

La voltammetria ciclica, o CV, è una tecnica utilizzata per studiare una vasta gamma di proprietà elettrochimiche di un sistema redox. Tale tecnica di analisi consente di individuare i potenziali ossido-riduttivi delle specie elettroattive in tempi relativamente brevi e di ricavare rapidamente un gran numero di informazioni sulla termodinamica e sulla cinetica dei processi di ossido-riduzione, più precisamente sulle reazioni eterogenee di trasferimento elettronico.

Nella CV si applica una scansione triangolare di potenziale con una velocità, detta velocità di scansione e misurata generalmente in mVs^{-1} , e si registrano le correnti risultanti in una soluzione in assenza di convezione forzata. Quindi, il potenziale va dal valore iniziale E_i al quale non si hanno processi elettrochimici fino ad un valore E_λ al quale avviene l'inversione di scansione per riportare il potenziale al valore iniziale.

Le scansioni possono essere eseguite a diverse velocità, solitamente 20 mVs^{-1} , 50 mVs^{-1} , 100 mVs^{-1} e 200 mVs^{-1} per gli interessi di questo studio.

In una scansione CV, il processo elettrochimico coinvolge i seguenti processi:



Il grafico ottenuto dalla scansione CV riporta la corrente in funzione del potenziale applicato ed è denominato ciclovoltammogramma (Figura 10b). Al variare del potenziale per ogni composto che può essere ridotto (o ossidato) vi sarà uno scambio di elettroni con l'elettrodo di lavoro, quindi una conseguente variazione di corrente misurata che produce un picco nel voltammogramma.

Se il processo è reversibile allora durante la scansione inversa del potenziale applicato il prodotto formatosi nella prima parte si riossidererà (o ridurrà) producendo una corrente di opposta polarità.

In Figura 10b, facendo scorrere il potenziale nella direzione catodica la corrente rimane costante fino a quando non inizia a crescere in valore assoluto; ciò significa che la specie O inizia a ridursi in R. Finché il potenziale è spostato in direzione anodica, la concentrazione della specie O diminuisce in prossimità dell'elettrodo rispetto al bulk, mentre l'opposto accade per la specie R.

Le concentrazioni di O e R coincidono quando si raggiunge il potenziale definito come:

$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

dove E° è il potenziale formale, D è il coefficiente di diffusione e n è il numero di elettroni che partecipano al trasferimento elettronico.

Al picco di potenziale catodico il gradiente di concentrazione raggiunge il valore massimo. Successivamente, superato tale picco, la corrente inizia a diminuire perché il gradiente di concentrazione diminuisce a causa dell'esaurimento dei reagenti all'interfaccia: in questa zona della curva il controllo della diffusione prevale e la corrente non dipende dal potenziale e diminuisce esponenzialmente nel tempo secondo l'equazione di Cottrell.

Invertendo il potenziale e quindi passando a un potenziale più positivo avviene un processo di ossidazione in cui la specie R viene ossidata a O e valgono le stesse considerazioni descritte in precedenza.

I parametri rilevanti di una voltammetria ciclica sono:

- la corrente di picco anodica $i_{p,a}$ e catodica $i_{p,c}$
- i potenziali di picco anodico $E_{p,a}$ e catodico $E_{p,c}$
- il potenziale $E_{1/2}$

Dato che il processo rappresentato in Figura 10b è reversibile, il trasferimento elettronico tra le specie elettrochimiche è relativamente veloce e si parla di

processo Nernstiano (nel qual caso lo stadio lento è il trasporto di massa). La corrente di picco nel processo reversibile segue l'equazione di Randles-Sevich:

$$i_{p,rev} = 0.4463 nFA C_i^* D_i^{1/2} \frac{nF^{1/2}}{RT} v^{1/2} \quad (3.3)$$

dove A è l'area geometrica dell'elettrodo, C_i^* è la concentrazione bulk della specie e v è la velocità di scansione.

Nel caso in cui il trasferimento elettronico è lento, si parla di processo irreversibile per il quale pesa sia la lentezza del TE che la diffusione. In questo caso il voltammogramma è diverso dal caso precedente poiché i due potenziali di picco anodico $E_{p,a}$ e catodico $E_{p,c}$ sono maggiormente separati come mostrato in Figura 11. Le grandezze η_a e η_c sono le sovratensioni del processo anodico e catodico.

In un processo irreversibile il picco di corrente segue l'andamento Randles-Sevich rispetto alla velocità di scansione, ma è necessario includere altri parametri:

$$i_{p,irrev} = 0.4958 nFA C_i^* D_i^{1/2} \frac{\alpha F^{1/2}}{RT} v^{1/2} < i_{p,rev} \quad (3.4)$$

dove α è il coefficiente di trasferimento elettronico (compreso tra 0 e 1).

Si osserva che $i_{p,rev}$ e $i_{p,irrev}$ dipendono entrambe dalla stessa potenza della velocità di scansione: all'aumentare della velocità aumentare l'altezza del picco; tuttavia, solamente $i_{p,irrev}$ contiene una dipende dal coefficiente α .

Infine, nel processo irreversibile anche il potenziale di picco dipende dalla velocità di scansione ($E_p \propto \ln(v^{1/2})$): quindi, all'aumentare di v si otterrà uno spostamento del picco a potenziali maggiori in valore assoluto.

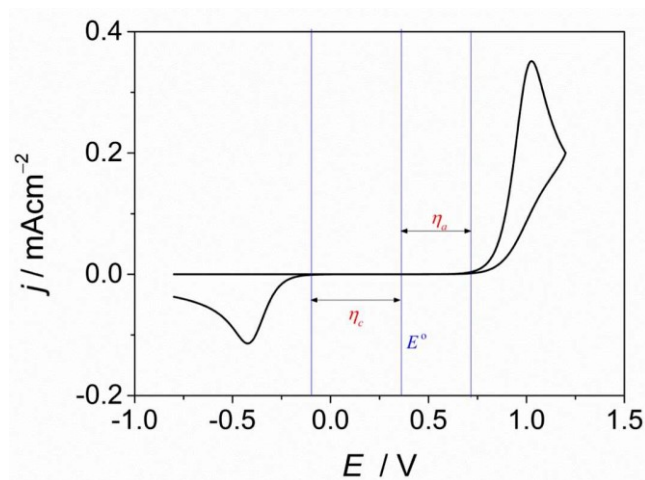


Figura 11 – Voltammogramma di un processo irreversibile.

3.2.2.2 Ciclovoltammetria su RDE

Una variante della ciclovoltammetria è quella su elettrodo rotante (RDE), in cui l'elettrodo lavorante è posto in rotazione a velocità costante di rotazione (espressa in "rpm - revolution per minute" nel Capitolo 4).

Il parametro fondamentale per l'RDE è la velocità angolare $\omega = 2\pi f$, dove f è la frequenza, che può essere modulata liberamente mediante il controllo di un motore.

La rotazione dell'elettrodo attira la soluzione verso la propria superficie con un moto lineare ortogonale alla superficie elettrodica; una volta raggiunta la superficie, interviene la forza centrifuga che spinge radialmente la soluzione verso l'esterno provocando una continua sostituzione con nuova soluzione, come mostrato in Figura 12b.

Il profilo di velocità che si realizza equivale ad avere un profilo di concentrazione per le specie presenti in soluzione come quello mostrato in Figura 12c: la concentrazione di una specie è considerata costante in tutta la soluzione fino alla distanza δ dalla superficie elettrodica dove la continua rotazione dell'elettrodo porta alla formazione di uno strato aderente alla superficie stessa.

La grandezza δ prende il nome di strato di diffusione di Nernst e definisce lo spessore costante dello strato diffusivo entro il quale il trasporto di massa avviene unicamente per diffusione; inoltre, il valore di tale spessore dipende dalla velocità di rotazione secondo $\delta \propto \omega^{-1/2}$.

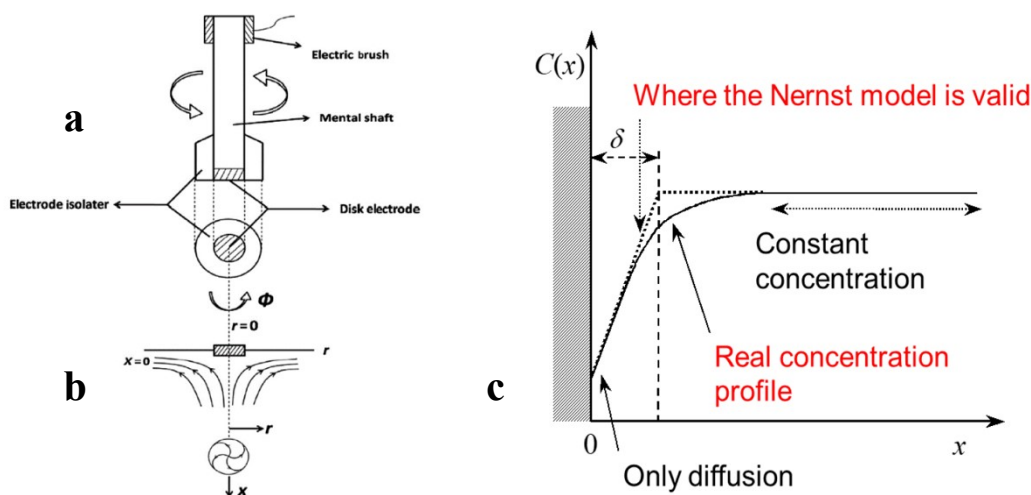


Figura 12 - a) Disegno schematico di un elettrodo a disco rotante; b) Illustrazione del fenomeno di trasporto di massa in prossimità della superficie del disco durante la rotazione; c) Profilo di concentrazione di una specie elettroattiva in soluzione.

Nel caso di questa tesi viene utilizzato con lo scopo di evitare il più possibile la formazione di bolle sulla superficie del catalizzatore durante la fase di misura. Infatti, le bolle possono compromettere le misure stesse in quanto la loro presenza sulla superficie del catalizzatore non consentirebbe alle molecole d'acqua di accedere ai siti attivi HER.

3.2.2.3 Spettroscopia di impedenza elettrochimica

Un sistema elettrochimico esercita una serie di ostacoli al passaggio di corrente attraverso di esso, quali la resistenza al trasporto di carica in soluzione, la diffusione all'elettrodo della specie che deve reagire, l'effetto condensatore del doppio strato elettrico all'interfase tra elettrodo e soluzione, la sovratensione per il trasferimento elettronico tra molecola ed elettrodo, processi di adsorbimento/desorbimento e diffusione non lineare. Ciascuno di questi può essere modellizzato come elemento o combinazione di elementi di un circuito elettrico. Dunque, attraverso un'analisi dell'impedenza del sistema elettrochimico si possono ricavare informazioni sugli stadi sopra menzionati.

Il problema di tale trattazione è quello di discriminare all'interno dell'impedenza globale ciascun contributo ed assegnarlo allo stadio corretto.

Nel caso più semplice un fenomeno elettrochimico è dato da un circuito composto da una resistenza per la caduta ohmica della soluzione in serie con un condensatore (associato alla polarizzazione dell'elettrodo) in parallelo con un resistore (associato alla resistenza al trasferimento). Inoltre, si deve aggiungere un elemento di Warburg che consideri i fenomeni diffusivi da e verso l'elettrodo. Questo circuito è detto "circuito di Randles".

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) studia le proprietà elettriche dei materiali e dei processi di interfaccia elettrodo-soluzione nel caso di sistemi elettrochimici.

La tecnica EIS consiste nella misurazione del segnale di risposta $V(t)$ a seguito di una perturbazione di piccola intensità $I(t)$.

L'impedenza del sistema è il seguente rapporto:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (3.5)$$

Tale grandezza può essere espressa come un numero complesso:

$$Z = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) \quad (3.6)$$

dove i è l'unità immaginaria tale per cui $i^2 = -1$, $Re(Z)$ è la parte reale di Z rappresentante il contributo resistivo all'impedenza e $Im(Z)$ è la parte immaginaria di Z rappresentante il contributo capacitivo (e induttivo se presente). Si mostra il plot di Nyquist in Figura 13: i punti sperimentali di impedenza Z (misurati a diverse frequenze) sono riportati graficandola parte immaginaria $-Im(Z)$ con la rispettiva parte reale $Re(Z)$ alla frequenza f (la cui freccia indica la direzione di crescita).

Si osservano tre zone:

- al diminuire di f il problema del trasporto di massa (diffusione dei reagenti all'elettrodo) è determinante;
- al contrario, all'aumentare di f il problema della diffusione diventa trascurabile rispetto al trasferimento di carica che descrive la capacità del doppio strato;
- a frequenze ancora più alte si osserva la resistenza della soluzione elettrolitica tra WE e RE.

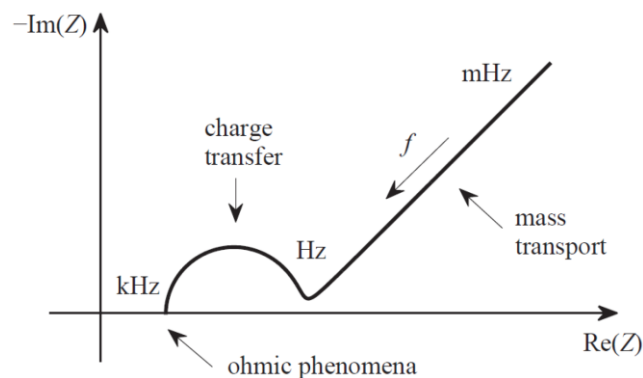


Figura 13 – Spettro di impedenza.

Nel Capitolo 4 la tecnica EIS è eseguita a circuito aperto (OCP) per determinare la massima resistenza dell'intero sistema (soluzione elettrolitica, temperatura, cavi, contatti, superficie e distanza tra gli elettrodi). Tale valore è ricavato dal minimo dell'andamento lineare nel plot di Nyquist, leggendolo sull'asse x.

La presenza di tale resistenza provoca un'incongruenza tra il potenziale di controllo $E_{control}$ e il potenziale effettivo E :

$$E = E_{control} \pm iR \quad (3.7)$$

dove “ \pm ” è utilizzato per tenere in considerazione la direzione della corrente. Di conseguenza, per ottenere una corretta determinazione dei parametri

elettrochimici è necessario effettuare una compensazione durante la fase di misurazione elettrochimica.

3.2.3 Preparazione elettrodi

L'elettrodo lavorante deve essere accuratamente pulito prima di effettuare la deposizione dell'inchiostro contenente il materiale catalizzatore oggetto di studio.

La procedura di pulizia adottata prevede, per prima cosa, l'utilizzo di panno di seta accoppiata con le paste diamantate a diametro 3 μm e 1 μm . Successivamente, si effettua la medesima procedura utilizzando panno di velluto e la pasta diamantata a diametro 0.25 μm . Si completa ogni trattamento di pulizia con la sonicazione dell'elettrodo immerso in etanolo per circa 10 minuti in modo tale da rimuovere i residui della pasta diamantata.

Si precisa che il panno permette di rendere omogenea la superficie e di rimuovere le deformazioni superficiali, mentre le paste diamantate consentono una tiratura più fine.

Per la preparazione dell'inchiostro si sono utilizzati differenti loading di catalizzatore a seconda del materiale in esame:

- 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ per il Pt Tanaka (46.6%)
- 0.6 mg/cm^2 per i carboni (Vulcan e Sulfur doped Carbon)
- 0.15 mg/cm^2 per MoS_2

Anche nella preparazione dei campioni di MoS_2 supportato da carbone si è utilizzato 0.15 mg/cm^2 come loading in modo tale da confrontare l'attività catalitica intrinseca dei diversi campioni contenenti MoS_2 . Tale accortezza è necessaria dato che l'attività può aumentare considerevolmente all'aumentare del materiale catalizzatore.

L'inchiostro è preparato aggiungendo 90% di acqua milliQ, 10% di ISO propanolo e 10 μL o 27 μL di Nafion, rispettivamente per Tanaka e campioni drogati zolfo. Si precisa che è utile annotare il contenuto di catalizzatore inserito nell'inchiostro in modo tale da determinare il volume da depositare sull'elettrodo per mantenere il loading desiderato sull'elettrodo.

L'inchiostro così preparato è mantenuto in sonicazione per circa 40 minuti ed immediatamente depositato sull'elettrodo tramite drop casting, come mostrato in Figura 14a.

È importante evidenziare che il deposito deve coprire solamente quella zona dell'elettrodo che espone GC. Dato che solo l'area GC è conduttiva rispetto all'intera superficie dell'elettrodo esposta in soluzione, tale accortezza assicura misure più attendibili in quanto tutto il catalizzatore depositato partecipa alla determinazione della corrente.

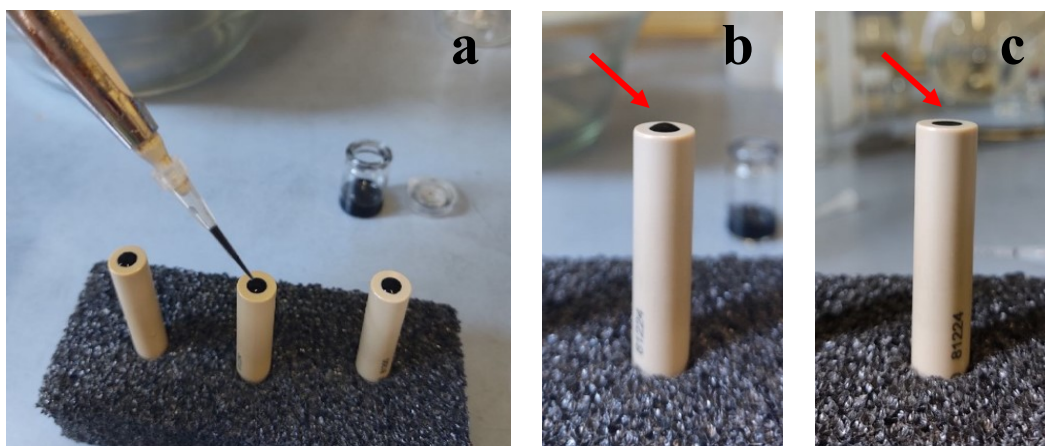


Figura 14 - a) Metodo drop casting per la deposizione dell'inchiostro sulla superficie attiva dell'elettrodo in GC; b) inchiostro fresco depositato su elettrodo GC; c) inchiostro asciutto depositato su GC.

Nella prima parte del lavoro di tesi la deposizione dell'inchiostro era effettuata il pomeriggio precedente alla giornata di analisi: durante la notte il solvente in cui è disperso il catalizzatore evapora portando alla formazione di un sottile strato di deposito solido. Si mostra l'inchiostro fresco appena depositato in Figura 14b ed il deposito opportunamente asciugato in Figura 14c.

Successivamente, invece, si è deciso di ricorrere all'uso di un vaso essiccatore sottovuoto in vetro adibito esclusivamente all'asciugatura degli elettrodi, che ha permesso di ridurre notevolmente i tempi di deposizione e di migliorare l'omogeneità del deposito (si mostra un confronto in Figura 15). Tale procedura richiede pochi minuti e consiste nell'inserire gli elettrodi contenenti l'inchiostro nel vaso ed applicare il vuoto in modo tale da favorire l'evaporazione dell'acqua e dei solventi.

Dunque, la superficie dell'elettrodo, correttamente depositata e asciugata, deve presentare una buona omogeneità come quella ottenuta in Figura 15b.

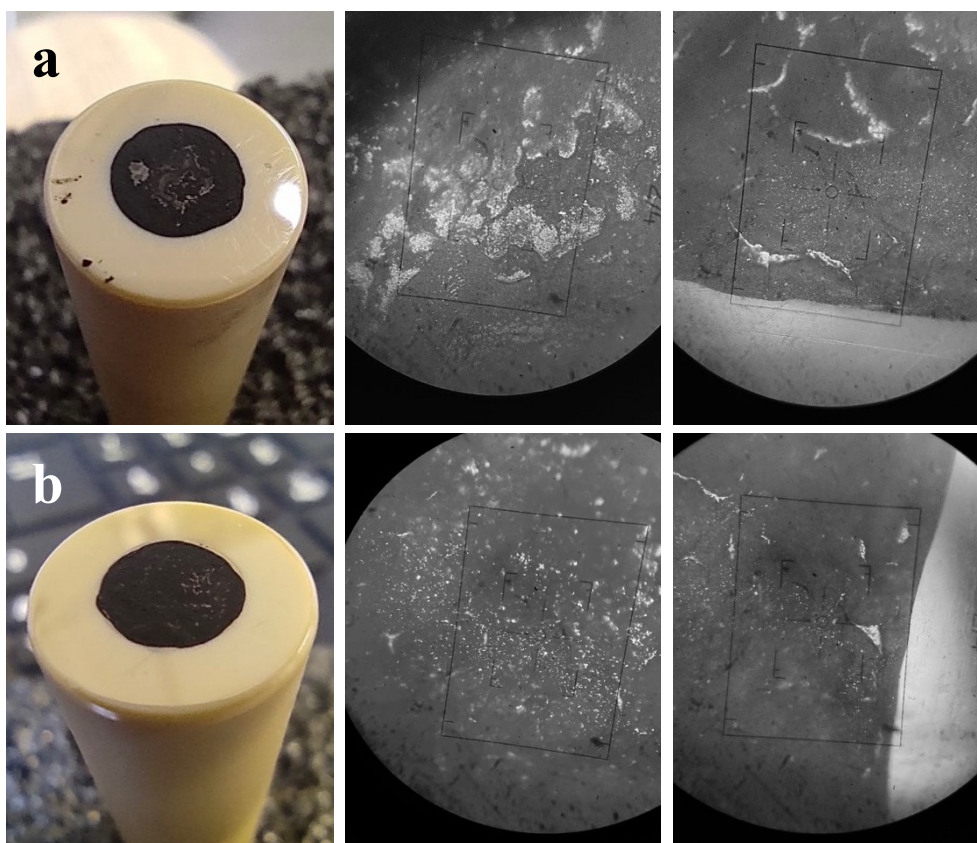


Figura 15 - a) Inchiostro asciugato all'aria e rispettive immagini al microscopio nella zona centrale e laterale del deposito; b) inchiostro asciugato in sottovuoto e rispettive immagini al microscopio nella zona centrale e laterale del deposito.

Come già detto, è necessario aggiungere una piccola percentuale a base di Nafion per mantenere la stabilità dello strato. A tale proposito, in Figura 16 sono mostrati tre diversi stati di dispersione delle particelle di catalizzatore Pt Tanaka. Con una sonicazione insufficiente (Figura 16a) gli aggregati rimangono altamente agglomerati: gli ionomeri di Nafion coprono solo l'esterno degli agglomerati che rimangono nel loro stato di alto impaccamento. Ciò non permette alle molecole di accedere alle particelle interne di Pt contribuendo quindi a una bassa attività di trasporto di massa.

In Figura 16b è illustrata la corretta sonicazione, in cui gli agglomerati si sono rotti in aggregati dimensioni minori con successo. Ciò consente agli ionomeri di Nafion di distribuirsi uniformemente sugli aggregati, permettendo un migliore utilizzo del catalizzatore ed una più bassa resistenza nell'accesso delle molecole reagenti sul materiale catalizzatore.

Infine, in Figura 16c gli agglomerati sono stati opportunamente ridotti ad agglomerati di dimensione minore; tuttavia, il processo risulta eccessivamente aggressivo e le NPs di Pt si staccano dal supporto di carbon black. In questo modo

le particelle non sono in grado di partecipare all'HER causando una minore ECA ed una minore attività di trasporto di massa.



Figura 16 – Illustrazione della dispersione del catalizzatore durante la preparazione dell'inchiostro.

3.2.4 Procedura di misura

Prima di ogni misura la cella viene lavata più volte con acqua milliQ. Si utilizzano circa 40 ml di elettrolita KOH 0.1 M nella cella, ponendo attenzione a sostituirli con una nuova soluzione ad ogni cambio di temperatura.

Tramite la camicia della cella si varia la temperatura del sistema da 0°C a 40°C con intervalli regolari di 10°C, utilizzando un criostato/termostato.

Attraverso un gorgogliatore viene insufflato gas inerte (argon oppure azoto) con lo scopo di rimuovere l'aria presente nell'atmosfera della cella e le tracce di ossigeno presenti all'interno della soluzione. Dopo 20 minuti, si sposta il flusso di gas dalla soluzione all'atmosfera della cella tramite un'apposita valvola del gorgogliatore e si inizia la fase di misurazione.

Si inseriscono i tre elettrodi opportunamente collegati al potenziostato e si esegue la compensazione impostando un valore di resistenza pari a circa il 90% del suo massimo ricavato dal plot di Nyquist (come spiegato nella Sezione 3.2.3).

A questo punto, si eseguono dei cicli iniziali di prova al fine di individuare l'intervallo di potenziale di interesse. Successivamente, per l'attivazione del catalizzatore si eseguono alcuni cicli alla velocità di scansione di 200 mVs⁻¹.

In Figura 17 si mostrano i cicli di attivazione del catalizzatore di Pt Tanaka: il ciclovoltammogramma evolve fino ad ottenere delle curve perfettamente sovrapponibili, indice del fatto che tutto il materiale elettrodico si è attivato.

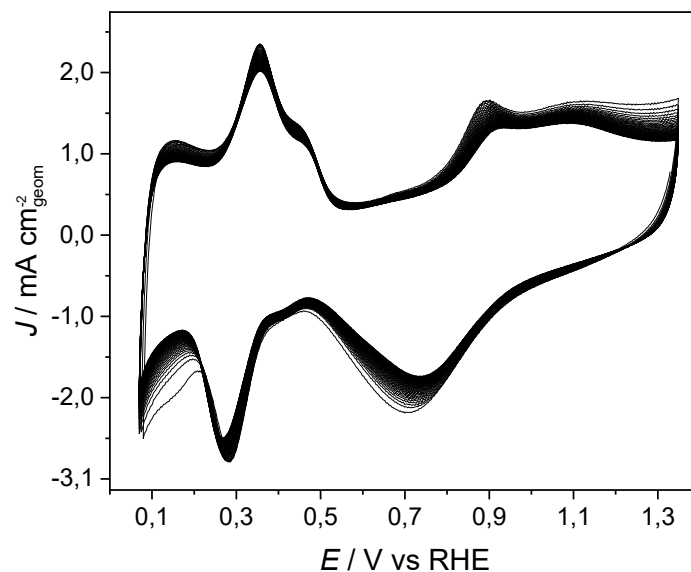


Figura 17– Cicli di attivazione dell'elettrocatalizzatore Pt Tanaka a 200 mVs^{-1} a 20°C in 0.1M KOH in atmosfera di Argon.

A seguito dell'attivazione si procede con la misura della curva di scarica del catalizzatore selezionando una scansione di potenziale in direzione catodica (parte più a sinistra della curva in Figura 17). Si eseguono 2 cicli di misura a basse velocità di scansione (1 o 2 mVs^{-1}).

3.3 TEM

Il microscopico elettronico utilizza gli elettroni per l'imaging similmente a come la microscopia ottica sfrutta i fotoni. È bene precisare che la risoluzione di uno strumento di imaging dipende fortemente dalla lunghezza d'onda della particella impiegata come sonda. La risoluzione del microscopio elettronico è superiore rispetto a quella del microscopio ottico di circa 10^3 volte in quanto la lunghezza d'onda degli elettroni è più piccola di quella dei fotoni.

Una tipologia di microscopia elettronica è la microscopia elettronica a trasmissione (TEM) che rivela gli elettroni che attraversano un campione dallo spessore abbastanza sottile. Il microscopio TEM necessita una camera UHV e utilizza come radiazione un fascio di elettroni accelerato e focalizzato attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche.

Il fascio di elettroni interagisce con il campione e un rivelatore di elettroni fornisce un'immagine del campione generata dagli elettroni trasmessi. Più

precisamente, la formazione dell'immagine nel TEM dipende dalla dispersione degli elettroni prodotta dalle diverse parti del campione.

In assenza del campione il raggio emesso illuminerebbe lo schermo in modo uniforme; tuttavia, quando si inserisce un campione sul percorso del fascio allora una percentuale di elettroni colpisce gli atomi del campione e viene deviato ad un certo angolo, non partecipando quindi alla formazione dell'immagine finale.

L'immagine può essere ottenuta attraverso due modalità di funzionamento differenti: l'immagine formata dal fascio diretto è detta "in campo chiaro", mentre quella formata da un fascio rifratto è detta "in campo scuro".

È possibile, inoltre, sfruttare la diffrazione di Bragg per ottenere un buon contrasto dell'immagine. Infatti, orientando il fascio primario nelle zone di diffrazione è possibile ottenere una riduzione dell'intensità del fascio stesso. Tale contrasto dipende dall'angolo con cui il fascio incide sul campione: orientando il fascio in modo da eccitare un particolare fascio diffratto è possibile caratterizzare cristalli (organizzazione degli atomi, orientamento).

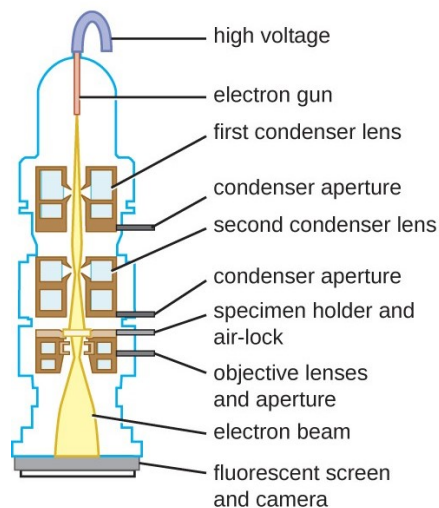


Figura 18 – Illustrazione schematica di un microscopio a trasmissione elettronica.

A differenza di SEM che fornisce solo informazioni di tipo morfologico, la microscopia TEM permette di ottenere anche informazioni strutturali del campione in esame. Per le analisi TEM si è adoperato un FEI Tecnai G12 operando a 100 kV. Dalle immagini TEM è possibile studiare la forma dei nanosheets di MoS₂ e la loro interazione con il materiale carbonioso.

3.4 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di analisi dei materiali basata sul fenomeno di diffusione di una radiazione elettromagnetica monocromatica da parte del campione analizzato.

Quando la radiazione interagisce con le molecole del campione, la maggior parte dei fotoni viene dispersa o diffusa mantenendo la stessa energia dei fotoni incidenti (diffusione elastica o diffusione di Rayleigh). Una quantità molto piccola di questi fotoni dopo la diffusione presenta una frequenza diversa da quella del fotone incidente: si parla di diffusione anelastica, oppure effetto Raman.

La diffusione Raman consente di esaminare le caratteristiche vibrazionali specifiche di una molecola, fornendo quindi informazioni sulla sua struttura e su come interagisce con le molecole circostanti.

Il processo della diffusione Raman consiste in un'interazione dei fotoni con una molecola, che può provocare l'eccitazione della molecola stessa a un livello energetico virtuale superiore. Quando la molecola si trova in questo livello energetico superiore può accadere che la molecola ricada a un livello energetico vibrazionale diverso da quello iniziale, producendo un fotone con una diversa energia. La differenza tra l'energia del fotone incidente e l'energia del fotone diffuso è denominata Raman shift $\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1}).

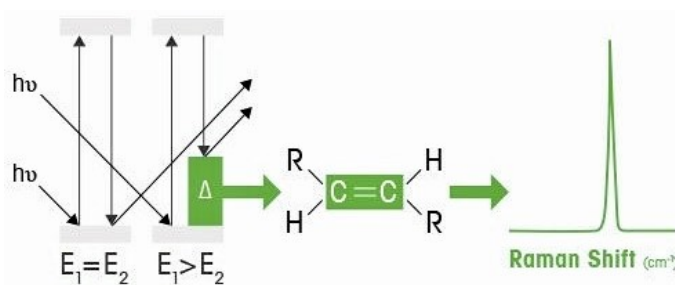


Figura 19 – Schema illustrativo dello scattering Raman e della generazione del Raman shift.

Quando l'energia del fotone diffuso è minore di quella del fotone incidente, il fenomeno prende il nome di diffusione Stokes; tuttavia, alcune molecole possono trovarsi in uno stato vibrazionale eccitato e, dopo essere salite a un livello energetico virtuale superiore, possono ricadere in un livello energetico finale inferiore a quello corrispondente allo stato eccitato iniziale (diffusione anti-Stokes).

Un caratteristico spettro Raman presenta in ordinata l'intensità di emissione luminosa e in ascissa il Raman shift, che consiste nella differenza in numeri d'onda tra la radiazione osservata e la radiazione incidente.

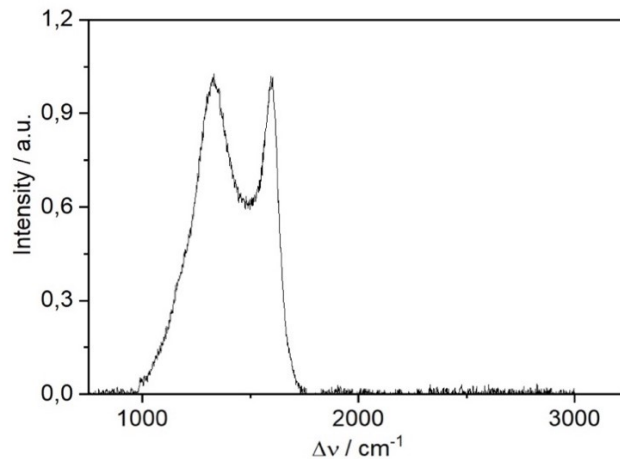


Figura 20 – Spettro Raman di Vulcan XC-72.

A titolo d'esempio si riporta in Figura 20 lo spettro Raman del campione Vulcan XC-72 che mostra due picchi principali derivanti da due modi Raman attivi: l'allungamento del legame degli atomi di carbonio sp^2 nel piano E_{2g} che genera la banda G (1602 cm^{-1}) e il modo “breathing” degli atomi di carbonio in presenza di difetti che genera la banda D (1343 cm^{-1}).

I componenti ottici di uno spettrometro Raman devono essere ben ottimizzati e combinati tra loro in quanto il segnale Raman è estremamente debole se confrontato con i valori di un classico assorbimento UV-Vis e circa 1000 volte più debole del segnale Rayleigh.

Inoltre, dal momento che le molecole possono avere una maggiore tendenza all'emissione di fluorescenza se si utilizzano radiazioni di lunghezza d'onda minori, generalmente è bene utilizzare sorgenti di eccitazione monocromatiche con lunghezze d'onda maggiori.

Nel seguente lavoro, si utilizza un sistema Raman in fibra ottica dotato di una sorgente laser di lunghezza d'onda pari a 532 nm.

3.5 X-Rays Diffraction

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica analitica che fornisce informazioni sull'identificazione della struttura e della fase dei materiali cristallini.

La sorgente del fascio di raggi X è costituita da un filamento caldo (catodo) che emette elettroni per effetto termoionico e da un bersaglio metallico (anodo) su cui impattano gli elettroni. Dalla collisione degli elettroni sull'anodo vengono emesse la radiazione di interesse K_{α} , ma anche le radiazioni K_{β} e Bremsstrahlung che sono eliminate tramite un apposito filtro. Si ottiene, quindi, una radiazione monocromatica da inviare al campione dove avviene il fenomeno di diffrazione. Infine, il fascio diffratto è raccolto da un rivelatore (vedi Figura 21).

Il fenomeno della diffrazione si verifica quando un raggio di luce presenta una lunghezza d'onda paragonabile alla dimensione dell'oggetto colpito dalla radiazione. Nella diffrazione dei raggi X la lunghezza d'onda del fascio incidente è dell'ordine dell'Angstrom, corrispondente alla distanza interplanare dei piani cristallografici.

Lo spettro XRD ricavato da tale misurazione prende il nome di diffrattogramma in cui l'intensità del fascio diffratto è tracciata in funzione dell'angolo di diffrazione 2θ . I segnali che compaiono nello spettro nascono da un'interferenza costruttiva dei raggi riflessi da una specifica famiglia di piani identificata dagli indici di Miller hkl .

La condizione di interferenza costruttiva tra i raggi X diffusi dai piani atomici è descritta dalla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\vartheta \quad (3.8)$$

dove d_{hkl} è la distanza interplanare della famiglia di piani identificata dagli indici di Miller hkl , ϑ è l'angolo di Bragg, λ è la lunghezza d'onda del fascio incidente.

Per un campione in stato di polvere i dati vengono raccolti nell'intervallo 2θ compreso tra 5° e 90° . La geometria di focalizzazione impiegata per tale misurazione prende il nome di Bragg-Brentano: in tale configurazione la sorgente e il rivelatore ruotano simultaneamente intorno al campione che rimane in posizione fissa, come mostrato in Figura 21.

Dunque, determinando la posizione e l'intensità dei riflessi, e confrontandole con quelle di spettri di riferimento è possibile identificare il tipo di materiale e le varie fasi cristalline che lo compongono.

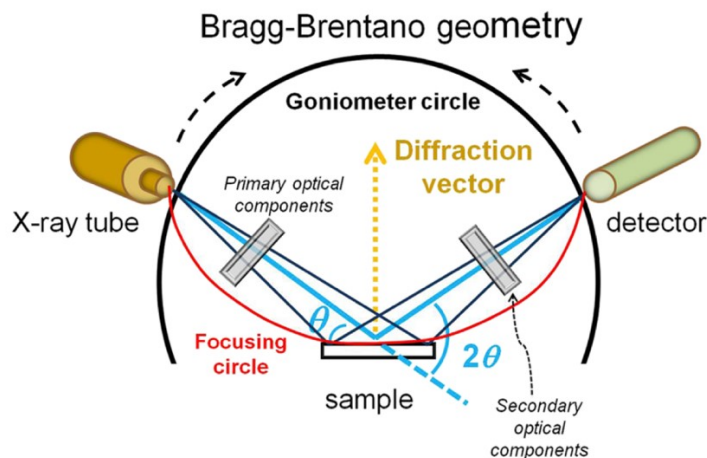


Figura 21 – Schema illustrativo dello strumento XRD con geometria Bragg-Brentano, dove per convenzione l'angolo 2θ è quello compreso tra le direzioni del fascio incidente e uscente [16].

In questo lavoro di tesi XRD viene utilizzata per caratterizzare i campioni di MoS₂ in modo tale da studiare quali fasi cristalline sono presenti all'interno del materiale.

3.7 Gas-cromatografia

La gascromatografia è una tecnica che consente l'analisi di una miscela in fase gassosa separandone le diverse componenti. In questo lavoro l'analisi gascromatografica consente di ricavare la percentuale di H₂ prodotto durante i test di elettrolisi effettuati utilizzando i campioni di studio come catodo per la cella elettrolitica.

Il campione oggetto di analisi è sottoposto al flusso di un gas di trasporto, solitamente un gas inerte, e avviato all'interno di una colonna cromatografica. Lungo tale colonna vi sono sostanze (denominate fase stazionaria) che hanno la funzione di separare le varie componenti della miscela gassosa iniettata; in questo modo i vari costituenti del campione sono rallentati in misura differente, e quindi adeguatamente separati.

Successivamente, all'uscita della colonna, sono presenti uno o più rivelatori che quantificano le diverse componenti tramite un sistema di elaborazione dei segnali.

Il dispositivo utilizzato in laboratorio per l'analisi gas-cromatografica è il gascromatografo Agilent-7820A accoppiato con un rivelatore a conducibilità termica (TCD). Inoltre, è presente un'interfaccia che collega il gascromatografo a un software per la gestione e l'elaborazione dei dati.

Il funzionamento del TCD dipende dalla differente conducibilità termica delle varie specie gassose. Esso è costituito da due filamenti: uno è attraversato dal gas di trasporto allo stato puro, mentre l'altro dal gas in uscita dalla colonna (cioè dal gas di trasporto e dal campione). Quando il campione attraversa il filamento si ottiene una differente conduzione di calore tra il gas di trasporto e l'analita. Più precisamente, il filamento riscaldato elettricamente è posto in una cella a temperatura controllata: in assenza del campione si ha un flusso di calore stabile dal filamento al corpo del rivelatore; invece, quando un analita viene eluito allora avviene che la conducibilità termica dell'eluente della colonna viene ridotta comportando il riscaldamento del filamento e la conseguente variazione di resistenza. Tale variazione viene rivelata da un circuito che produce una variazione di tensione misurabile. In definitiva, il segnale fornito dal rivelatore è direttamente proporzionale alla concentrazione degli analiti.

Al termine dell'analisi si ottiene un gascromatogramma in cui la miscela analizzata è diagrammata secondo i vari componenti. Si precisa che la posizione del picco sulla linea di base riflette il tipo di composto, mentre l'area del picco è rappresentativa della concentrazione del composto in esame.

Capitolo 4 – Analisi sperimentale

La reazione HER può essere quindi la chiave per la futura economia dell'idrogeno. Nonostante tale reazione sia stata studiata sia negli aspetti pratici che teorici, la sua cinetica in mezzo alcalino è tuttora poco chiara e in fase di studio. In particolare, non sono certi né i motivi per cui le velocità della HER alcalina di alcuni metalli di transizione, tra cui Pt, siano di due ordini di grandezza più basse rispetto all'ambiente acido né la causa della sensibilità di HER alla struttura della superficie [17]; tali enigmi inibiscono anche la progettazione razionale di elettrocatalizzatori per HER alcalina.

Come già discusso in precedenza per quanto riguarda la progettazione dei materiali elettrodici per l'elettrolisi alcalina, una caratteristica interessante degli elettrolizzatori alcalini è la possibilità di realizzare combinazioni ottimali di elettrocatalizzatori a basso costo e durevoli (rispetto agli elettrolizzatori PEM che dipendono fortemente dai catalizzatori PGM).

In generale, gli elettrodi in una cella elettrolitica devono essere caratterizzati da un'elevata resistenza alla corrosione, una buona conducibilità elettrica, adeguate proprietà catalitiche e una buona integrità strutturale. Solitamente, nell'elettrolisi alcalina vengono impiegati elettrodi catodici a base di nichel oppure in leghe con altri metalli (Mo, Zn, Fe, Co, Cr) [18].

Nel seguente capitolo si studieranno e caratterizzeranno i campioni composti di MoS₂ supportato da carbone rispetto al Pt Tanaka, tradizionale materiale di riferimento nell'elettrocatalisi.

4.1 Benchmark: Pt Tanaka

Il benchmark è un semplice parametro di riferimento che risulta utile in numerosi settori; in elettrochimica un benchmark viene impiegato per studiare la relazione tra le performance di un materiale in fase di studio rispetto a un campione le cui ottime proprietà elettrocatalitiche sono note.

Il campione utilizzato in questo lavoro è Pt Tanaka 46.6%⁶, ovvero un materiale composto da nanoparticelle (NPs) di Pt di diametro 2.3 nm supportate su carbone.

⁶ Percentuale in peso di Pt presente nel catalizzatore Pt Tanaka.

Come riportano Gasteiger et al. [19], lo studio della cinetica HER in ambiente acido di catalizzatori di Pt risulta complessa a causa dell'elevata velocità di reazione dato che la velocità HER è così alta che le misurazioni RDE convenzionali necessiterebbero anche di correzioni dovute al trasporto di massa. Invece, la cinetica di HER in ambiente alcalino può essere misurata accuratamente attraverso le convenzionali misurazioni RDE con correzione di impedenza a causa delle velocità di reazione molto più basse rispetto a quelle in acido.

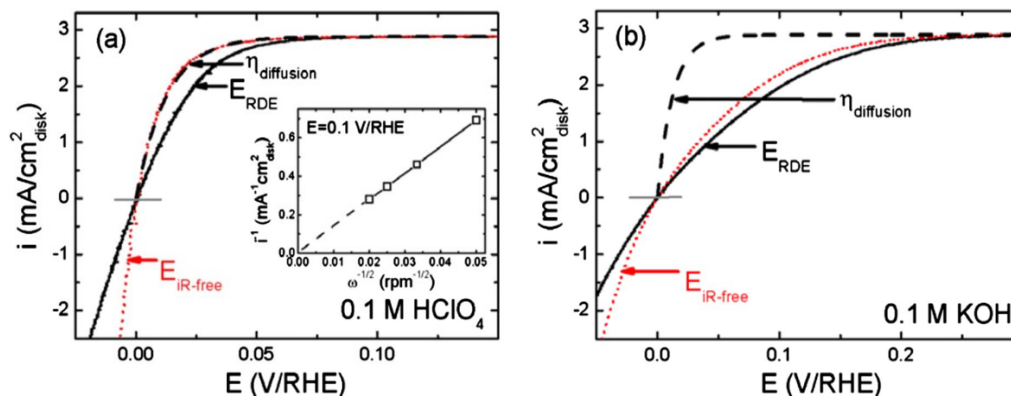


Figura 22 - a) Curva polarizzazione su Pt(pc) in 0.1M HClO₄ prima (curva nera continua) e dopo (curva rossa tratteggiata) la correzione iR; b) Curva polarizzazione su Pt(pc) in 0.1M KOH prima (curva nera continua) e dopo (curva rossa tratteggiata) la correzione iR [19].

Infatti, come mostrato in Figura 22, le curve di polarizzazione HER, sia quella corretta per iR che quella iR-free, su Pt(pc) in KOH deviano notevolmente dalla sovratensione di diffusione di Nernst, $\eta_{diffusion}^7$; mentre in HClO₄, nelle stesse condizioni sperimentali, le curve di polarizzazione HER seguono l'andamento della sovratensione di diffusione di Nernst con una buona similarità. Da tali considerazioni, Gasteiger et al. affermano che i parametri cinetici per HER possono essere estratti facilmente dalle misure con RDE senza l'interferenza dovuta a resistenze di trasporto di massa in ambiente alcalino, ma non in elettrolita acido.

Il fatto che la cinetica HER su Pt sia più lenta in ambiente alcalino rispetto che in acido rimane poco chiara, tuttavia, recenti calcoli teorici su HOR (Hydrogen Oxidation Reaction) in soluzioni acide e alcaline suggeriscono che la distanza di legame tra atomi di Pt di superficie e gli intermedi H_{ads} è più corto in ambiente alcalino che in elettrolita acido. Ciò implicherebbe un'energia di legame Pt-H più

⁷ La sovratensione di diffusione di Nernst è calcolata assumendo una reversibilità ideale di HER (cinetica di reazione infinitamente veloce): $\eta_{diffusion} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$, dove i_L è la densità di corrente limite di diffusione [19].

forte in un elettrolita alcalino, che in linea di principio potrebbe comportare una cinetica HER inferiore [19]. Dunque, nel seguente lavoro di tesi si effettueranno misure ciclovoltammetriche senza considerare il contributo dovuto al trasporto di massa.

All'atto pratico, come già mostrato in Capitolo 3, si effettua sempre l'attivazione elettrochimica per ottenere un segnale riproducibile del Pt Tanaka: si eseguono 50 cicli sull'elettrodo tra 0 V e 1.3 V vs. RHE utilizzando la tecnica della ciclovoltammetria con una velocità di scansione pari a 200 mV s⁻¹ in modo tale da rimuovere il possibile contaminante superficiale e da attivare il platino.

Inoltre, all'inizio di ogni misura elettrochimica è bene effettuare una misura di impedenza per determinare il valore della compensazione da applicare (con la procedura descritta in Capitolo 3), al fine determinare in maniera corretta i parametri elettrochimici di interesse.

Si riportano in Tabella 2 i valori della compensazione in 0.1 M KOH nel caso di Pt Tanaka alle diverse temperature sperimentali. Si osserva che l'impedenza, e di conseguenza anche la compensazione, diminuisce all'aumentare della temperatura. È bene precisare che la misura della resistenza di cella, e la relativa compensazione, viene effettuata all'inizio di ogni misurazione.

Tabella 2 – Valori di resistenza di cella in 0.1M KOH per una misurazione di Pt Tanaka ricavato dal diagramma di Nyquist ed i relativi valori ottenuti da una compensazione intorno all'85%.

<i>T</i> / °C	Resistenza di cella / Ω	Compensazione / Ω
0	56	47
10	44	37
20	38	32
30	33	28
40	29	24

I voltammogrammi di un catalizzatore di platino su carbone sono caratterizzati da tre diverse regioni voltammetriche evidenziate in Figura 23: a potenziali minori di 0 V ha luogo l'evoluzione di H₂; da 0.08 V a 0.5 V vs RHE si ha l'adsorbimento (in direzione catodica)/desorbimento (in direzione anodica) di idrogeno; tra circa 0.5 V e 0.6 V vs. RHE appare la zona caratterizzata dalla corrente capacitiva dovuta al doppio strato, ovvero non sono presenti processi faradici; infine, nella regione più a destra del grafico si ha la formazione e riduzione di platino ossido/idrossido.

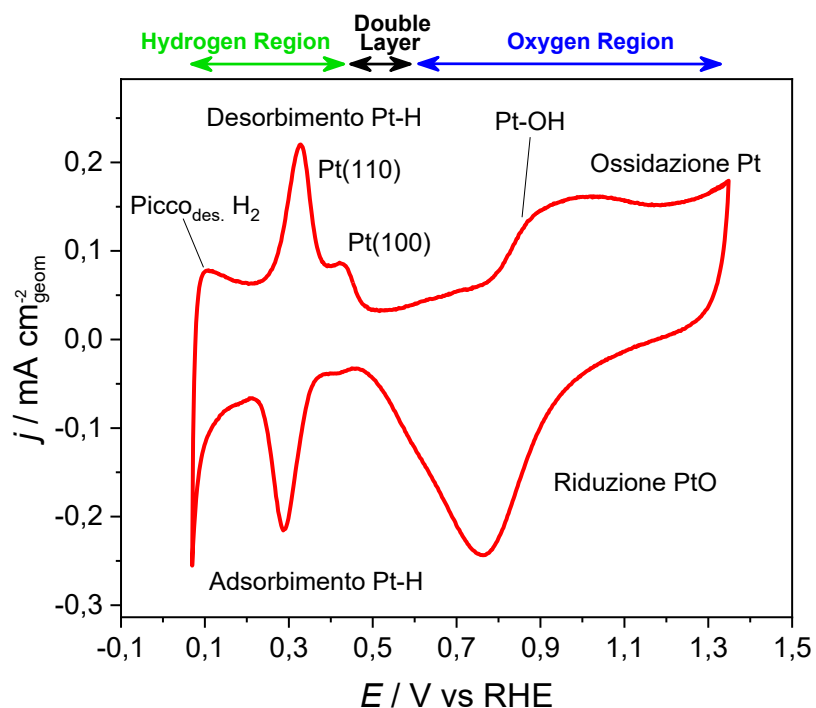


Figura 23 –Ciclovoltammetria di Pt Tanaka a 20 mVs^{-1} in 0.1M KOH a 20°C a 0 rpm . Si identificano schematicamente le regioni caratteristiche per idrogeno e ossigeno ed i relativi picchi di adsorbimento/desorbimento.

L'intensità e la posizione dei picchi nella regione di adsorbimento/desorbimento di H_2 mostrano il tipo e la morfologia dei siti superficiali. Un materiale a base di platino può presentare diversi picchi nell'area di adsorbimento/desorbimento di H_2 a seconda della sua cristallografia. Più precisamente, i picchi Pt-H a $\sim 0.3\text{V}$ e a $\sim 0.4\text{V}$ presenti in Figura 23 possono essere attribuiti all'interazione di Pt-H sui piani Pt(110) e Pt(100), rispettivamente [19].

4.1.1 Misurazioni in cella in vetro

Si presentano in questa sezione i dati, e le relative elaborazioni, raccolti effettuando misurazioni in una cella in vetro.

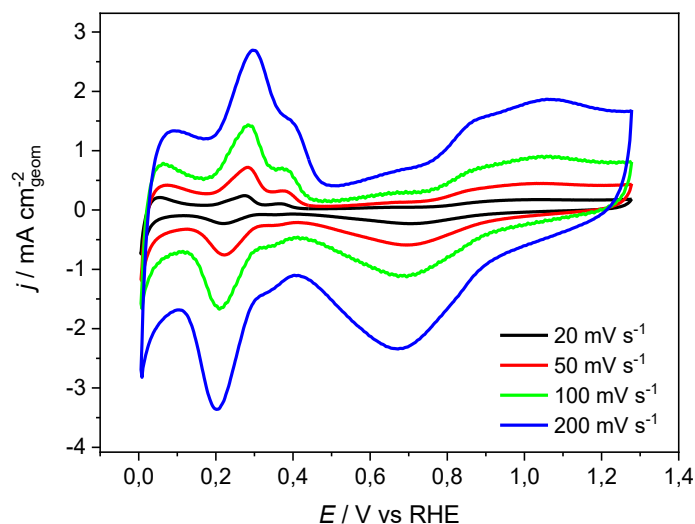


Figura 24 – Ciclovoltammetria registrata su Pt Tanaka a 20°C a diverse velocità di scansione in 0.1M KOH.

Nelle ciclovoltammetrie riportate in Figura 24 si constata la dipendenza dalla velocità di scansione del potenziale: l'intensità dei picchi di adsorbimento/desorbimento ed il contributo della corrente capacitiva aumentano all'aumentare della velocità di scansione.

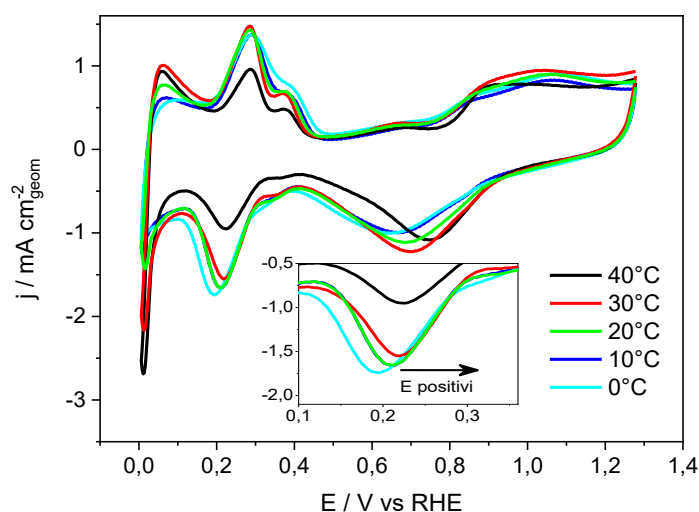


Figura 25 - Ciclovoltammetrie registrate a 100 mV s^{-1} a 0 rpm di Pt Tanaka in 0.1M KOH a diverse temperature.

Si riportano in Figura 25 le curve ciclovoltammetriche di Pt Tanaka registrate a diverse temperature: si osserva che la posizione dei picchi di desorbimento si

sposta a potenziali più positivi all'aumentare della temperatura, che corrobora il fatto che l'aumento di T comporta un aumento della costante cinetica del processo di trasferimento elettronico.

Infine, si potrebbe quasi supporre l'assenza di una dipendenza dalla temperatura, dato il trend mostrato in Figura 25; tuttavia, il fenomeno di adsorbimento/desorbimento dipende dalla superficie ed è soggetto a catalisi, dunque si tratta di una reazione chimica caratterizzata da una costante cinetica dipendente dalla temperatura. Probabilmente, con un maggiore range di temperatura si sarebbe potuto osservare un comportamento all'Arrhenius in funzione della temperatura.

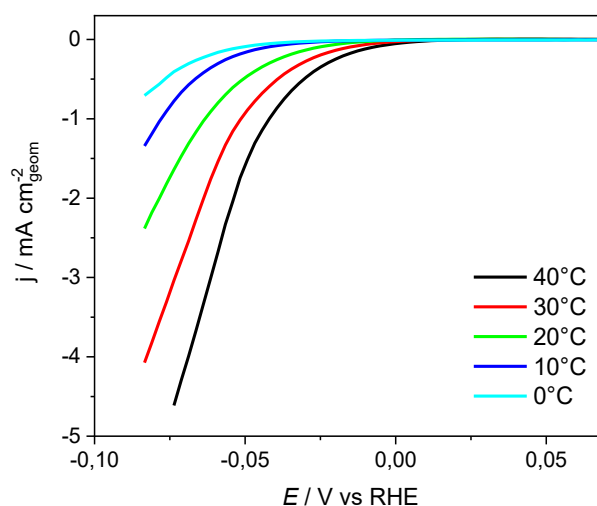


Figura 26 –Curve di scarica di Pt Tanaka in 0.1M KOH registrate a 2 mV s^{-1} a 0 rpm a diverse temperature.

Le curve di scarica sul Pt Tanaka di Figura 26 presentano un andamento dipendente dalla temperatura (che era già osservabile in Figura 25 nella regione di scarica a potenziali intorno a 0V vs RHE); ciò era prevedibile in quanto durante la scarica avviene la reazione di evoluzione di idrogeno (in direzione catodica) che consiste in un processo elettrocatalitico per la produzione di H_2 .

In Figura 27 si mostra una curva di scarica e la corrispondente curva $\log|i|$ vs E considerando lo stesso intervallo di potenziale riportato rispetto RHE: si riporta sia il plot lineare di Tafel in rosso che la regione di potenziale in cui essa è stata plottata.

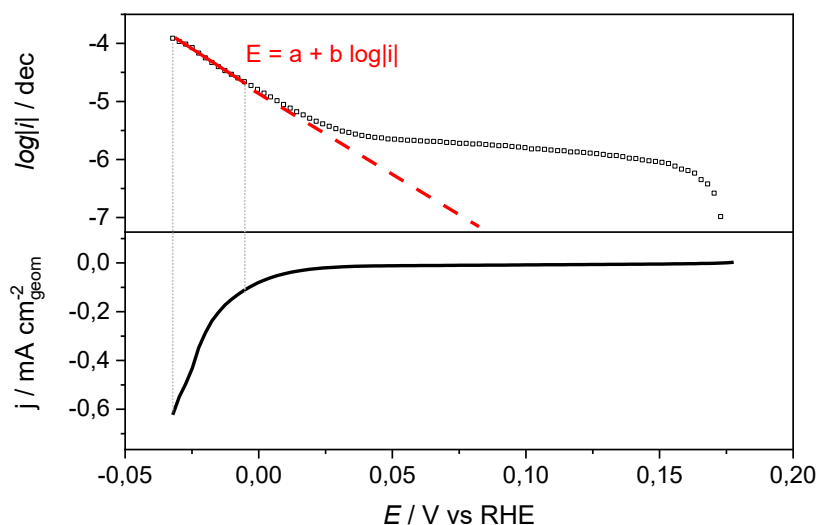


Figura 27 – In alto, curva $\log|i|$ plottata in funzione del potenziale applicato E vs RHE (punti vuoti) e retta di Tafel (linea rossa) per Pt Tanaka; in basso, curva di scarica registrata in direzione catodica a 2 mV s^{-1} a 0°C in 0.1M KOH per Pt Tanaka in atmosfera di Ar.

Inoltre, è bene precisare che il plot di Tafel è riportato in funzione del potenziale vs RHE e non rispetto alla sovratensione η come era stato riportato in Capitolo 2. Ciò è dovuto al fatto che il potenziale di equilibrio non è esattamente noto nelle condizioni sperimentali adottate; dunque, è preferibile riportare la curva di Tafel rispetto alla scala di potenziale RHE all'interno di questo lavoro.

Tabella 3 – Valori medi della pendenza di Tafel (TS), del coefficiente di trasferimento elettronico (α) e della densità di corrente di scambio ricavata dal Tafel plot (j_0) di Pt Tanaka per ogni temperatura in cella.

$T / ^\circ\text{C}$	$TS / \text{mV dec}^{-1}$	$\alpha / \text{a. u.}$	$j_0 / \text{mA cm}^{-2}_{\text{EPSA}}$
0	36 ± 1	0.65 ± 0.01	0.014 ± 0.002
10	35.0 ± 0.4	0.697 ± 0.008	0.04 ± 0.01
20	36.9 ± 0.8	0.69 ± 0.03	0.07 ± 0.02
30	38 ± 2	0.69 ± 0.04	0.15 ± 0.02
40	38 ± 3	0.70 ± 0.05	0.31 ± 0.03

I valori riportati in Tabella 3 sono ricavati dal Tafel plot, come descritto in Capitolo 2 e mostrato in Figura 27; si tratta di stime ottenute effettuando la media di tre misure ripetute per ogni temperatura. I relativi errori per ogni singola misura

sono stimati come semidispersione massima⁸, mentre quelli relativi ai valori medi riportati in Tabella 3 sono ottenuti con la propagazione degli errori massimi.

Inoltre, i dati relativi alla densità di corrente di scambio per i campioni di Pt Tanaka sono riportati normalizzando per l'area EPSA. Si precisa che la misura dell'area superficiale elettrochimicamente attiva (EPSA) del Pt Tanaka è condotta a 20°C e la procedura viene descritta dettagliatamente in Appendice A2.

Si constata, inoltre, che i valori di TS non variano in funzione della temperatura; tale relazione era prevedibile dato che la pendenza di Tafel è un parametro che fornisce informazioni sulla tipologia di meccanismo e sul r.d.s di HER, e quindi se al variare della temperatura non c'è cambio di meccanismo anche la pendenza di Tafel è da considerarsi costante. Dunque, si riporta una stima di TS ottenuta dalla media pesata dei valori a diverse temperature:

$$TS_{Pt}^{VETRO} = (37 \pm 1) \text{ mV dec}^{-1}$$

Nel lavoro di Gasteiger et al., è riportata un'interessante discussione riguardante le espressioni cinetiche HER per i casi in cui Volmer step oppure Heyrovsky step è il "rate determining step" della reazione di evoluzione di H₂. Gli autori dimostrano che, assumendo Volmer o Heyrovsky step, è possibile ottenere in ambedue i casi la classica equazione di Butler-Volmer (Equazione 2.5) che fitta eccellentemente i loro dati sperimentali. In aggiunta, Schmidt et al. riportano un valore sperimentale di energia di attivazione pari a circa 0.5 eV su Pt(111) in 0.1 M KOH che coincide abbastanza con i valori ottenuti dai calcoli DFT di Skúlason et al. [20] [21].

Presupponendo che tali calcoli DFT siano corretti, cioè che la reazione di Volmer abbia la barriera di attivazione minore e che la reazione di Heyrovsky abbia $\alpha = 0.45$, allora l'osservazione di Gasteiger et al. favorirebbe il meccanismo Volmer – Heyrovsky (r.d.s) per HER su Pt in 0.1 M KOH. Effettivamente tale considerazione è in linea con i valori di TS, ma non con le stime del coefficiente di trasferimento elettronico ricavati nel corrente lavoro (Tabella 3).

In generale, la stima di TS ottenuta è in accordo con la letteratura: Mosconi et al. riportano 54 mV dec⁻¹ in 1.0 M KOH [22]; Wu et al. riportano 52 mV dec⁻¹ in 1.0 M KOH [23]; Zhu et al. riportano 77 mV dec⁻¹ in 0.1 M KOH [24]; Li et al. riportano 37 mV dec⁻¹ in 1.0 M KOH [25].

⁸ Si è deciso di non associare alle stime di Tabella 3 l'errore fornito dal fit lineare in quanto risulta essere dell'ordine di 10⁻¹⁷ per le misure a 0°, 10° e 20°C.

Infine, tale valore di TS sembra discostarsi considerazioni espone in Capitolo 2 in merito all'ipotesi sulla lentezza dello step di scissione di H_2O in ambiente alcalino: infatti tale ipotesi implicherebbe Volmer-step come r.d.s., invece, si ottiene Heyrovsky-step come reazione limitante nella velocità complessiva di HER. Dato che i valori di riferimento di Tabella 1 sono ottenuti da modelli cinetici che utilizzano α pari a 0.5 (che differisce da quello ottenuto sperimentalmente in questo lavoro pari a 0.69) e che in letteratura si trovano valori variabili nel range 37-90 $mV\ dec^{-1}$ per Pt Tanaka in KOH, si ritiene il valore di TS pari a 37 $mV\ dec^{-1}$ una stima soddisfacente.

I valori di densità di corrente di scambio di Pt Tanaka sono stati ricavati anche attraverso le misure di micropolarizzazione nella regione (-828 ± 6) mV vs Hg/HgO in atmosfera saturata di H_2 . In tale regione di potenziale la classica relazione di Butler-Volmer presenta un andamento lineare, come riportato in Equazione 2.6 e come mostrato in Figura 28.

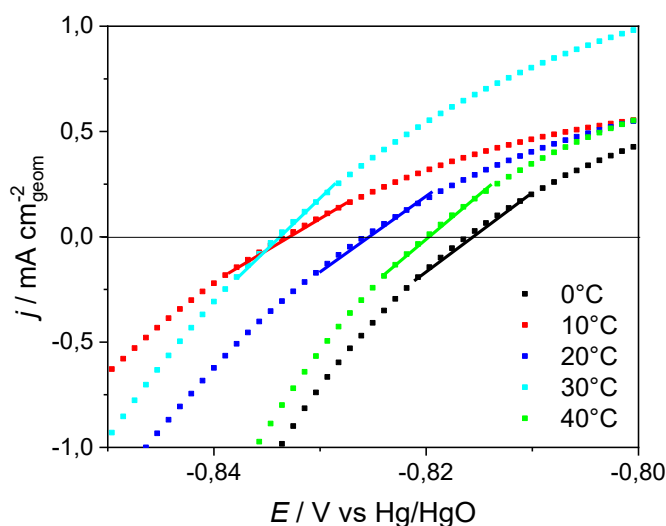


Figura 28 - Voltammetria registrata a $5\ mV\ s^{-1}$ nella regione di micropolarizzazione su Pt Tanaka in $0.1M$ KOH a $0\ rpm$ alle diverse temperature in atmosfera saturata di H_2 .

È bene precisare che i valori riportati in Tabella 4 sono ottenuti mediando su tre misure ripetute effettuate per ogni temperatura; le singole misure, che non sono state riportate nel seguente lavoro, non mostrano né una buona riproducibilità né un buon andamento con la temperatura.

Tabella 4 – Valori di densità di corrente di scambio estrapolati da misure nella regione di micropolarizzazione di Pt Tanaka per ogni temperatura in cella.

$T / ^\circ\text{C}$	$j_0^{\text{micro}} / \text{mA cm}^{-2}_{\text{EPSA}}$
0	0.11 ± 0.02
10	0.141 ± 0.008
20	0.19 ± 0.01
30	0.19 ± 0.02
40	0.19 ± 0.02

Ponendo l'attenzione sui valori j_0 ricavati alla temperatura di 20°C di Tabella 4 si osserva una netta discrepanza sia tra di essi che con il valore riportato in letteratura, pari a $0.53 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{EPSA}}$ [26]. Questa differenza è molto probabilmente dovuta alla contaminazione sull'elettrocatalizzatore di Pt da parte del network vetroso della cella in vetro. Infatti, a seguito di un'esposizione duratura della cella in vetro alla soluzione elettrolitica basica⁹ avviene un graduale aumento della dissoluzione del network vetroso.

Come riportano Campos-Roldàn et al., è noto che qualsiasi traccia di contaminazione negli elettroliti acidi ha un impatto negativo sulle misurazioni sperimentali. In particolare, il pH dell'elettrolita è un parametro critico e va tenuto in considerazione nell'uso di celle elettrochimiche a base di vetro. È consolidato che i vetri silicato sono meno stabili a $\text{pH} > 9$ e che l'idrolisi dei legami Si-O-X (con X = Si, Al, B) può aumentare notevolmente a pH pari a 11.5, accelerando il processo di distruzione del network vetroso [27].

Più precisamente, Mayrhofer et al. hanno concluso che i silicati (SiO_2), così come altri componenti del vetro utilizzati nel processo di produzione del vetro, sono disciolti nell'elettrolita nel caso di mezzo alcalino a contatto con cella in vetro borosilicato. La presenza di tali impurità nell'elettrolita influisce notevolmente sulla superficie dell'elettrodo attivo negli elettrocatalizzatori, in particolare del platino, e di conseguenza sulla sua cinetica [28].

L'evidente mancata riproducibilità delle misure riportate in questo lavoro e la discrepanza osservata nelle stime della densità di corrente di scambio sono in accordo con le considerazioni di Mayrhofer et al. Infatti, la presenza di silicati nell'elettrolita in fase di misura ha quasi certamente intaccato i siti attivi del Pt Tanaka comportando, si conseguenza, un calo dell'attività cinetica.

⁹ Si precisa che una soluzione 0.1M KOH presenta un pH pari a 13.

Inizialmente, è stato seguito il procedimento di misura in cella di vetro utilizzato da Gasteiger et al., secondo cui è necessario preparare una soluzione fresca di elettrolita per ciascuna misurazione a ciascuna temperatura ed effettuare la raccolta data entro 30 minuti in modo tale ridurre al minimo la contaminazione graduale della dissoluzione del vetro [19]. Tuttavia, nonostante le misure del Pt Tanaka presenti in questo lavoro siano state effettuate cambiando l'elettrolita a ogni temperatura, il processo di attivazione dell'elettrocatalizzatore di Pt e la successiva misurazione della curva di scarica richiedevano un intervallo temporale di lavoro considerevolmente maggiore di 30 minuti. Sicuramente, a seguito delle considerazioni sopra discusse, la dissoluzione del vetro in KOH ha intaccato la cinetica HER e le misure fino ad ora riportate.

Infine, si riporta un plot j_0 vs $1/T$ rappresentativo di un set di dati in Figura 29 per la determinazione dell'energia di attivazione di HER su Pt Tanaka.

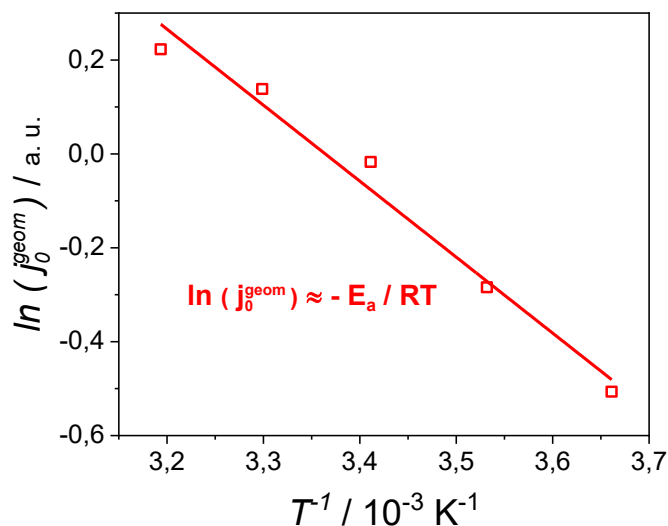


Figura 29 – Plot di Arrhenius con le densità di corrente di scambio di HER su Pt Tanaka in 0.1M KOH per un set di misure.

Si precisa che per ogni set di misura è stato ricavato il valore di E_{att} , riportati in Tabella 5 con il relativo errore ottenuto dal plot.

Tabella 5 – Valori dell'energia di attivazione di Pt Tanaka in 0.1M KOH in cella di vetro estrapolati dal plot di Arrhenius per ogni set di misura effettuato. L'errore è stimato come semidispersione massima.

n° set	$E_{\text{att}} / \text{kJ mol}^{-1}$
1	11 ± 3
2	14 ± 3
3	8 ± 3

La stima dell'energia di attivazione di HER su Pt Tanaka in cella di vetro è ottenuta come la media dei valori di Tabella 5:

$$E_{att}^{Pt,VETRO} = (11 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

dove l'errore è stato stimato con la formula di propagazione degli errori massimi. Gasteiger et al. riportano un'energia di attivazione pari a $29.5 \pm 4.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ che si discosta dal valore appena riportato. Considerando quanto affermato in precedenza, si può supporre che la stima $E_{att}^{Pt,VETRO}$ presente in questo lavoro non sia affidabile dato che è sicuramente affetta dalle contaminazioni vetrose che incidono notevolmente sui valori di densità di corrente di scambio.

4.1.2 Misurazioni in cella Teflon

Per risolvere la problematica della contaminazione dei siti attivi del catalizzatore in Pt è stata progettata una cella a tre elettrodi in Teflon, mostrata in Figura 8c. La scelta del Teflon è ispirata allo studio effettuato da Mayrhofer et al. durante il quale effettuano misurazioni di parametri cinetici di ORR e HOR sia in cella di Teflon che in cella di Duran¹⁰ dimostrandone l'irriproducibilità delle misure su Pt policristallino in 0.1 M KOH [28].

Sfortunatamente la cella in Teflon presenta lo svantaggio di rendere impossibile la visione dell'interno della cella e, di conseguenza, della superficie dell'elettrodo¹¹. Inoltre, è bene evidenziare il fatto che non è stato possibile risolvere la presenza di vetro nel gorgogliatore utilizzato per portare il gas inerte (e H₂ in fase di misura di micropolarizzazione) in cella; dunque, si mantiene l'utilizzo del gorgogliatore di vetro nella cella in Teflon. Ciò comporta una contaminazione in cella sicuramente minore rispetto alle misurazioni effettuate in cella di vetro ma comunque presente e da tenere in considerazione.

Si precisa che a partire dalle seguenti misure di Pt Tanaka in cella di Teflon si utilizza RDE con lo scopo di limitare la presenza di bolle di idrogeno inevitabilmente prodotte durante la scarica HER (che potrebbe comportare notevole rumore sulle curve di scarica a potenziali spinti in direzione catodica).

¹⁰ Vetro borosilicato 3.3 sviluppato nel 1887 da Otto Schott e brevettato nel 1938.

¹¹ Spesso risulta molto utile controllare che non vi siano bolle di aria sulla superficie del catalizzatore in fase di inserimento dell'elettrodo in cella e che non si formi un eccesso di bolle di H₂ durante la misurazione della curva di scarica HER perché comporterebbe un notevole rumore sulle misure raccolte.

Da Tabella 6 si osserva che la stima di TS è la stessa sia in cella di vetro che in cella di Teflon: ciò era prevedibile in quanto con la contaminazione del network vetroso ci si aspetta una minore attività del catalizzatore dovuta al minor numero di siti attivi disponibili e nessun cambiamento sul meccanismo di reazione.

Tabella 6 - Valori della pendenza di Tafel (TS), del coefficiente di trasferimento elettronico (α) e della densità di corrente di scambio ricavata dal Tafel plot (J_0) di Pt Tanaka in diverse condizioni di misurazione.

20°C	TS / mV dec ⁻¹	α / a. u.	j_0 / mA cm ⁻² _{EPSA}
Vetro Ar	37	0.69	0.07
Teflon Ar	42	0.60	0.32
Teflon H ₂	42	0.60	0.27

Per la stima di j_0 in cella in Teflon si effettuano le misure nella regione di micropolarizzazione in atmosfera saturata di H₂. Le curve sono mostrate in Figura 30 e i valori in Tabella 7.

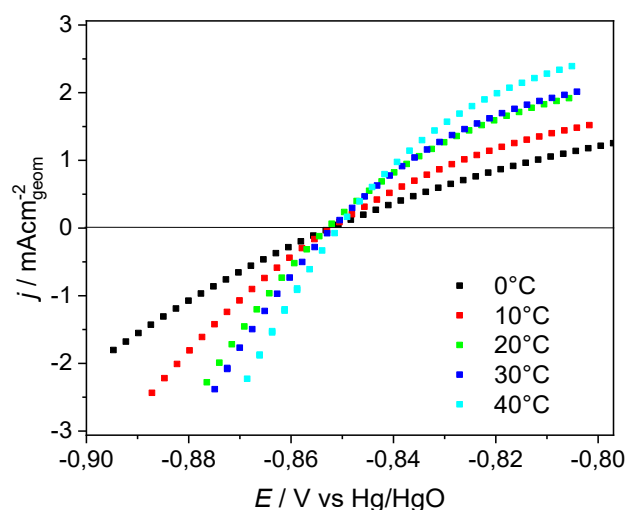


Figura 30 - Voltammetria registrata a 5 mV s⁻¹ nella regione di micropolarizzazione su Pt Tanaka in 0.1M KOH a 0 rpm alle diverse temperature in atmosfera saturata di H₂ in cella di Teflon.

Tabella 7 - Valori di densità di corrente di scambio estrapolati da misure nella regione di micropolarizzazione di Pt Tanaka per ogni temperatura in cella Teflon.

T / °C	j_0^{micro} / mA cm ⁻² _{EPSA}
0	0.133 ± 0.002
10	0.21 ± 0.01
20	0.319 ± 0.009
30	0.38 ± 0.1
40	0.48 ± 0.03

In Tabella 8 si riportano i valori di energia di attivazione di HER del Pt Tanaka ricavati dalle misurazioni effettuate nella cella in Teflon. Tali stime sono state ricavate con lo stesso procedimento descritto in precedenza per la cella in vetro.

Tabella 8 - Valori dell'energia di attivazione di Pt Tanaka in 0.1M KOH in cella di Teflon estrapolati dal plot di Arrhenius per ogni set di misura effettuato.

n° set	E_{att} / kJ mol ⁻¹
1	22.4 ± 0.8
2	22.9 ± 0.8
3	24.0 ± 0.8

La stima dell'energia di attivazione di HER su Pt Tanaka in cella di Teflon è ottenuta come la media dei valori di Tabella 8:

$$E_{att}^{Pt,TEFLON} = (23.1 \pm 0.8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

dove l'errore è stato stimato con la formula di propagazione degli errori massimi. Molto probabilmente anche tale stima risulta intaccata dalla contaminazione vetrosa dato che in cella si è comunque utilizzato un gorgogliatore in vetro; nonostante ciò, si può supporre che la contaminazione sia comunque minore rispetto a quella che si avrebbe in cella in vetro e che tale stima di $E_{att}^{Pt,TEFLON}$ sia soddisfacente. In aggiunta, ha probabilmente influito sulla stima anche la determinazione della T in fase di misurazione dato che la termostatazione della cella di Teflon richiede più tempo per la stabilizzazione della temperatura.

Infine, si calcola la turnover frequency (TOF) a partire dall'Equazione 2.9 di Capitolo 2, esplicitando la quantità N come prodotto della densità di siti attivi (atomi cm⁻²) e dell'area elettrochimicamente attiva di Pt Tanaka EP_{SA}^{UPD}:

$$TOF = \frac{j}{2qN} \approx \frac{i [A]}{2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} C \cdot 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot 1.107 \text{ cm}^2}$$

Si precisa che il numero di siti attivi di H₂ su Pt Tanaka è ricavato dalla seguente stima approssimativa:

$$n^\circ \text{ atomi Pt esposti} = \frac{\text{load} [\mu\text{g cm}^{-2}] \cdot 0.196 \text{ cm}^2}{m_{NP} [g] \cdot EP_{SA}^{UPD}} \cdot \frac{\phi}{2} \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$$

$$\text{con } m_{NP} = \rho_{Pt} \cdot \frac{4}{3} \pi r_{NP}^3$$

$$\text{con } \phi = \frac{m_{NP}}{195.084 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \frac{N_A}{2} \approx 208$$

dove ρ_{Pt} è la densità di Pt pari a 21.4 g cm^{-3} , ϕ è il numero di atomi Pt sulla superficie¹² della NP con diametro pari a 2.3 nm (quindi r_{NP} è pari a 1.15 nm) e il fattore 2 al denominatore tiene conto del fatto che solo metà della superficie della NP risulta essere esposta all'elettrolita.

4.2 Carboni

Attualmente, il carbone, ed in particolare il nerofumo Vulcan XC-72, è la scelta comune per supportare le particelle nanometriche di elettrocatalizzatore a causa della sua ampia superficie e dell'elevata conduttività elettrica. Dunque, si riporta di seguito la caratterizzazione del campione di Vulcan XC-72 utilizzato come supporto per MoS_2 . Si precisa che, essendo Vulcan XC-72 un carbone commerciale con proprietà chimico fisiche consolidate, si procede con una breve analisi elettrochimica solo a temperatura pari 20°C (necessaria per effettuare un confronto finale di tutti i campioni presenti all'interno di questa di tesi da cui ricavare le considerazioni conclusive).

Si riportano in Figura 31 lo spettro Raman di Vulcan XC-72, da cui si osservano le tipiche bande D e G per un carbone già descritte in Capitolo 3, e l'elaborazione del medesimo spettro ottenuta come descritto in Appendice 2.

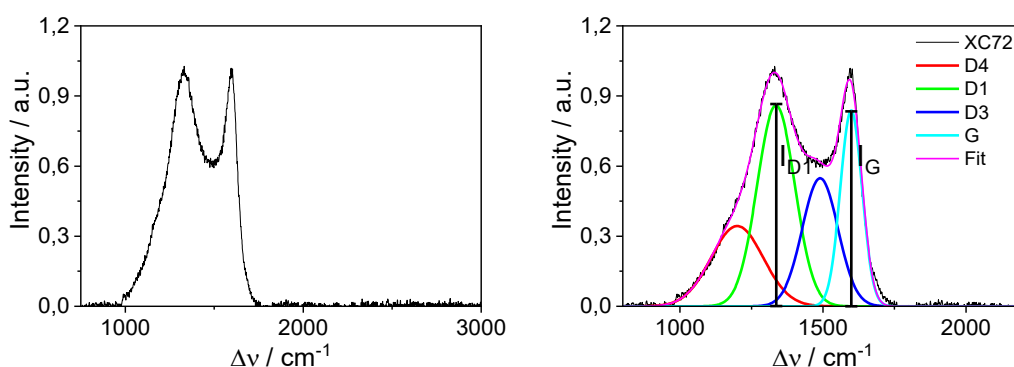


Figura 31 – A sinistra, spettro Raman di Vulcan XC-72; a destra, elaborazione dello spettro Raman di Vulcan XC-72 con l'identificazione delle bande.

A differenza di Pt, i campioni carboniosi non necessitano di un processo di attivazione intensi, dunque si effettuano solamente 5/10 cicli voltammetrici prima di andare a registrare la curva di scarica per eliminare eventuali residui di

¹² Si assume che solo il 50% degli atomi totali della NP compongono la superficie di NP.

ossigeno nel layer. In Figura 32 si mostra la caratteristica ciclovoltammetria di un materiale carbonioso, in questo caso Vulcan XC-72.

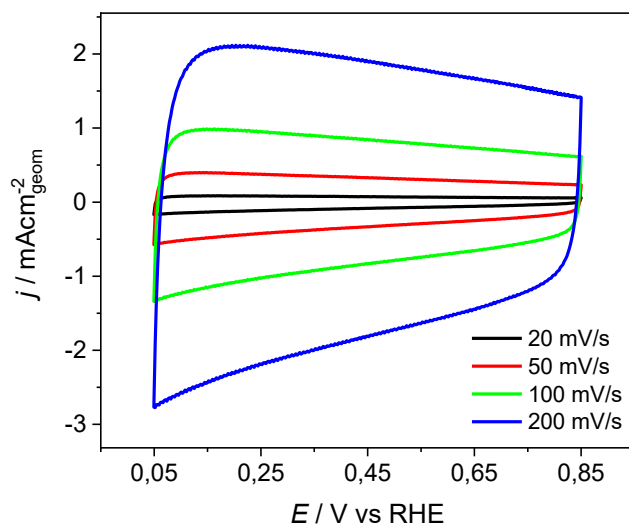


Figura 32 – Ciclovoltammetrie di Vulcan XC-72 in 0.1M KOH registrate a 20°C a diverse velocità di scansione. Le curve presentano la forma caratteristica di catalizzatori carboniosi.

Si riportano in Tabella 9 i valori di TS e di j_0 di Vulcan XC-72 ottenuti dalla curva di polarizzazione registrata a 20°C in 0.1 M KOH in cella di vetro; si tratta di valori ricavati dalla media di tre misure effettuate alla stessa temperatura (20°C), i cui errori sono ricavati con la formula di propagazione degli errori massimi.

Tabella 9 - Valori medi della pendenza di Tafel (TS) e della densità di corrente di scambio ricavata dal Tafel plot (j_0) di Vulcan XC-72.

$T / ^\circ\text{C}$	$TS / \text{mV dec}^{-1}$	$j_0 / \text{mA cm}^{-2}_{\text{geom}}$
20	158 ± 5	$(5.6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$

Il secondo carbone utilizzato come supporto di MoS₂ in questo lavoro è un carbone drogato con atomi di zolfo ottenuto a partire da silice P20 (NPs di 20 nm) utilizzando il metodo hard-template; dunque, le nanoparticelle di SiO₂ fungono da matrice porosa durante la formazione della trama del carbone. Dibenzotiofene è stato utilizzato come precursore e aggiunto alla silice in una soluzione di etanolo e acido solforico. Successivamente la soluzione viene fatta seccare e portata a 750°C in fornace in atmosfera inerte per 2 h. Dopo la pirolisi, il prodotto grezzo risultante è stato trattato con una soluzione NaOH ed etanolo per rimuovere SiO₂ [29]. In Tabella 10 si riportano le analisi elementari del carbone drogato zolfo così sintetizzato e si denomina tale campione come S14% nel seguente lavoro di tesi corrispondentemente alla percentuale in peso di S presente al suo interno.

Tabella 10 – Percentuali in peso del campione S14%.

Elemento	% in peso
C	74.9
H	0.8
N	0.1
S	14.3

In Figura 12 si mostrano le immagini TEM dei campioni carboniosi studiati: il campione Vulcan XC-72 si presenta come aggregati di nanoparticelle di forma sferoidale, mentre il campione S14% è caratterizzato da aggregati con forma

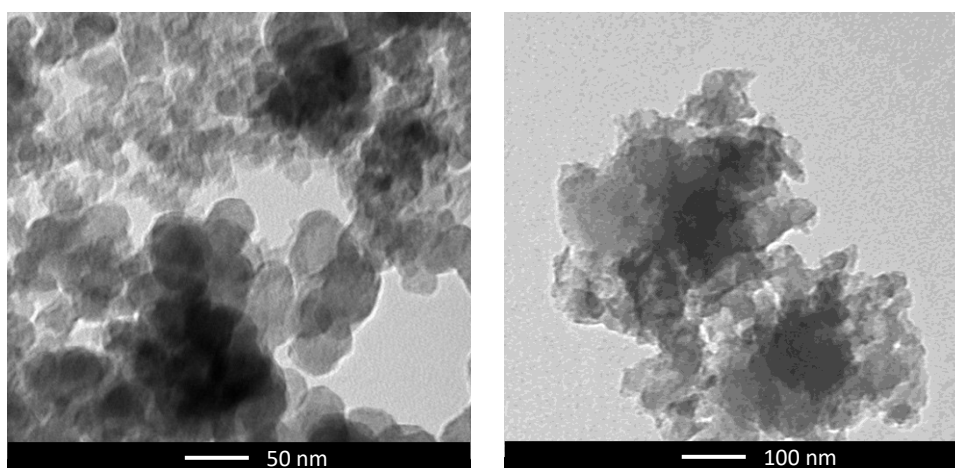


Figura 12 – Immagini TEM di Vulcan XC-72 (a sinistra) e carbone drogato zolfo S14% (a destra).

irregolare.

In aggiunta, si effettua l'analisi Raman di S14% presentata in Figura 33: dallo spettro e dalla sua convoluzione è possibile distinguere le bande Raman descritte per il campione Vulcan XC-72.

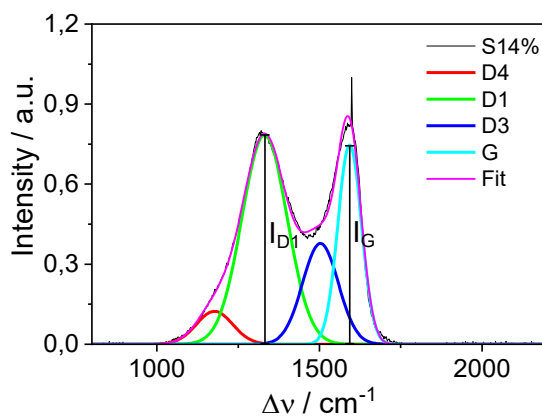


Figura 33 - Elaborazione dello spettro Raman del carbone S14% con l'identificazione delle bande.

Le analisi elettrochimiche su S14% sono state effettuate in atmosfera H₂ e sono riportate in Tabella 11 con i relativi errori ottenuti dalla semidispersione massima.

Tabella 11 - Valori medi della pendenza di Tafel (TS) e della densità di corrente di scambio ricavata dal Tafel plot (J_0) di S14% per ogni temperatura in cella in vetro.

$T / ^\circ\text{C}$	$TS / \text{mV dec}^{-1}$	$j_0 / \text{mA cm}^{-2}_{\text{geom}}$
0	220 ± 12	$(1.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$
10	223 ± 12	$(1.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$
20	251 ± 7	$(2.5 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
30	240 ± 4	$(1.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$
40	256 ± 5	$(3.3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$

Dunque, si riporta una stima di TS ottenuta dalla media pesata dei valori a diverse temperature:

$$TS_{S14\%} = (238 \pm 8) \text{ mV dec}^{-1}$$

dove l'errore è stimato tramite la formula di propagazione degli errori massimi. È da osservare che valori così elevati di pendenza di Tafel non siano riconducibili ai due classici meccanismi con i tre possibili rate-determining-step, dove per altro si considera il coefficiente di trasferimento elettronico per il r.d.s come uguale a 0.5. Infatti, considerare $\alpha = 0.5$ potrebbe essere una chiara forzatura laddove un valore di 0.25 porterebbe ad avere valori di TS concordi con un meccanismo Volmer (r.d.s.: se $\alpha = 0.25$ TS = 240) oppure Heyrovsky (r.d.s.: se $\alpha = 0.25$ TS = 240) per elevati valori di saturazione dei siti attivi. Valori oltremodo elevati potrebbero essere indicativi di un Tafel (r.d.s.) dove però ad elevati ricoprimenti non c'è più una dipendenza dal pH o dalla sovratensione ma dalla sola costante cinetica di desorbimento che comporta pendenze tendenti ad infinito.

4.3 Solfuro di Molibdeno - MoS₂

Il MoS₂ massivo presenta una struttura esagonale a strati, simile alla grafite, separati da uno spazio di Van der Waals pari a 6.5 Å (come raffigurato in Figura 34). Data tale struttura cristallina, il MoS₂ possiede una varietà di siti superficiali distinti e mobilità di elettroni/buche circa 2200 volte più veloci lungo un piano basale piuttosto che perpendicolarmente tra i fogli. La superficie di MoS₂ massivo è costituita principalmente dai siti del piano basale termodinamicamente favoriti, che sono cataliticamente inerti. Al contrario, i bordi degli strati di MoS₂ hanno un'elevata attività per HER [12].

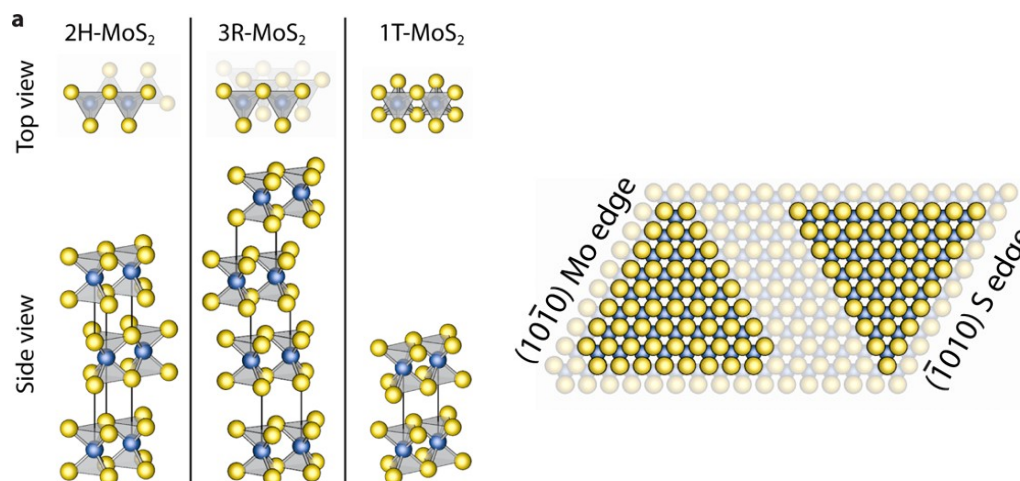


Figura 34 – A sinistra, struttura delle fasi cristalline di MoS₂; a destra, vista dall'alto dei bordi Mo e S di MoS₂ cristallino massivo.

L'attività catalitica può essere migliorata aumentando il numero di siti attivi elettricamente attivi; ciò non è banale in quanto bisogna considerare la nanostruttura del catalizzatore controllandone la struttura atomica della superficie esposta e la conduttività tra i siti di bordo e il supporto. Uno studio riporta che dato che la mobilità di elettroni/lacune è più veloce lungo il piano basale rispetto che tra i fogli, l'attività può essere ostacolata se tra siti di bordo e substrato conduttivo è presente il piano basale MoS₂ orientati parallelamente al supporto [12]. Inoltre, è possibile migliorare la TOF di ogni singolo sito modificando le proprietà fisiche o chimiche di MoS₂ attraverso il drogaggio della struttura superficiale, le interazioni col supporto o altri effetti.

Tra i vari modi per migliorare l'attività catalitica si studia, in questo lavoro di tesi, l'effetto del carbone drogato zolfo S14% come materiale di supporto di nanosheets commerciali di MoS₂ cristallino.

Innanzitutto, si è verificata l'influenza della contaminazione del vetro sulle misurazioni dell'attività HER su MoS₂ e i risultati si riportano in Tabella 12. Si constata che i valori in cella in vetro e in cella in Teflon non differiscono in modo così evidente, anzi, considerando i relativi errori, si nota una buona compatibilità tra le stime ricavate.

Tabella 12 – Valori della pendenza di Tafel (TS) e della densità di corrente di scambio ricavata dal Tafel plot (j_0) di MoS₂ a 20°C.

20°C	TS / mV dec ⁻¹	j_0 / mA cm ⁻² _{geom}
VETRO	103 ± 4	(1.0 ± 0.3) · 10 ⁻⁴
TEFLON	98 ± 4	(0.5 ± 0.3) · 10 ⁻⁴

Si procede quindi effettuando le misurazioni in cella di vetro, diversamente da quanto eseguito con il campione di Pt Tanaka. Inoltre, dato che effettuando voltammetrie sia in Ar che in H₂ non si è notata alcuna differenza su MoS₂, si considerano valide anche le misure effettuate in H₂.

Le ciclovoltammetrie riportate in Figura 35 mostrano picchi catodici che si spostano verso potenziali più positivi e picchi anodici che si spostano a potenziali più negativi all'aumentare della temperatura.

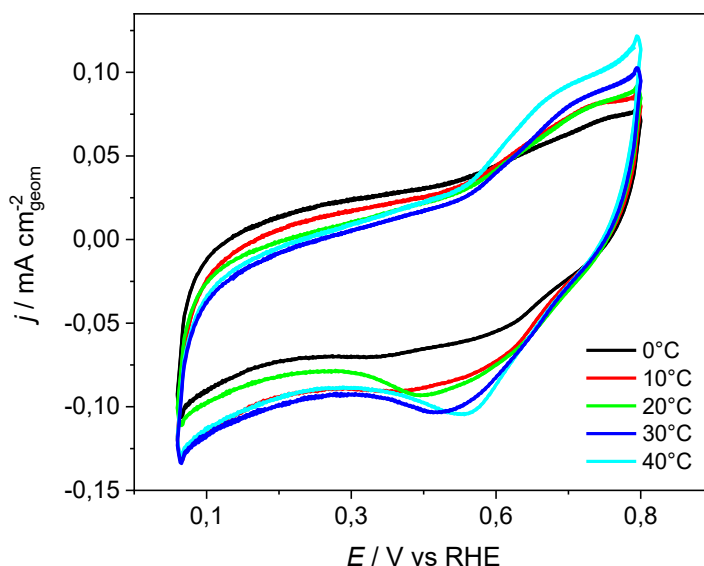


Figura 35 – Ciclovoltammetrie registrate a 200 mV s⁻¹ su MoS₂ in atmosfera H₂ a 1600 rpm a diverse temperature.

È noto dalla letteratura che i calcogenuri (S, Se, Te) dei metalli di transizione con struttura a strati possono accogliere l'intercalazione di un'ampia varietà di specie elettron-donatori tra cui i metalli alcalini [30]. Si ipotizza che i picchi redox

osservabili in Figura 35 siano dovuti a una possibile intercalazione di potassio comportando la transizione da Mo(IV) a Mo(III).

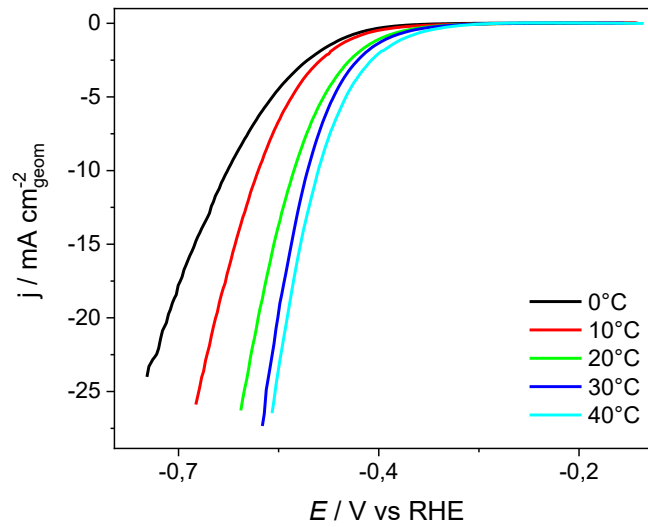


Figura 36 - Curve di scarica di MoS₂ in 0.1M KOH registrate a 2 mV s⁻¹ a 1600 rpm a diverse temperature.

Come già osservato per le curve di scarica di Pt Tanaka, le curve di Figura 36 presentano un andamento dipendente dalla temperatura: l'inizio di HER è anticipato (a potenziali più positivi) per temperature maggiori.

Tabella 13 - Valori medi della pendenza di Tafel (TS) e della densità di corrente di scambio ricavata dal Tafel plot (j_0) di MoS₂ per ogni temperatura in cella in vetro.

$T / ^\circ\text{C}$	$TS / \text{mV dec}^{-1}$	$j_0 / \text{mA cm}^{-2}_{\text{geom}}$
0	110 ± 4	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-5}$
10	105 ± 6	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-5}$
20	103 ± 4	$(1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
30	104 ± 1	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
40	106 ± 1	$(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$

La stima di TS ottenuta è in linea con i valori riportati in letteratura [22] [14]:

$$TS_{\text{MoS}_2} = (106 \pm 3) \text{ mV dec}^{-1}$$

È possibile dedurre che il r.d.s per HER su MoS₂ è lo step Volmer.

Dati i valori misurati di j_0 di Tabella 13, si effettua una stima dell'energia di attivazione procedendo nello stesso modo seguito per Pt Tanaka e ottenendo:

$$E_{\text{att}}^{\text{MoS}_2} = (22.7 \pm 0.3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Generalmente, gli atomi di Mo in MoS₂ sono covalentemente legati a 6 atomi S adiacenti. Dal punto di vista cristallografico, come la maggior parte dei TMDs, le fasi cristalline del solfuro di molibdeno includono 1T-MoS₂, 2H-MoS₂ e 3R-MoS₂ mostrate in Figura 37 (dove T, H, R indicano rispettivamente la struttura tetragonale, esagonale e romboedrica; mentre i numeri 1, 2 e 3 rappresentano il numero di singoli strati di S-Mo-S presenti in una cella unitaria, rispettivamente) [31].

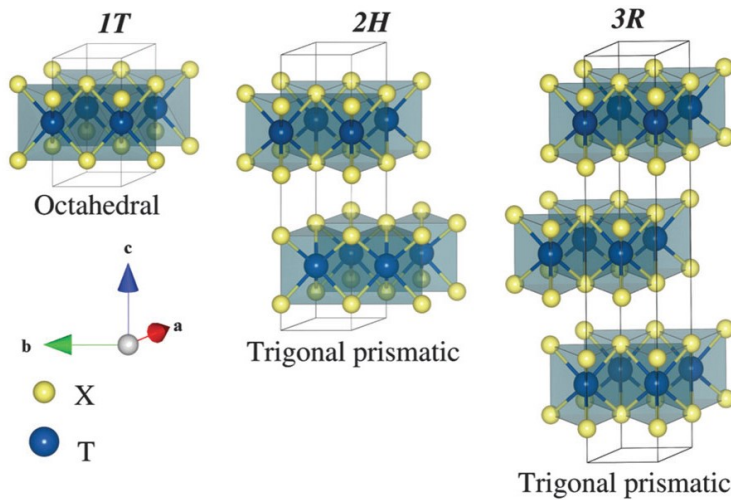


Figura 37 – Rappresentazione della struttura di 1T, 2H e 3R TMC. Nota: X = calcogenuro; T = metallo di transizione [32].

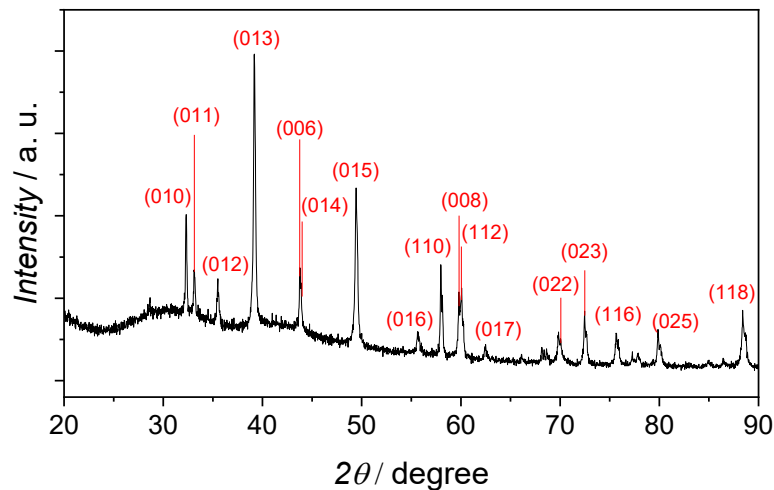


Figura 38 - Spettro XRD di MoS₂.

In Figura 38 si riporta lo spettro XRD del campione MoS₂: i picchi di riflessione possono essere assegnati alle famiglie dei piani reticolari di 2H-MoS₂ (COD 1010993) e sono stati confrontati con quanto riportato in letteratura [33].

In Figura 39 si presentano le immagini TEM di MoS₂: si distinguono singoli nanosheets di MoS₂ con la tipica forma poligonale (più precisamente esagonale irregolare) che li contraddistingue.

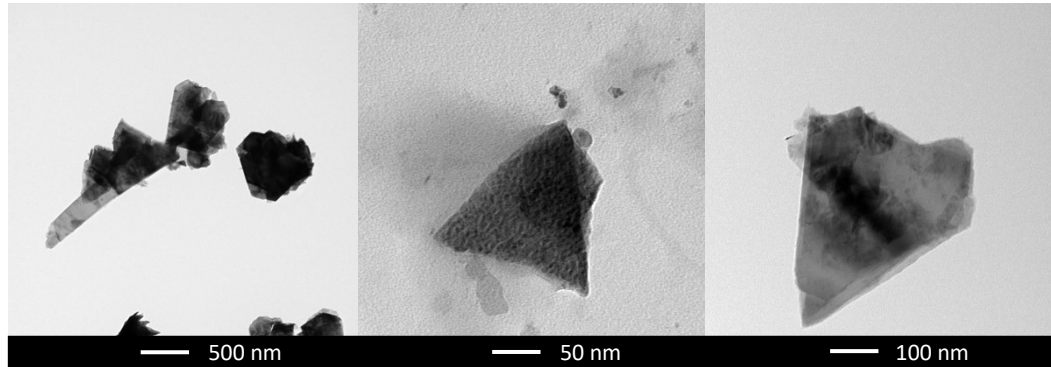


Figura 39 - Immagini TEM del campione di MoS₂.

Dal momento che l'analisi XRD ha dimostrato la struttura esagonale di MoS₂ e che le immagini TEM hanno confermato la dimensione nanometrica, per il TOF dei campioni contenenti MoS₂ si segue la procedura di calcolo presentata da Hu et al. [14]:

$$TOF = \frac{j}{2qN} \approx \frac{j [A cm_{geom}^{-2}]}{2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} C \cdot 1.28 \cdot 10^{14} cm^{-2} \cdot (C_{DL}/C_S)}$$

dove il numero di siti attivi H₂ sul catalizzatore è stimato a partire dall'area superficiale elettrochimicamente attiva ECSA^{C_{DL}} (vedi Appendice A3). Seguendo il calcolo di Hu et al. si pone la capacità specifica pari a 0.04 mF cm⁻² (valore riportato in letteratura per elettrolita 1 M KOH) e la densità dei siti attivi per HER su nanoparticelle di MoS₂ pari a 1.28·10¹⁴ atomi di Mo per cm². Tale stima del numero di siti attivi è ottenuto semplicemente come numero di atomi di Mo esposti sulla superficie seguendo il ragionamento di Kibsgaard et al. secondo cui si assumono 2 atomi di Mo per una cella unitaria del piano basale di 0.315 nm x 0.546 nm (mostrata in Figura 40).

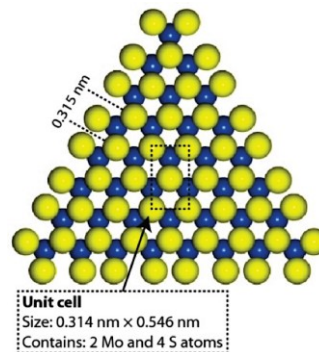


Figura 40 – Modello di un monostrato di NP MoS₂ [34].

4.4 MoS₂ su carboni

I catalizzatori compositi combinano materiali con proprietà complementari per migliorare l'elettrocatalisi, la conducibilità, la stabilità meccanica e chimica, e la limitazione della corrente. Si riportano in seguito le caratterizzazioni dei campioni MoS₂ su supporto Vulcan XC-72 e MoS₂ su supporto S14%.

4.3.1 MoS₂ su Vulcan XC-72

Per il campione di MoS₂ supportato da Vulcan XC-72 si registrano le curve di scarica da cui si ricavano i valori di TS e j_0 riportati in Tabella 14.

Tabella 14 - Valori medi della pendenza di Tafel (TS) e della densità di corrente di scambio ricavata dal Tafel plot (J_0) di MoS₂ su Vulcan XC-72 per ogni temperatura in cella in vetro.

$T / ^\circ\text{C}$	$TS / \text{mV dec}^{-1}$	$j_0 / \text{mA cm}^{-2}_{\text{geom}}$
0	112 ± 1	$(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
10	108 ± 8	$(0.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$
20	110 ± 1	$(1.808 \pm 0.006) \cdot 10^{-4}$
30	107 ± 2	$(1.74 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$
40	113 ± 1	$(4.41 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$

Si riporta la stima di TS ottenuta da una media dei valori alle differenti temperature con relativo errore stimato dalla formula di propagazione degli errori massimi:

$$TS_{\text{MoS}_2+\text{Vulcan}} = (110 \pm 3) \text{ mV dec}^{-1}$$

Infine, l'energia di attivazione è:

$$E_{\text{att}}^{\text{MoS}_2+\text{Vulcan}} = (23 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$$

con relativo errore ricavato dal plot.

In Figura 41 si mostra il campione MoS₂ su Vulcan XC-72 tramite TEM: è possibile distinguere il carbone dai nanosheets di MoS₂ e si constata come il supporto carbonioso aiuti la dispersione del catalizzatore e a costruire un network connesso tra i bordi dei nanosheets.

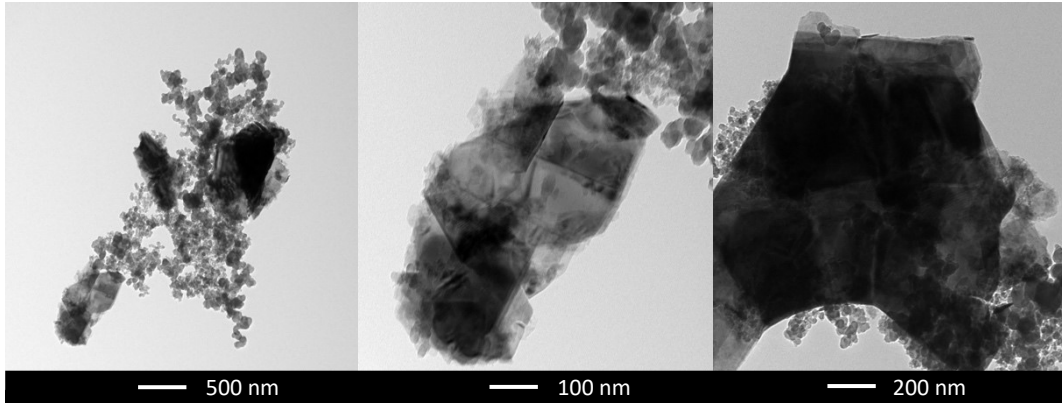


Figura 41 - Immagini TEM del campione di MoS₂ su Vulcan XC-72.

4.3.2 MoS₂ su S-doped-C

Anche per il campione di MoS₂ supportato dal carbone S14% si registrano le curve di scarica da cui si ricavano i valori di TS e j_0 riportati in Tabella 15.

Tabella 15 - Valori medi della pendenza di Tafel (TS) e della densità di corrente di scambio ricavata dal Tafel plot (J_0) di MoS₂ su S14% per ogni temperatura in cella in vetro.

$T / ^\circ\text{C}$	$TS / \text{mV dec}^{-1}$	$j_0 / \text{mA cm}^{-2}_{\text{geom}}$
0	102 ± 4	$(0.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
10	99 ± 6	$(0.10 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$
20	98 ± 5	$(1.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$
30	101 ± 2	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
40	115 ± 8	$(5 \pm 3) \cdot 10^{-4}$

La stima finale di TS è ottenuta da una media dei valori alle differenti temperature con relativo errore stimato dalla formula di propagazione degli errori massimi:

$$TS_{\text{MoS}_2+\text{S14}\%} = (103 \pm 5) \text{ mV dec}^{-1}$$

L'energia di attivazione, con relativo errore ricavato dal plot lineare, è:

$$E_{\text{att}}^{\text{MoS}_2+\text{S14}\%} = (26 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$$

In Figura 42 si mostra il campione MoS₂ su S14% tramite TEM.

Infine, si calcola TOF effettuando lo stesso calcolo eseguito per il campione di MoS₂.

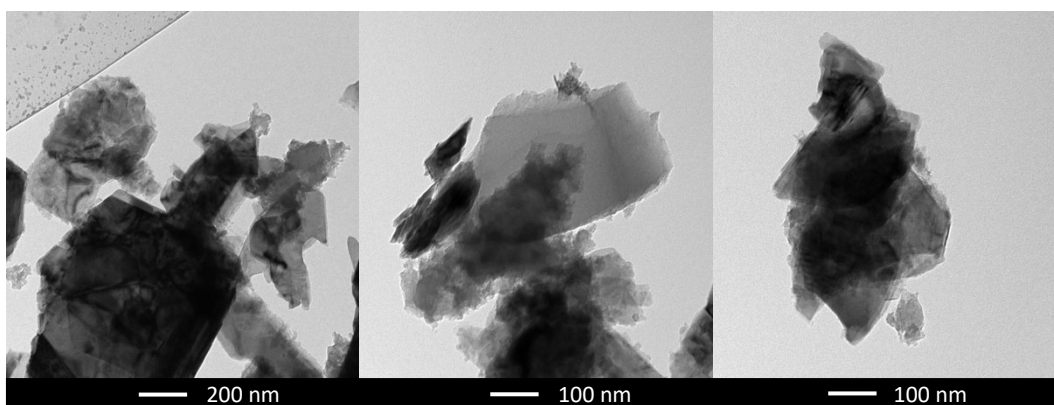


Figura 42 – Immagini TEM del campione MoS_2 sul carbone S14%.

4.5 Confronto

Prima di tutto, si mostra un breve confronto tra le stime di $EPSA$ di Pt Tanaka in Tabella 16: i valori differiscono quasi del doppio, constatando quindi che la stima dell'area può dipendere notevolmente dal metodo di misurazione utilizzato. Inoltre, è bene tenere in considerazione che i picchi di adsorbimento/desorbimento di H_2 utilizzati nella stima di $EPSA^{\text{UPD}}$ sono affetti dalla corrente capacitiva che probabilmente compromette la stima finale dell'area di Pt Tanaka.

Tabella 16 – Confronto delle stime di $EPSA$ di Pt Tanaka ricavate in Appendice A2.

	$EPSA^{\text{UPD}}$	$EPSA^{\text{CO stripping}}$
Pt Tanaka	1.11 ± 0.09	2.0 ± 0.1

In Figura 43 si confrontano le scariche di tutti i campioni: risulta chiaro che Pt Tanaka risulta essere il materiale che necessita minore sovratensione per l'evoluzione di H_2 . I campioni carboniosi, in particolare S14%, presentano una scarica spostata a potenziale più negativi, come era plausibile prevedere dato che non contengono elettrocatalizzatori metallici. Invece, i campioni contenenti MoS_2 sembrano mostrare lo stesso comportamento, indicando quindi l'assenza di un effetto sinergico tra MoS_2 e carbone S14%.

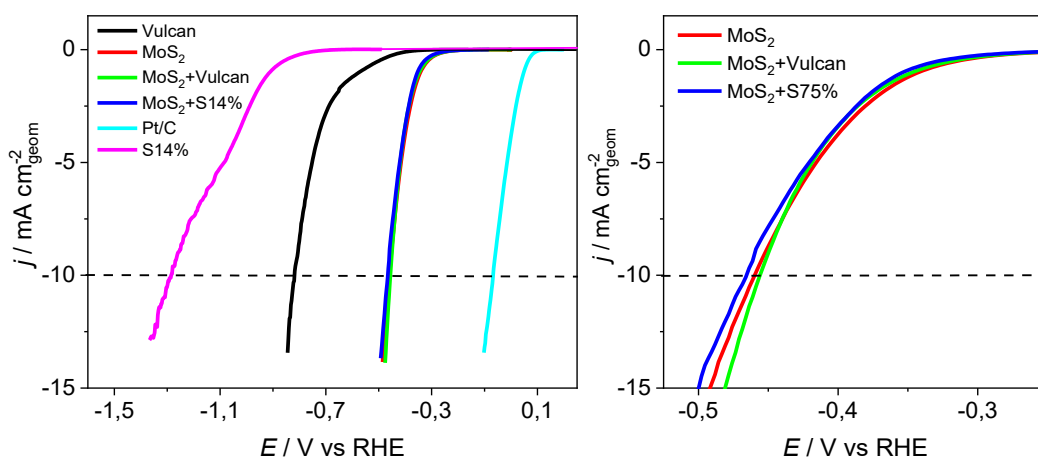


Figura 43 – Confronto delle curve di scarica di tutti i campioni studiati all'interno di questo lavoro. La densità di corrente viene riportata come corrente normalizzata rispetto all'area geometrica dell'elettrodo.

Si riporta inoltre un grafico complessivo delle pendenze di Tafel in Figura 44: i campioni a base di MoS_2 presentano circa lo stesso valore di TS , in linea con i valori riportati in letteratura, che indica Volmer step come r.d.s. di HER in 0.1 M KOH. Da un'osservazione più approfondita, si potrebbe supporre che il campione di MoS_2 supportato dal carbone S14% sia migliore per HER in quanto presenta una TS lievemente minore, tuttavia, non risulta una considerazione determinante dato che altri parametri vanno tenuti in considerazione.

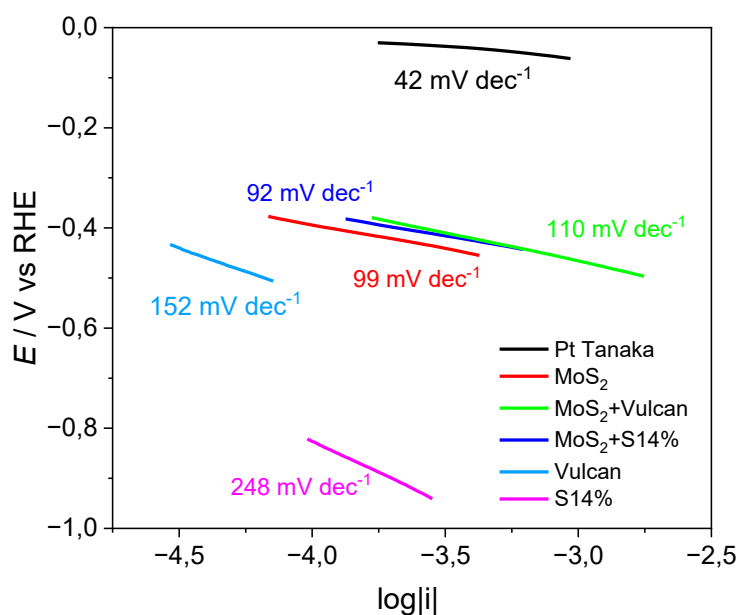


Figura 44 – Confronto delle pendenze di Tafel di tutti i campioni studiati in questo lavoro.

Si riporta anche un confronto riassuntivo per le energie di attivazione in Figura 45 che, in generale, mostrano lo stesso ordine di grandezza. Il campione MoS_2

supportato da S14% presenta il valore più alto di E_{att} , tuttavia, è anche il campione che presenta la peggior compatibilità tra dati sperimentali e plot lineare. Si approfondisce la bontà del fit¹³ per i campioni di MoS₂ su Vulcan e su S14%: in entrambi i casi, la correlazione risulta pari a -0.76 confermando l'andamento lineare e il valore negativo della pendenza; *R-square* risulta pari a 0.58 e ciò significa che il fit spiga il 58% dell'informazione presente nei dati. Tale risultato non è soddisfacente poiché la statistica *R-square* è un valore compreso tra 0 e 1.

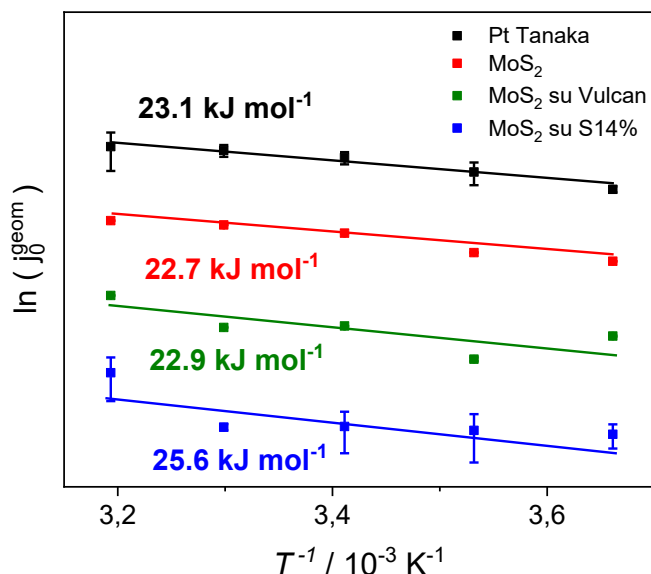


Figura 45 – Confronto dei plot di Arrhenius del Pt Tanaka e dei campioni contenenti MoS₂. Si riportano anche i valori di energia di attivazione ricavata dalla pendenza del plot lineare.

In Tabella 17 si riassumono i parametri ricavati da questo lavoro di tesi. La densità di corrente è riportata normalizzando la corrente rispetto all'area geometrica per consentire un paragone con il valore del benchmark (Pt Tanaka): la densità di corrente di scambio di S14% risulta più alta di quella di Vulcan e ciò può essere probabilmente dovuto al fatto che il campione S14% presenta un numero maggiore di difetti generati inevitabilmente con il drogaggio di S; i difetti possono comportare un maggior numero di siti esposti che potrebbero favorire HER. Inoltre, nonostante il campione S14% presenti un alto valore di j_0 , rispetto agli altri campioni studiati, non si constata un'influenza sull'attività del campione MoS₂ su S14%.

Come è possibile osservare nell'immagine a destra di Figura 43, le sovratensioni in corrispondenza di 10 mA cm⁻² (η_{10}) dei campioni contenenti MoS₂ (riportate in Tabella 17) differiscono di circa 10 mV.

¹³ I valori di correlazione e “R-square” sono ricavati dal fit ottenuto con Origin.

Tabella 17 - Confronto dei valori di TS , j_0 , η_{10} , C_{DL} ricavati dalle misure effettuate a 20°C per i diversi campioni studiati. Nota: * valori di Pt Tanaka ottenuti in cella di Teflon; ** stime ricavate come medie di TS dei valori ottenuti dalle diverse temperature.

20°C	$TS / \text{mV dec}^{-1}$	$j_0 / \text{mA cm}^{-2}_{\text{geom}}$	$\eta_{10} / \text{V}^{14}$	$C_{DL} / \text{mF cm}^{-2}$
Pt Tanaka *	42**	1.12	-0.12	5.0
Vulcan	158**	$5.65 \cdot 10^{-5}$	-0.87	/
S14%	238**	$2.51 \cdot 10^{-4}$	-1.34	/
MoS₂	106**	$1.00 \cdot 10^{-4}$	-0.49	0.25
MoS₂+Vulcan	110**	$1.81 \cdot 10^{-4}$	-0.51	/
MoS₂+S14%	103**	$1.11 \cdot 10^{-4}$	-0.50	15.2

In aggiunta, da Tabella 17, si osserva che il valore di C_{DL} del campione di MoS₂ aumenta notevolmente con la presenza di carbone: ciò potrebbe indicare una maggiore influenza sulle misure dovuta a un maggior contributo del doppio strato elettrico che si forma all'interfaccia liquido-solido del carbone stesso.

Infine, si mostra lo studio di TOF del campione MoS₂ su S14% confrontandolo con il benchmark e il campione di MoS₂. Dato quanto ottenuto in Figura 46, si ottiene 1.4 molecole di H₂ al secondo su MoS₂ e 0.04 s⁻¹ su MoS₂ supportato da S14%, a 400 mV vs RHE. Tuttavia, è bene evidenziare che il calcolo di TOF per i campioni contenenti MoS₂ è effettuato con lo stesso procedimento assumendo la stessa densità di siti attivi di H₂; dunque, l'unico parametro che differisce all'interno della formula è C_{DL} . Dato che C_{DL} di MoS₂ su S14% (Tabella 17) è quasi due ordini di grandezza maggiore di quello di MoS₂ e che compare al denominatore nella formula per la stima di TOF , allora è giustificabile il comportamento mostrato in Figura 46.

Inoltre, attualmente gli studi di TOF come parametro di confronto dell'attività catalitica degli elettrocatalizzatori in ambiente alcalino non sono frequenti in letteratura.

Considerando che non sono presenti studi di TOF su Pt in elettrolita alcalino su cui basarsi e che la stima della densità dei siti attivi effettuata in questo lavoro risulta molto approssimativa, la curva di TOF per Pt Tanaka riportata in Figura 46 non è attendibile e quindi ogni confronto con gli altri campioni è da considerare con cautela.

¹⁴ Rispetto RHE.

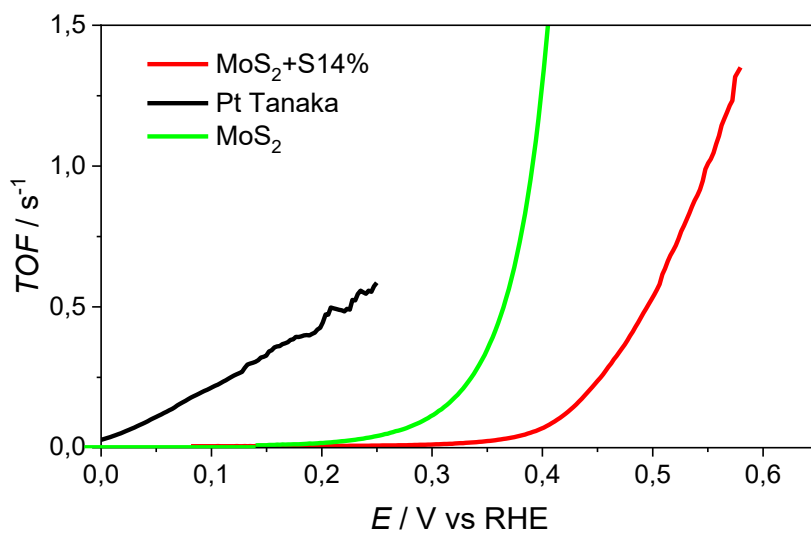


Figura 46 – Curve TOF in funzione del potenziale.

Capitolo 5 – Test cella elettrolitica

L'unità più semplice di un dispositivo per l'elettrolisi dell'acqua è costituita da un anodo e un catodo collegati tramite un alimentatore esterno e immersi in un elettrolita conduttore. Quando all'unità viene applicata corrente gli elettroni fluiscono dal terminale negativo della sorgente di alimentazione al catodo dove vengono consumati dagli ioni idrogeno per formare la molecola H_2 .

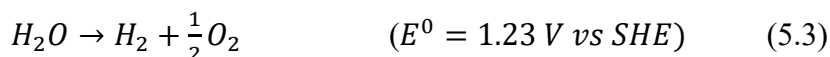
Nel processo complessivo di elettrolisi dell'acqua gli ioni idrogeno si muovono verso il catodo mentre gli ioni idrossido verso l'anodo. Più precisamente, nel caso di elettrolita alcalino, sull'elettrodo catodico all'interno della cella l'acqua viene ridotta con conseguente produzione di idrogeno (HER):



mentre all'anodo si produce ossigeno dall'ossidazione dell'acqua (OER):



La somma delle equazioni 5.1 e 5.2 porta alla reazione complessiva:



dove anche la somma dei potenziali standard, riportati in Equazione 5.1 ed Equazione 5.2, dà lo stesso valore della tensione teorica di cella (1.23 V) [35].

Dato che le prestazioni del sistema dipendono dall'elettrocatalizzatore catodico utilizzato per lo svolgimento di HER, nel seguente capitolo si andranno a confrontare le efficienze di produzione di H_2 e le curve di scarica dei diversi campioni di HER in una cella elettrolitica indivisa.

5.1 Set-up sperimentale

I test di elettrolisi dell'acqua presenti nel seguente lavoro sono effettuati in una cella indivisa, nella quale idrogeno e ossigeno gassosi vengono prodotti all'interno dello stesso scompartimento.

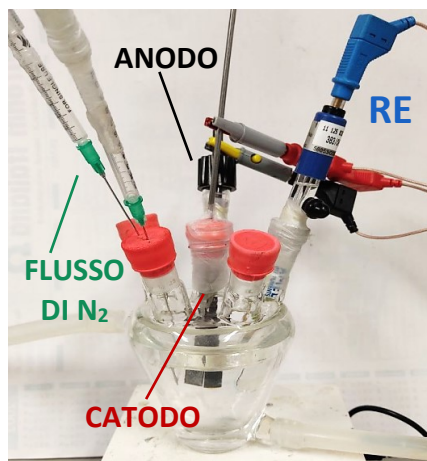
Le barriere che possono originarsi durante lo svolgimento delle reazioni di elettrolisi sono le energie di attivazione delle reazioni elettrochimiche, le

resistenze elettriche del circuito, la copertura parziale della superficie degli elettrodi da parte delle bolle di gas e la resistenza al trasferimento ionico all'interno della soluzione elettrolitica. La somma di tutte queste resistenze in un tipico sistema di elettrolisi dell'acqua è data da:

$$R_{tot} = R_{electric} + R_{anode} + R_{bubble,O_2} + R_{ions} + R_{membrane} + R_{bubble,H_2} + R_{cathode} \quad (5.4)$$

dove $R_{electric}$ riguarda le resistenze del circuito elettrico esterno, $R_{anode/cathode}$ sono causate dalla sovratensione necessaria per OER/HER rispettivamente, R_{bubble} è la resistenza dovuta alla copertura parziale della superficie dell'elettrodo da parte del gas, R_{ions} rappresenta la resistenza associata all'elettrolita ed infine $R_{membrane}$ indica la resistenza associata al trasporto dell'elettrolita attraverso la membrana. Le strategie per migliorare l'efficienza energetica dell'elettrolisi dell'acqua devono comportare la minimizzazione di tali resistenze.

Dato che lo scopo è lo studio di buoni elettrocatalizzatori in grado di ridurre la sovratensione degli elettrodi (e dunque la minimizzazione delle resistenze di reazione), la scelta della cella indivisa permette di trascurare il termine $R_{membrane}$ in Equazione 5.4, che insieme alla resistenza dell'elettrolita e alle resistenze elettriche dipendono da una buona ingegneria elettrochimica (di cui non ci interessiamo all'interno del seguente lavoro di tesi).



Catodo	catalizzatore su CP
Anodo	grafite
RE	Hg/HgO
Elettrolita	40 ml 0.1M KOH
Temperatura	20°C

Figura 47 – A sinistra, set-up della cella elettrolitica. A destra, le condizioni di lavoro per i test di elettrolisi.

I test di elettrolisi dell'acqua sono eseguiti in una cella in vetro a tre elettrodi, il cui set-up finale è riportato in Figura 47: l'elettrodo in grafite come anodo, l'elettrodo in Carbon Paper come catodo su cui depositare l'elettrocatalizzatore da studiare e Hg/HgO come elettrodo di riferimento. Il sistema con le due siringhe è utilizzato per importare all'interno della cella il flusso di gas inerte (N_2).

Prima di effettuare le misurazioni sperimentali si misura il volume della cella non occupato dalla soluzione elettrolitica, denominato *volume vuoto di cella*, V_{vuoto} . È bene precisare che tale misurazione è stata effettuata considerando sia il volume occupato dalla soluzione elettrolitica (40 ml) che il volume occupato dagli elettrodi e dai tappi utilizzati per sigillare la cella. Dunque, si ottiene:

$$V_{vuoto} = V_{tot} - V_{KOH} = (131 - 40) \text{ ml} = 91 \text{ ml}$$

dove V_{tot} è ottenuto dal volume di acqua occupato all'interno della cella già predisposta con elettrodi e tappi di chiusura.

5.2 Preparazione catodo HER

Si prepara il catodo HER effettuando una deposizione dell'inchiostro contenente l'elettrocatalizzatore su Carbon Paper attraverso l'utilizzo di un aerografo (vedi Figura 48b).

L'inchiostro è ottenuto seguendo la procedura descritta in Capitolo 3, dunque disperdendo il catalizzatore in una soluzione di Nafion, IPA e acqua milliQ.

I loading utilizzati per i diversi catalizzatori studiati in questo lavoro sono:

- 0.38 mg/cm² per Pt Tanaka
- 0.44 mg/cm² per MoS₂
- 0.40 mg/cm² per MoS₂ su Vulcan XC-72
- 0.40 mg/cm² per MoS₂ su S14%

Successivamente, si taglia il Carbon Paper della dimensione desiderata e si utilizza una maschera per delimitare la zona su cui si vuole ottenere il deposito, come mostrato in Figura 48a.

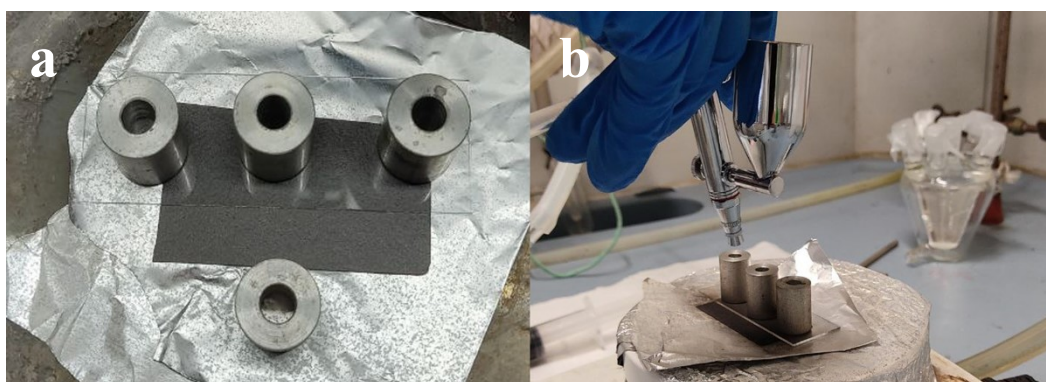


Figura 48 – a) Foglio 5x3 cm² di Carbon Paper prima di effettuare la deposizione; b) illustrazione della procedura di deposizione dell'inchiostro tramite l'aerografo.

Si precisa che per ottenere un deposito omogeneo del CP è bene spingere la nebulizzazione dell'inchiostro oltre il bordo che contorna l'area di interesse. In questo modo è possibile ottenere una deposizione che risulta omogenea sia sul bordo che nella zona centrale (Figura 49); tuttavia, bisogna tenere in considerazione che il catalizzatore non depositato su CP è materiale attivo perso in partenza. Si procede, quindi, effettuando la pesata del foglio di CP prima e dopo la deposizione in modo tale ottenere l'effettiva massa di materiale catalizzatore presente (normalizzandola per l'area geometrica depositata, 5 cm^2 , si ottiene il loading).

In Figura 49a si mostra il foglio di CP a seguito della deposizione, mentre in Figura 49b si presenta l'elettrodo HER da inserire in cella per effettuare il test di lavoro: la zona più chiara è CP e la zona più scura è il materiale catalizzatore depositato.

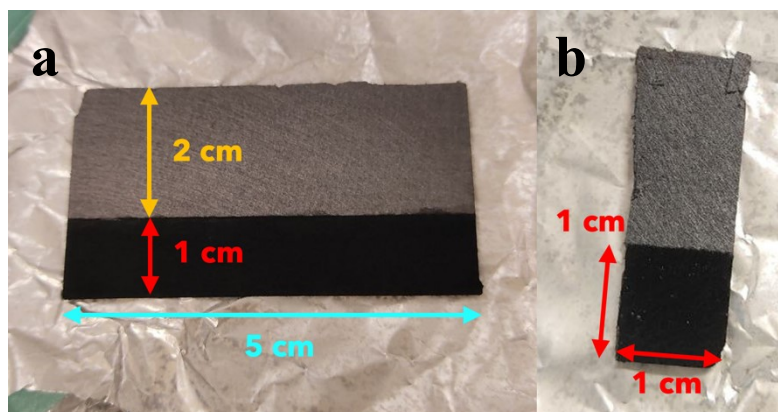


Figura 49 – a) Foglio $5 \times 3 \text{ cm}^2$ di Carbon Paper su cui è stato depositato l'inchiostro a base di Pt Tanaka solo sull'area $5 \times 1 \text{ cm}^2$ (più scura in figura); b) Elettrodo singolo con area elettroattiva pari a 1 cm^2 .

Il catodo ottenuto dalla deposizione con l'aerografo si presenta come un foglio che contiene il materiale elettroattivo solo in una zona estrema di area 1 cm^2 . Dunque, solo l'area contenente il catalizzatore deve essere immersa nella soluzione elettrolitica durante le misurazioni sperimentali; chiaramente il contributo del retro della faccia dell'elettrodo, che espone solo CP, dovrebbe essere più che trascurabile nel caso del Pt Tanaka e di MoS_2 (tuttavia non è possibile fare la stessa assunzione per i campioni contenenti carbone). Per effettuare tale accortezza risulta essenziale l'utilizzo della cella di vetro in quanto, rispetto alla cella in Teflon, permette di visualizzare gli elementi presenti all'interno dello strumento. Questo è il motivo per cui si procede effettuando i test di elettrolisi di Pt Tanaka in cella di vetro, nonostante i risultati ottenuti in

Capitolo 4 sulla contaminazione della superficie attiva di Pt Tanaka a causa della corrosione del vetro.

Inoltre, un altro vantaggio della cella di vetro è la possibilità di controllare la formazione di bolle di H₂ sulla superficie del catodo. Infatti, grandi quantità di bolle sulla superficie dell'elettrodo possono rallentare il trasferimento di massa e la conduttività ionica, comportando la diminuzione delle prestazioni elettrocatalitiche.

5.3 Dati e analisi sperimentali

Le prestazioni del sistema descritto nel paragrafo precedente sono determinate a partire dalla quantità di carica consumata Q e dal volume di idrogeno prodotto misurato all'interno del compartimento durante la reazione elettrochimica.

Più precisamente, la carica consumata è ricavata dalla 1° legge di Faraday sull'elettrolisi¹⁵, dove si utilizza l'equazione di stato dei gas perfetti¹⁶ per ricavare il numero di moli di idrogeno:

$$Q = moli_{H_2} \cdot F \cdot n = \frac{V_{\%} \cdot V_{vuoto} \cdot 10^{-6} \cdot p_{atm}}{RT} \cdot F \cdot n \quad (5.5)$$

dove $V_{\%}$ è il volume ottenuto dall'analisi gascromatografica, il termine 10^{-6} è utilizzato per convertire le unità di misure volumetriche in L, p_{atm} è la pressione atmosferica (pari a 101325 Pa) e n è il numero di elettroni consumati nella reazione per produrre una molecola di idrogeno (cioè $n = 2$).

L'efficienza faradica del processo catodico, che descrive l'efficienza con cui gli elettroni sono trasferiti all'interno di un sistema per la reazione HER, si ottiene dal rapporto tra la quantità di carica consumata e la quantità di carica teorica:

$$\eta_{\%} = \frac{Q}{Q_{th}} \cdot 100 \quad (5.6)$$

dove Q_{th} è calcolata come prodotto della corrente applicata alla cella (pari a 10 mA) e l'intervallo temporale trascorso tra l'istante finale di prelievo e l'istante iniziale.

¹⁵ La massa di una sostanza prodotta in corrispondenza di un elettrodo durante il processo di elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di carica trasferita nella cella elettrolitica.

¹⁶ Si considera l'idrogeno gassoso prodotto in cella come un gas ideale e si approssima la pressione in cella a quella atmosferica.

Innanzitutto, si effettuano misure preliminari sulla cella per il Pt Tanaka in modo tale da perfezionare il set-up sperimentale, tra cui la minimizzazione delle perdite gassose in cella.

Il primo set-up testato consiste in una cella elettrolitica in cui si interrompe il flusso di azoto durante il processo di elettrolisi; successivamente, a intervalli regolari si effettuano dei prelievi, ciascuno da 10 mL, dall'atmosfera di cella per eseguire le misurazioni della quantità di H₂ prodotto attraverso un'analisi gas-cromatografica. Si specifica che durante il prelievo di gas si inietta contemporaneamente 10 mL di N₂ in cella in modo tale da compensare il volume gassoso prelevato evitando scompensi di pressione.

I valori di Tabella 18 sono corretti rispetto al volume prelevato dalla cella: infatti, il volume prelevato dalla cella contiene una certa percentuale di H₂ che viene persa a seguito della misura gas-cromatografica. Dunque, a ogni valore si aggiunge la concentrazione di H₂ presente nei 10 mL persi nel prelievo precedente.

Tabella 18 – Valori della carica consumata e dell'efficienza faradica durante il processo catodico su Pt Tanaka in cella senza flusso a 20°C. Si riportano i valori ottenuti da prelievi eseguiti ogni 30 minuti.

n° prelievo	Time / s	Q / C	Q_{th} / C	η% / a. u.
1	1800	11.4	18	63
2	3720	19.6	37.2	53
3	5640	26.0	56.4	46
4	7560	30.6	75.6	40
5	9420	34.4	94.2	36
6	10800	35.5	108	33

In Tabella 18 si osserva che la resa faradica diminuisce con lo scorrere del tempo, indicando sia perdite di gas dalla cella verso l'ambiente esterno a seguito dei prelievi che le possibili perdite di gas causate da difetti di impermeabilizzazione gassosa nel set-up della cella.

Si effettua un test aggiuntivo durante il quale si esegue un unico prelievo dopo 120 minuti dall'inizio dell'elettrolisi; i risultati sono riportati in Tabella 19.

Tabella 19 - Valori della carica consumata e dell'efficienza faradica durante il processo catodico su Pt Tanaka in cella senza flusso a 20°C. Si riportano i valori ottenuti da un unico prelievo eseguito dopo 120 minuti.

n° prelievo	Time / s	Q / C	Q _{th} / C	η _% / a. u.
1	7200	28.1	72	39

Si confrontano i valori di efficienza faradica ottenuti dai prelievi eseguiti dopo 120 minuti e presenti in Tabella 18 e in Tabella 19. L'efficienza ricavata è risultata quasi uguale nei due test (40 vs 39) confermando la correttezza del termine aggiuntivo per tenere conto anche della percentuale di H₂ persa durante la fase di prelievo; tuttavia, il calo della resa faradica è indice del fatto che ci sono considerevoli perdite in cella. Nei successivi test si è portata estrema attenzione a minimizzare qualsiasi possibile fuga di gas dalla cella: per esempio a ogni test si sostituivano i tappi in gomma con quelli nuovi e si sigillavano tutti gli elettrodi con la pellicola di cera.

Il secondo set-up testato consiste nel mantenere l'atmosfera della cella in flusso con azoto durante il processo di elettrolisi. La corrente consumata è ricavata sfruttando ancora una volta la 1° legge di Faraday sull'elettrolisi:

$$I = \frac{\text{moli}_{H_2}}{s} \cdot F \cdot n = \frac{\Phi \cdot V_{\%} \cdot P_{atm}}{RT} \cdot F \cdot n \quad (5.7)$$

Quindi, l'efficienza faradica è ottenuta come:

$$\eta_{\%} = \frac{I}{I_{th}} \cdot 100 \quad (5.8)$$

dove I_{th} è la corrente applicata alla cella elettrolitica durante il processo di elettrolisi ed è pari a 10 mA.

Tabella 20 – Valori del flusso, della corrente consumata e dell'efficienza faradica durante il processo catodico su Pt Tanaka a 20°C.

Φ / SCCM	V _% / a. u.	I / mC s ⁻¹	η _% / a. u.
50	0.11	7.3	73
30	0.19	7.5	75
15	0.36	7.2	72

Le efficienze faradiche ottenute mantenendo la cella in flusso di N₂ (Tabella 20) sono notevolmente maggiori rispetto a quelle di Tabella 19: sicuramente la maggiore attenzione apportata in fase di chiusura della cella e l'assenza di fori

causati dalla procedura di prelievo hanno diminuito le perdite di idrogeno dalla cella all'ambiente esterno, permettendo di ottenere una migliore stima dell'efficienza. In aggiunta, in Tabella 20 si osserva che al variare del flusso di gas si ottiene un aumento della percentuale in volume di H₂ prodotto, ma circa lo stesso valore di efficienza faradica.

Dato che il set-up utilizzato come cella elettrolitica è stato adattato ai test di elettrolisi sicuramente permane una perdita di H₂ nonostante tutte le dovute accortezze di impermeabilizzazione; tuttavia, considerando che tutte le misure verranno effettuate con lo stesso set-up sperimentale, si considereranno validi tali valori per effettuare un confronto accettabile delle prestazioni dei differenti campioni. Si decide di quantificare tali perdite misurando la percentuale di H₂ in ingresso e in uscita dalla cella mantenendo un flusso noto di miscela di H₂ e N₂ (più precisamente, i flussi nominali sono $\Phi_{H_2} = 1 \text{ SCCM}$ e $\Phi_{N_2} = 30 \text{ SCCM}$). Tali valori sono riportati in Tabella 21 con le corrispondenti stime di perdita rispetto al flusso nominale ottenute come:

$$\text{Perdita} = \Phi_{H_2} - (V_{\%} \cdot \Phi_{tot}) = 1 - (V_{\%} \cdot 31) \quad (5.9)$$

dove Φ_{tot} è pari a 31 SCCM.

Tabella 21 – Valori di percentuale in volume di idrogeno in entrata (IN) ed in uscita (OUT) dalla cella di lavoro ottenuti da misure gascromatografiche.

H₂	V% / a. u.	Perdita / SCCM
IN	3.13	0.028
OUT	3.07	0.049

Dalla differenza tra i due valori di perdita, IN e OUT, si ottiene la perdita di H₂ dalla cella:

$$\text{Perdita cella} = OUT - IN \approx 2\% \quad (5.10)$$

Successivamente, si procede testando i campioni a base di MoS₂ utilizzando un flusso pari a 30 SCCM. Infatti, si è constatato che un flusso pari a 50 SCCM generava in cella un'eccessiva quantità di bolle che disturbava notevolmente le misure di cronopotenziometria.

Tabella 22 – Valori delle efficienze faradiche per i diversi campioni ottenute dalle misurazioni in cella in flusso di azoto a 20°C Si precisa che le misure sono effettuate a corrente costante pari a 10 mA.

	$\Phi / \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$I / \text{mC s}^{-1}$	$\eta_{\%} / \text{a. u.}$
Pt Tanaka	30	7.5	75
MoS ₂	30	7.5	75
MoS ₂ su Vulcan	30	8.0	80
MoS ₂ su S14%	30	7.2	72

Per ogni campione si eseguono anche cronopotenziometrie: si misura l'andamento del potenziale nel tempo a corrente controllata. Si riportano tali misurazioni per il Pt Tanaka, a titolo d'esempio, in Figura 50.

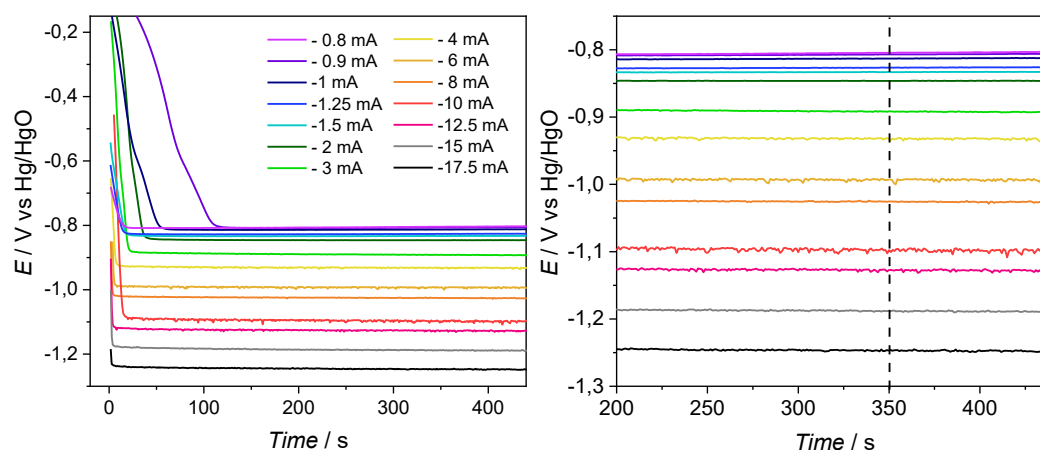


Figura 50 – A sinistra, misure cronopotenziometriche a diversi valori di corrente. A destra, si evidenziano i valori di potenziale ricavati nell'istante di 350 s.

Successivamente, si ricavano i valori di potenziale in corrispondenza dell'istante di 350 s, come mostrato in Figura 50. Dunque, si plottano tali valori in funzione della corrente applicata, riportati in nero in Figura 51: si osserva che i valori così ottenuti non coincidono con la curva di scarica ricavata da una misura ciclovoltammetrica a 1 mV s^{-1} (curva nera continua). Ciò è dovuto al fatto che, per le misure cronopotenziometriche, non è stato possibile effettuare la compensazione direttamente sullo strumento in fase di misurazione; quindi, si correggono i potenziali sottraendo il termine iR ottenendo i valori plottati in rosso in Figura 51.

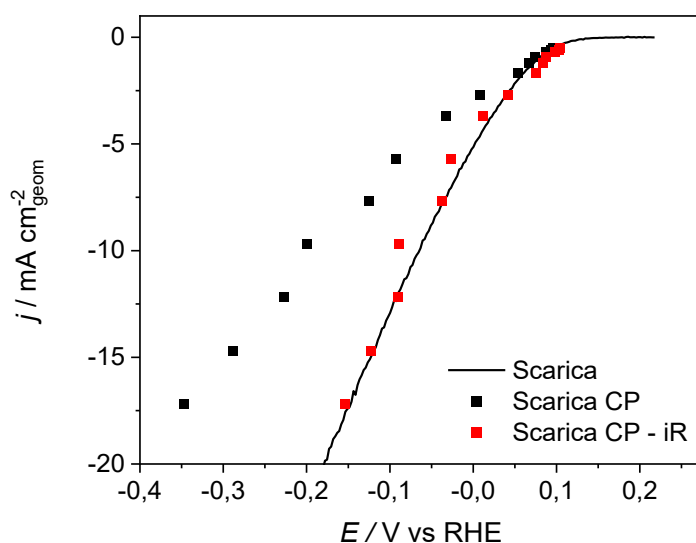


Figura 51 – Curve di scarica di Pt Tanaka: la curva nera continua è la misura ciclovoltammetrica effettuata a 1 mV s^{-1} , mentre i punti neri e rossi sono i valori ricavati dalle misure cronoamperometriche senza e con la correzione iR , rispettivamente.

Dalle curve di scarica di Figura 51 si plotta il corrispettivo Tafel plot dal quale si ricavano le pendenze di Tafel presentate in Tabella 23. Si segue la stessa procedura anche per gli altri campioni: MoS_2 , MoS_2 supportato da Vulcan XC-72 e MoS_2 supportato dal carbone S14%.

Tabella 23 – Valori di Tafel Slope per i materiali studiati. Nota: ^a indica i valori ricavati dalla curva di scarica ottenuta dalla ciclovoltammetria; ^b indica i valori ricavati dalle misure cronoamperometriche.

20°C	TS ^a / mV dec ⁻¹	TS ^b / mV dec ⁻¹
Pt Tanaka	89	77
MoS_2	184	130
MoS_2 su Vulcan	120	114
MoS_2 su S14%	163	161

Infine, si mostra un confronto delle efficienze faradiche dei materiali studiati in Figura 52: complessivamente le efficienze non differiscono tra loro più del 10%, tuttavia è possibile notare una migliore performance per quanto riguarda MoS_2 su Vulcan. Inoltre, si precisa che probabilmente l'efficienza faradica di Pt Tanaka è compromessa dalla contaminazione dei siti attivi dato che è stata utilizzata una cella elettrolitica in vetro come rimarcato in precedenza. Infatti, l'inibizione dei siti attivi potrebbe contribuire notevolmente all'interno del termine R_{ions} di Equazione 5.4 in quanto gli ioni non riescono a raggiungere i siti HER sul catodo.

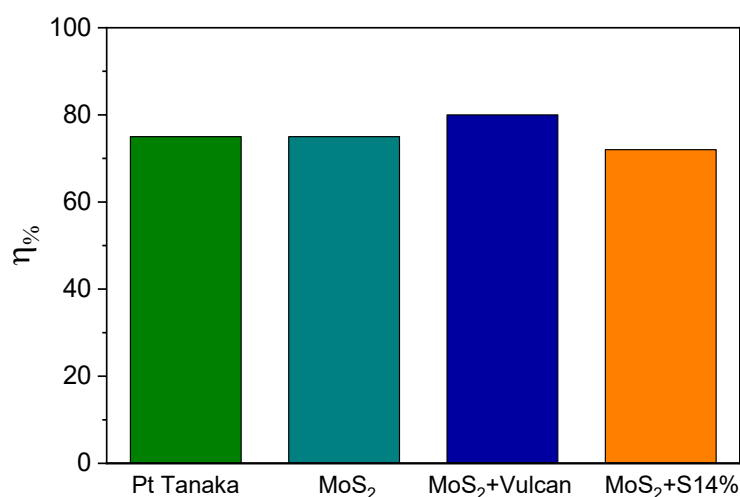


Figura 52 – Efficienze faradiche di Tabella 22 per ogni materiale studiato.

In aggiunta, si riporta anche un confronto delle curve di scarica in Figura 53: i due materiali supportati da carbone (curva rossa e curva verde) presentano una curva di scarica anticipata rispetto a MoS₂. In generale, si osserva che i punti ottenuti dalle misure cronoamperometriche corretti per iR a posteriori coincidono con la curva ricavata dalla ciclovoltammetria in maniera più che soddisfacente.

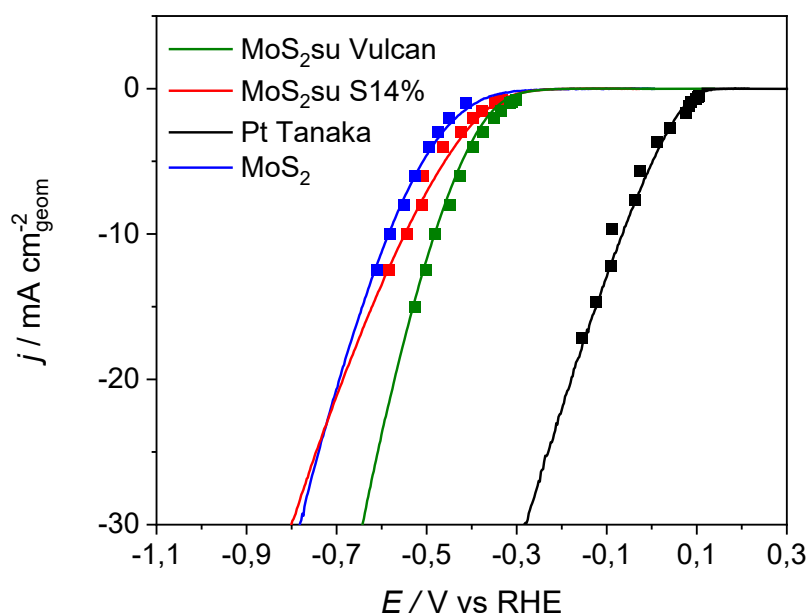


Figura 53 – Curve di scarica dei campioni studiati: la curva continua è la misura ciclovoltammetrica effettuata a 1 mV s^{-1} , mentre i punti sono i valori ricavati dalle misure cronoamperometriche corrette con il termine iR.

Conclusioni

Nel corso di questo lavoro di tesi sono state valutate sperimentalmente le performance cinetiche di diversi materiali elettrodici con lo scopo di selezionare un efficiente elettrocatalizzatore per l'evoluzione di idrogeno da utilizzare in celle alcaline. Si sono studiati materiali PGM-free, quali carboni e disolfuro di molibdeno, in modo tale da ridurre il costo. Il carbone è stato anche utilizzato come supporto con l'obiettivo di aiutare la dispersione del catalizzatore metallico.

In generale, i campioni contenenti MoS₂ presentano lo stesso comportamento indipendentemente dal tipo di supporto utilizzato, implicando l'assenza di una possibile influenza del carbone drogato zolfo sul solfuro di molibdeno. Da un'osservazione più approfondita sulle stime di TS, si potrebbe supporre che il campione di MoS₂ supportato dal carbone S14% sia migliore per HER in quanto presenta una TS lievemente minore, tuttavia, non risulta una considerazione determinante dato che altri parametri vanno tenuti in considerazione.

Dagli studi eseguiti sulla cella elettrolitica si sono ottenuti valori simili di efficienza faradica per tutti i campioni, tuttavia, l'efficienza di Pt Tanaka è probabilmente compromessa dalla contaminazione dei siti attivi dato che è stata utilizzata una cella elettrochimica in vetro. Per quanto riguarda lo studio della scarica di idrogeno durante il test di elettrolisi, si è osservato che i punti ottenuti dalle misure cronoamperometriche corretti per iR a posteriori coincidono con la curva ricavata dalla ciclovoltammetria in maniera più che soddisfacente.

Questo lavoro ha mostrato la complessità e le difficoltà riscontrate nello studio delle proprietà elettrocatalitiche dei materiali in un mezzo alcalino: dalle contaminazioni vetrose presenti in cella a pH > 9 all'incertezza sulla determinazione di parametri cinetici. Infatti, per determinare correttamente η_{10} e j_0 è necessario effettuare la compensazione, tenere in considerazione possibili effetti capacitivi che si ripercuotono sulle misure faradiche e non tralasciare il fatto che la corrente di scambio è normalizzata per l'area elettrochimicamente attiva che considera anche i siti non attivi per HER.

Uno degli obiettivi futuri sarà la crescita di MoS₂ nanometrico direttamente sui materiali carboniosi per aumentare la densità di siti di bordo, siti attivi per l'HER. Infatti, si ipotizza che una sintesi effettuata direttamente sul supporto possa sia

portare ad una dispersione più omogenea del catalizzatore metallico che a una migliore interazione tra supporto e MoS₂ stesso.

In aggiunta, per completare il panorama sullo studio di elettrocatalizzatori HER, è necessario lo sviluppo di metodi elettroanalitici universali per la determinazione del numero esatto di siti attivi. Infine, la cinetica HER in mezzo alcalino è ancora sfuggente e sono state proposte diverse scuole di pensiero sulla sua lenta cinetica, tra cui la teoria dell'energia di legame dell'idrogeno, la teoria della dissociazione dell'acqua e la teoria di trasferimento di anioni; dunque, conferme sperimentali sono necessarie per la progettazione di catalizzatori HER altamente efficienti in ambiente alcalino.

Appendice

A1 – Calibrazione elettrodo Hg/HgO

L'elettrodo di riferimento, a cui si riferiscono tutti i potenziali riportati nel seguente lavoro, è un elettrodo Hg/HgO.

La calibrazione di questo elettrodo di riferimento è eseguita in un sistema standard a tre elettrodi con elettrodi di Pt come WE e CE ed elettrodo Hg/HgO come RE. Si utilizza 0.1M KOH come elettrolita e si pulisce il sistema iniettando Ar in cella e successivamente saturando con H₂.

Si effettua, quindi, una voltammetria a velocità di scansione pari a 1 mVs⁻¹ riportata in Figura 54. Si identifica il potenziale dell'elettrodo Hg/HgO come il valore di potenziale quando la corrente assume valore nullo.

In 0.1 M KOH, il punto di corrente zero risulta essere pari a -0.8525 V vs. Hg/HgO, quindi, la conversione dalla scala di potenziale Hg/HgO a quella di RHE segue l'equazione:

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.8525 V$$

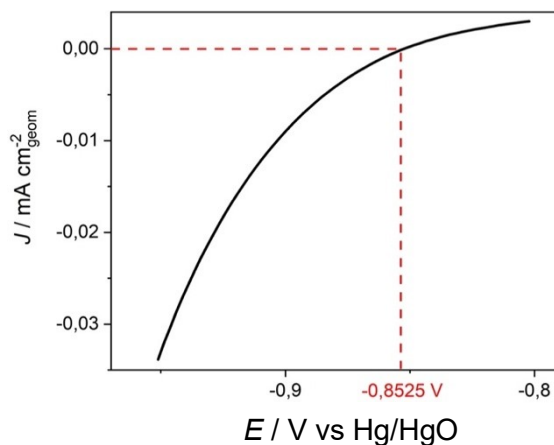


Figura 54 – Voltammetria in 0.1 M KOH (1 mVs⁻¹, 20°C) per la determinazione del valore di potenziale dell'elettrodo Hg/HgO vs RHE.

Infine, si precisa che la calibrazione va effettuata periodicamente in modo tale da ottenere una precisa conversione della scala di potenziale.

A2 – Analisi spettro Raman di carboni

Recentemente, alcuni studi hanno elaborato una deconvoluzione delle bande D e G per ricavare informazioni più dettagliate sui materiali carboniosi, come illustrato in Figura 55 [36]. Più dettagliatamente, la banda intorno a 1600 cm^{-1} può essere deconvoluta nelle bande G e D2, dove quest'ultima può essere dovuta al reticolo grafítico disordinato sulla superficie degli strati di grafene. In aggiunta, soprattutto nei carboni altamente disordinati, le bande D1 e G tendono a sovrapporsi comportando una difficile identificazione della banda D3 a 1500 cm^{-1} che è correlata al grado amorfo del materiale carbonioso. Infine, la banda D1 potrebbe presentare una spalla intorno a 1200 cm^{-1} , denominata D4, che è attribuibile probabilmente ai legami di carbonio $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ o alla vibrazione di stiramento di C-C e C=C delle strutture simil-poliene [36] [37].

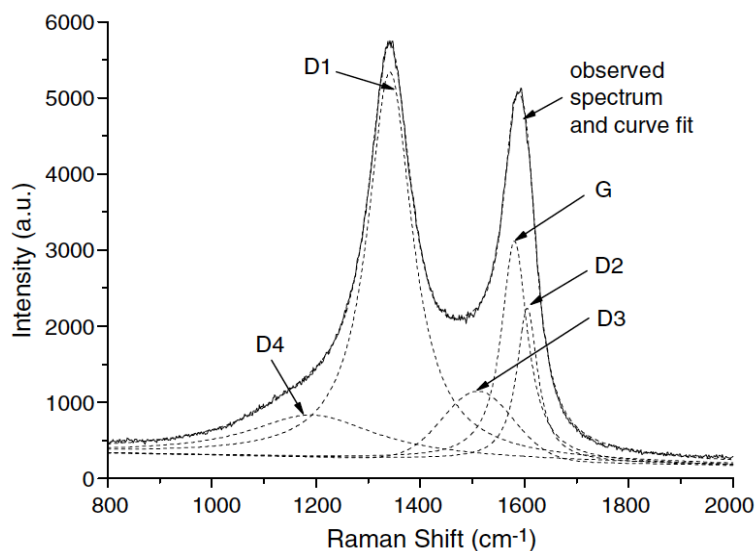


Figura 55 - Deconvoluzione al primo ordine dello spettro Raman [12].

A3 - Metodi per determinare l'area superficiale elettrochimicamente attiva di Pt

A3.1 – Deposizione sottopotenziale di idrogeno (HUPD)

Sui metalli nobili, come il Pt, l'adsorbimento dell'idrogeno avviene a potenziali più positivi del potenziale di equilibrio di evoluzione dell'idrogeno. Tale fenomeno prende il nome di deposizione di sottopotenziale di idrogeno e indica una forte interazione tra l'idrogeno e il metallo.

L'esatta superficie elettrochimica di Pt (*EPSA*) può essere determinata dalla regione di HUPD all'interno di una ciclovoltammetria. Più precisamente, si effettua una ciclovoltammetria a velocità di scansione pari a 20 mVs^{-1} in 0.1M KOH a 20°C a seguito della standard procedura di attivazione del catalizzatore Pt Tanaka.

Il profilo voltammetrico così ottenuto (vedi Figura 56) è caratterizzato dalla regione di adsorbimento/desorbimento presente tra 0V e 0.35V vs RHE che corrisponde anche alla regione di evoluzione di idrogeno. L'intensità e la posizione dei picchi in questa regione può essere indicativa del tipo e della quantità di siti superficiali.

A partire da tale ciclovoltammetria si estraggono le aree sottese dal picco di desorbimento e da quello di adsorbimento portando attenzione a sottrarre il contributo della corrente capacitiva (delimitato con linee tratteggiate in Figura 56).

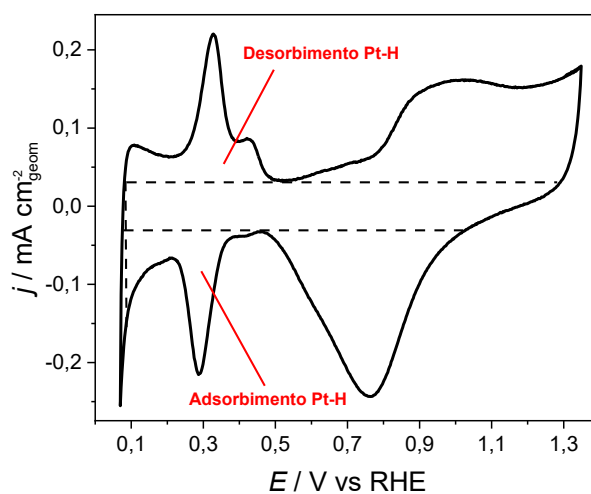


Figura 56 – Ciclovoltammetria registrata a 20 mVs^{-1} in soluzione 0.1M KOH saturata di Ar su Pt Tanaka.

Si ripete la procedura di misura appena descritta anche per gli elettrodi 2 e 3. In Tabella 24 e Tabella 25, si riportano i valori delle aree sottese rispettivamente dal picco di desorbimento e dal picco di adsorbimento per tutti gli elettrodi utilizzati nel corso di questo lavoro di tesi. I valori della quantità di carica passata attraverso l'interfaccia durante il desorbimento/adsorbimento sono stati ricavati dal prodotto dell'area e della velocità di scansione, mentre l'area superficiale elettrochimica del Pt Tanaka ($EPSA$) viene derivata considerando che la carica richiesta per ossidare un monolayer di H_2 su Pt è pari a 210 mC cm^{-2} :

$$EPSA = \frac{H_2 \text{ Desorption Area [mA V]}}{\text{Scan Rate [mV s}^{-1}\text{]}} \cdot \frac{1}{210 [\text{mC cm}^{-2}]}$$

Tabella 24 – Da sinistra a destra: area sottesa dal picco di desorbimento, quantità di carica passata attraverso l'interfaccia durante il desorbimento, area superficiale elettrochimica attiva ottenuta dal picco di desorbimento.

	$H_{DES} / \text{mA mV}$	Q_{DES} / mC	$EPSA_{DES} / \text{cm}^2$
Elettrodo 1	5.28	0.26	1.26 ± 0.08
Elettrodo 2	5.95	0.30	1.42 ± 0.08
Elettrodo 3	5.43	0.27	1.29 ± 0.08

Tabella 25 – Da sinistra a destra: area sottesa dal picco di adsorbimento, quantità di carica passata attraverso l'interfaccia durante l'adsorbimento, area superficiale elettrochimica attiva ottenuta dal picco di adsorbimento.

	$H_{ADS} / \text{mA mV}$	Q_{ADS} / mC	$EPSA_{ADS} / \text{cm}^2$
Elettrodo 1	3.20	0.16	0.8 ± 0.1
Elettrodo 2	4.17	0.21	1.0 ± 0.1
Elettrodo 3	3.87	0.19	0.9 ± 0.1

Si effettua una media dei valori di $EPSA_{DES}$ e $EPSA_{ADS}$ per ogni elettrodo, ottenendo; infine, si calcola la media sui tre elettrodi ottenendo:

$$EPSA_{Pt} = (1.11 \pm 0.09) \text{ cm}^2$$

dove l'errore è stato stimato dalla formula di propagazione degli errori massimi.

A3.2 - CO stripping

Lo stripping è un altro modo efficiente per determinare l'area superficiale reale di una superficie metallica in cui un monostrato, fortemente chemisorbito di una specifica specie chimica su una superficie metallica, viene ossidato elettrochimicamente. Ciò significa che il monostrato viene rimosso dalla superficie metallica mediante ossidazione elettrochimica.

La specie chimica coinvolta nel chemisorbimento può essere uno ione o legante carico/neutro in grado di formare complessi con la superficie metallica studiata tramite back-bonding.

Un noto processo di questo tipo è lo stripping di CO su elettrocatalizzatore Pt/C: dato che il monossido di carbonio è una piccola molecola che presenta una forte affinità per il catalizzatore Pt, una quantità sufficientemente grande di CO verrà adsorbita sulla superficie disponibile del catalizzatore.

Dalla quantità di carica passata attraverso l'interfaccia durante lo stripping di CO e dal numero di elettroni trasferiti nella reazione, si può facilmente determinare la quantità della specie CO che è stata chemisorbita sulla superficie metallica. Ciò significa che valutando la quantità di CO adsorbito, la superficie disponibile del catalizzatore può essere misurata indirettamente.

In un tipico esperimento pratico di CO stripping, svolto in questo lavoro di tesi, si introduce il monossido di carbonio nella cella elettrochimica e si lascia adsorbire tale molecola sulla superficie del Pt Tanaka a un potenziale controllato dove non si verifica alcuna ossidazione. Successivamente, le molecole di CO disciolte vengono rimosse dalla soluzione ripulendo il sistema con l'ausilio di un gas inerte, per esempio argon. Quindi, si registra una ciclovoltammometria a 20 mVs^{-1} a partire dal potenziale pari a -0.45 V (vs. Hg/HgO), impostando cinque cicli di misurazione. In Figura 57 si riportano il primo e l'ultimo ciclo di tale misurazione: durante il primo ciclo si osserva il tipico picco di desorbimento del monossido di carbonio. Si ricava l'area sottesa da quest'ultimo sottraendo il contributo capacitivo fornito dall'ultimo ciclo (come mostrato in Figura 57).

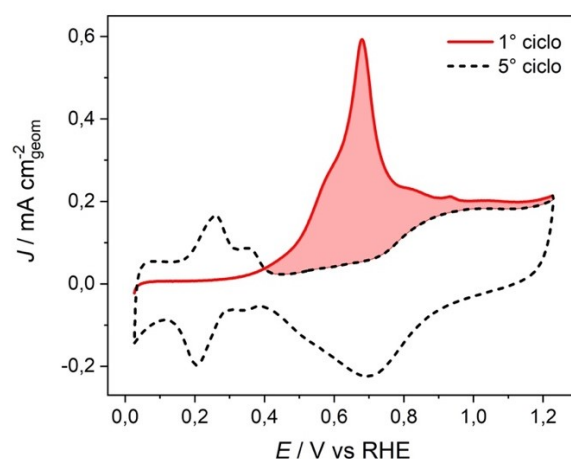


Figura 57 – Profilo CO-stripping (20 mV/s, 20°C) di Pt Tanaka in 0.1M KOH nel caso dell'elettrodo 1; l'area evidenziata in rosso è l'integrale del picco di desorbimento di CO al netto del contributo capacitivo.

Si ripete la procedura di misura appena descritta anche per gli elettrodi 2 e 3. In Tabella 26 si riportano i valori delle aree sottese dal picco di desorbimento di CO per tutti gli elettrodi utilizzati nel corso di questo lavoro di tesi. Più precisamente, i valori della quantità di carica passata attraverso l'interfaccia durante lo stripping Q^{CO} sono stati ricavati dal prodotto dell'area e della velocità di scansione, mentre l'area superficiale elettrochimica del Pt Tanaka ($EPSA$) viene derivata considerando che la carica richiesta per ossidare un monolayer di CO è pari a 420 mC cm⁻²:

$$EPSA = \frac{H_2 \text{ Desorption Area [mA V]}}{\text{Scan Rate [mV s}^{-1}\text{]}} \cdot \frac{1}{420 [\text{mC cm}^{-2}]}$$

Tabella 26 – Da sinistra a destra: area sottesa dal picco di desorbimento di CO; quantità di carica passata attraverso l'interfaccia durante lo stripping; valori di area elettrochimica attiva.

	Area picco CO / mA mV	Q^{CO} / mC	$EPSA^{CO}$ / cm ²
Elettrodo 1	18.26	0.91	2.2 ± 0.1
Elettrodo 2	15.90	0.80	1.9 ± 0.1
Elettrodo 3	16.29	0.81	1.9 ± 0.1

Si effettua una media dei valori di area superficiale elettrochimica ottenuti per i tre elettrodi ottenendo la stima:

$$EPSA_{Pt} = (2.0 \pm 0.1) \text{ cm}^2$$

dove l'errore è stato stimato come semidispersione massima.

A4 - Capacità del doppio strato

La capacità del doppio strato C_{DL} viene comunemente utilizzata per una stima alternativa dell'area superficiale reale di un elettrocatalizzatore e per il calcolo di *TOF*.

Il principale vantaggio di questo metodo è che è universalmente applicabile a tutti gli elettrocatalizzatori (dai metalli semplici agli ossidi/idrossidi e calcogenuri); tuttavia, l'accuratezza e la riproducibilità di questo metodo sono scarse rispetto ai metodi discussi sopra, quali UPD e CO-stripping. Ciò è dovuto al fatto che ogni volta che si realizza una nuova deposizione dell'inchiostro sull'elettrodo allora si ottiene una modifica dell'area esposta all'elettrolita comportando valori di C_{DL} sempre diversi. Inoltre, anche le proprietà allo stato solido e la bagnabilità del catalizzatore influenzano significativamente la C_{DL} misurata, come riportano Anantharaj et al [38].

Tale parametro viene stimato misurando le correnti non faradiche risultanti dall'adsorbimento e dal desorbimento di ioni nell'elettrolita sulla superficie dell'elettrodo. Più precisamente, si registrano ciclovoltammogrammi nella regione non faradica (solo capacitiva) con velocità di scansione crescente ($10 \div 80 \text{ mV s}^{-1}$). Successivamente, si traccia la corrente di carica, o di scarica, rispetto alla velocità di scansione in modo tale da ottenere la C_{DL} dalla pendenza del plot lineare ottenuto. Dato che per elettrodi con topografia complessa le correnti di carica/scarica non sono sempre uguali, in questo lavoro si tracciano sia le correnti di carica che quelle di scarica in accordo per garantire una migliore attendibilità delle misure: si plotta la differenza tra corrente anodica e catodica rispetto alla velocità di scansione (Figura 58), ottenendo $2C_{DL}$ dalla pendenza da cui poi ricavare C_{DL} (riportati in Tabella 27).

Tabella 27 - Valori di C_{DL} estrapolati da misure effettuate in 0.1M KOH con relativo errore ricavato dal plot lineare.

	$C_{DL} / \text{mF cm}^{-2}$
Pt Tanaka	5.0 ± 0.2
MoS₂	0.25 ± 0.02
MoS₂ + S14%	15.2 ± 0.4

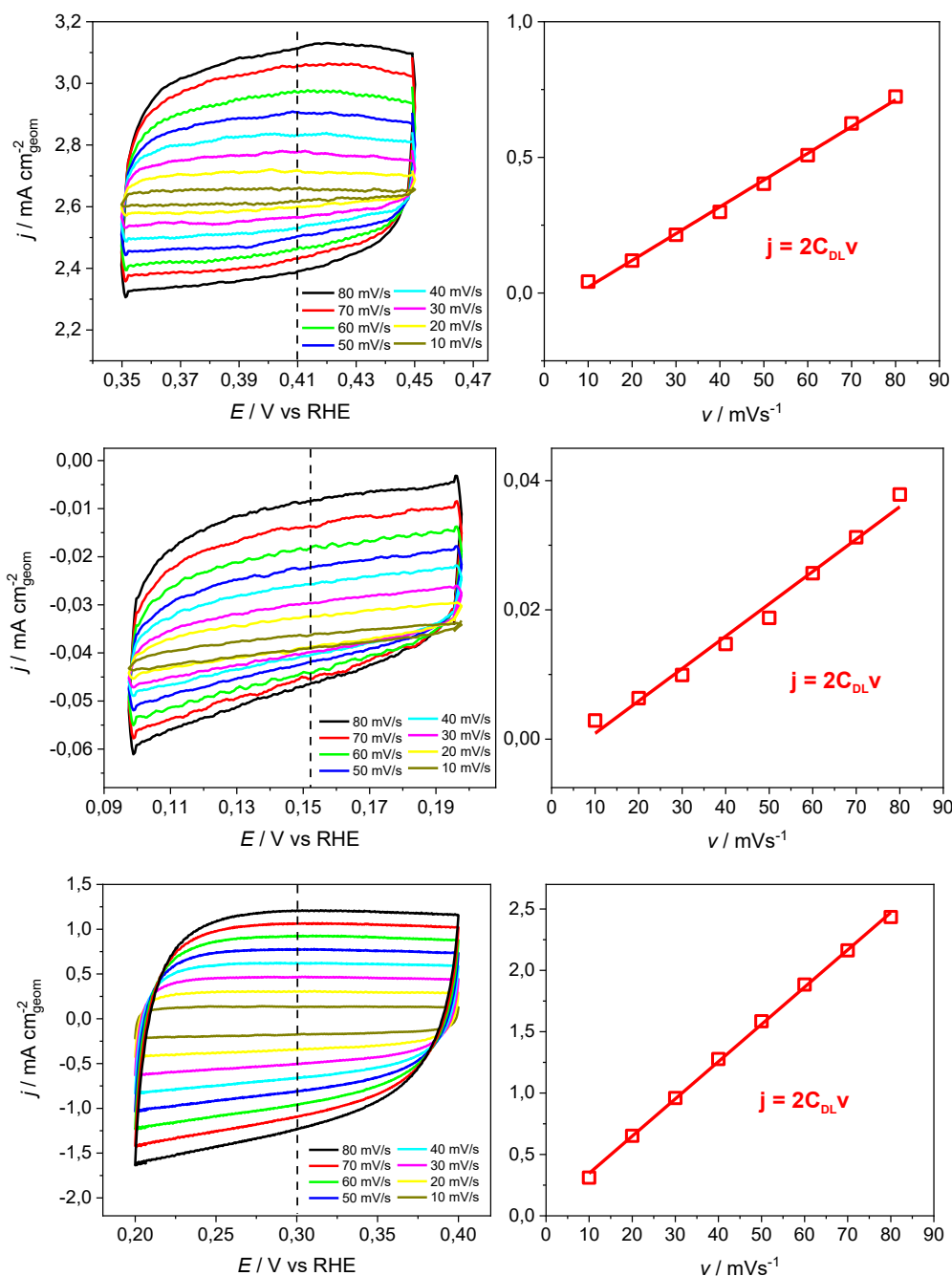


Figura 58 – A sinistra, ciclovoltammogrammi a diverse velocità di scansione registrate nella regione senza contributo faradico in 0.1M KOH a 20°C; a destra, plot di $j_a - j_c$ (a -0.41V) rispetto alla velocità di scansione e relativo fit lineare. Dall'alto verso il basso: Pt Tanaka, MoS₂ nanometrico e MoS₂ nanometrico su S14%.

La stima della superficie elettrochimica¹⁷ $ECSA^{C_{DL}}$ è ottenuta tramite la seguente relazione:

$$ECSA^{C_{DL}} = \frac{C_{DL}}{C_S}$$

¹⁷ Si precisa che tale stima di superficie elettrochimica è diversa da quella di superficie elettrochimicamente attiva.

dove C_s è la capacità specifica del materiale che compone l'elettrodo. Nella maggior parte dei casi, come riportano Anantharaj et al., i valori di C_s sono ricavati da uno studio parallelo sullo stesso materiale, tuttavia, la stima differisce a seconda delle proprietà della superficie e dell'ambiente (pH, tipo di elettrolita, ecc.) [38].

Nonostante il metodo C_{DL} sia universale per il calcolo della superficie elettrochimica, non è adatto per determinare il numero di siti attivi, Inoltre, i ricercatori esitano nell'utilizzare tale metodo per la stima della superficie elettrochimicamente attiva in quanto non vi sono garanzie certe sul fatto che un materiale abbia lo stesso numero di siti di adsorbimento/desorbimento e di siti cataliticamente attivi. Tuttavia, il metodo C_{DL} è ancora ampiamente utilizzato per giustificare le differenze di attività elettrocatalitica che sorgono principalmente a causa delle variazioni della superficie elettrochimica e del loading di catalizzatore. In generale, il metodo C_{DL} non fornisce il numero esatto di siti attivi, dunque, si tratta di un metodo universale ma non accurato. Ciò richiede lo sviluppo di metodi che possono essere sia accurati che universalmente applicabili in futuro.

Date queste premesse, nel seguente lavoro si utilizzerà il metodo C_{DL} per la stima della superficie elettrochimica e per la trattazione dell'attività elettrocatalitica (utilizzando il parametro *TOF*) dei campioni contenenti MoS₂.

Bibliografia

- [1] B. Zakeri *et al.*, ‘Pandemic, War, and Global Energy Transitions’, *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 17, p. 6114, Aug. 2022, doi: 10.3390/en15176114.
- [2] I. Energy Agency, ‘Net Zero by 2050 - A Roadmap for the Global Energy Sector’, 2050. [Online]. Available: www.iea.org/t&c/
- [3] M. Bockris, ‘The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment’, 2002. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ijhydene
- [4] *GREEN HYDROGEN*. 2020. [Online]. Available: www.irena.org
- [5] M. Bodner, A. Hofer, and V. Hacker, ‘H₂ generation from alkaline electrolyzer’, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, vol. 4, no. 4. John Wiley and Sons Ltd, pp. 365–381, Jul. 01, 2015. doi: 10.1002/wene.150.
- [6] J. Wang *et al.*, ‘Non-precious-metal catalysts for alkaline water electrolysis: Operando characterizations, theoretical calculations, and recent advances’, *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 24. Royal Society of Chemistry, pp. 9154–9196, Dec. 21, 2020. doi: 10.1039/d0cs00575d.
- [7] J. Staszak-Jirkovský *et al.*, ‘Design of active and stable Co-Mo-S_x chalcogels as pH-universal catalysts for the hydrogen evolution reaction’, *Nat Mater*, vol. 15, no. 2, pp. 197–203, Feb. 2016, doi: 10.1038/nmat4481.
- [8] P. Prabhu, V. Jose, and J. M. Lee, ‘Design Strategies for Development of TMD-Based Heterostructures in Electrochemical Energy Systems’, *Matter*, vol. 2, no. 3. Cell Press, pp. 526–553, Mar. 04, 2020. doi: 10.1016/j.matt.2020.01.001.
- [9] R. Bar-Ziv, O. E. Meiron, and M. Bar-Sadan, ‘Enhancing the catalytic activity of the alkaline hydrogen evolution reaction by tuning the S/Se ratio in the Mo(S_xSe_{1-x})₂ catalyst’, *Nanoscale*, vol. 10, no. 34, pp. 16211–16216, Sep. 2018, doi: 10.1039/c8nr05738a.
- [10] M. H. Miles and M. A. Thomason, ‘Periodic Variations of Overvoltages for Water Electrolysis in Acid Solutions from Cyclic Voltammetric Studies’.
- [11] Z. Pu *et al.*, ‘Anion-Modulated Platinum for High-Performance Multifunctional Electrocatalysis toward HER, HOR, and ORR’, *iScience*, vol. 23, no. 12, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.isci.2020.101793.

-
- [12] J. D. Benck, T. R. Hellstern, J. Kibsgaard, P. Chakthranont, and T. F. Jaramillo, 'Catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) with molybdenum sulfide nanomaterials', *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 11. American Chemical Society, pp. 3957–3971, Oct. 08, 2014. doi: 10.1021/cs500923c.
- [13] J. R. Swierk, S. Klaus, L. Trotochaud, A. T. Bell, and T. D. Tilley, 'Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts', *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 33, pp. 19022–19029, Aug. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05861.
- [14] J. Hu *et al.*, 'Nanohybridization of MoS₂ with Layered Double Hydroxides Efficiently Synergizes the Hydrogen Evolution in Alkaline Media', *Joule*, vol. 1, no. 2, pp. 383–393, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.joule.2017.07.011.
- [15] J. Kibsgaard, T. F. Jaramillo, and F. Besenbacher, 'Building an appropriate active-site motif into a hydrogen-evolution catalyst with thiomolybdate [Mo₃S₁₃]₂- clusters', *Nat Chem*, vol. 6, no. 3, pp. 248–253, Mar. 2014, doi: 10.1038/nchem.1853.
- [16] M. T. Doménech-Carbó and L. Osete-Cortina, 'Another beauty of analytical chemistry: chemical analysis of inorganic pigments of art and archaeological objects', *ChemTexts*, vol. 2, no. 3, Sep. 2016, doi: 10.1007/s40828-016-0033-5.
- [17] H. Tan *et al.*, 'Engineering a local acid-like environment in alkaline medium for efficient hydrogen evolution reaction', *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-29710-w.
- [18] E. Amores, M. Sánchez, N. Rojas, and M. Sánchez-Molina, 'Renewable hydrogen production by water electrolysis', in *Sustainable Fuel Technologies Handbook*, Elsevier, 2021, pp. 271–313. doi: 10.1016/B978-0-12-822989-7.00010-X.
- [19] W. Sheng, H. A. Gasteiger, and Y. Shao-Horn, 'Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes', *J Electrochem Soc*, vol. 157, no. 11, p. B1529, 2010, doi: 10.1149/1.3483106.
- [20] T. J. Schmidt, P. N. Ross, and N. M. Markovic, 'Temperature dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolytes Part 2. The hydrogen evolution/oxidation reaction', 2002. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/jelechem
-

-
- [21] E. Skúlason *et al.*, ‘Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt(111) electrode’, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 25, pp. 3241–3250, 2007, doi: 10.1039/b700099e.
- [22] D. Mosconi *et al.*, ‘Effect of Ni Doping on the MoS₂ Structure and Its Hydrogen Evolution Activity in Acid and Alkaline Electrolytes’, *Surfaces*, vol. 2, no. 4, pp. 531–545, Dec. 2019, doi: 10.3390/surfaces2040039.
- [23] C. Wu, D. Liu, H. Li, and J. Li, ‘Molybdenum Carbide-Decorated Metallic Cobalt and Nitrogen-Doped Carbon Polyhedrons for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution’, *Small*, vol. 14, no. 16, Apr. 2018, doi: 10.1002/sml.201704227.
- [24] Y. Zhu *et al.*, ‘A Perovskite Nanorod as Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting’, *Adv Energy Mater*, vol. 7, no. 8, Apr. 2017, doi: 10.1002/aenm.201602122.
- [25] M. Li, H. Wang, W. Zhu, W. Li, C. Wang, and X. Lu, ‘RuNi Nanoparticles Embedded in N-Doped Carbon Nanofibers as a Robust Bifunctional Catalyst for Efficient Overall Water Splitting’, *Advanced Science*, vol. 7, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.1002/advs.201901833.
- [26] C. A. Campos-Roldán, R. G. González-Huerta, and N. Alonso-Vante, ‘The oxophilic and electronic effects on anchored platinum nanoparticles on sp² carbon sites: The hydrogen evolution and oxidation reactions in alkaline medium’, *Electrochim Acta*, vol. 283, pp. 1829–1834, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.07.104.
- [27] C. A. Campos-Roldán, R. G. González-Huerta, and N. Alonso-Vante, ‘Experimental Protocol for HOR and ORR in Alkaline Electrochemical Measurements’, *J Electrochem Soc*, vol. 165, no. 15, pp. J3001–J3007, 2018, doi: 10.1149/2.0011815jes.
- [28] K. J. J. Mayrhofer, G. K. H. Wiberg, and M. Arenz, ‘Impact of Glass Corrosion on the Electrocatalysis on Pt Electrodes in Alkaline Electrolyte’, *J Electrochem Soc*, vol. 155, no. 1, p. P1, 2008, doi: 10.1149/1.2800752.
- [29] R. Brandiele *et al.*, ‘Nitrogen and Sulfur Doped Mesoporous Carbons, Prepared from Templating Silica, as Interesting Material for Supercapacitors’, *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 24, pp. 7082–7090, Aug. 2017, doi: 10.1002/slct.201701404.
- [30] X. Wang, X. Shen, Z. Wang, R. Yu, and L. Chen, ‘Atomic-scale clarification of structural transition of MoS₂ upon sodium intercalation’,
-

-
- ACS Nano*, vol. 8, no. 11, pp. 11394–11400, Nov. 2014, doi: 10.1021/nn505501v.
- [31] R. J. Toh, Z. Sofer, J. Luxa, D. Sedmidubský, and M. Pumera, ‘3R phase of MoS₂ and WS₂ outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution’, *Chemical Communications*, vol. 53, no. 21, pp. 3054–3057, 2017, doi: 10.1039/c6cc09952a.
- [32] A. Kuc and T. Heine, ‘The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields’, *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 9. Royal Society of Chemistry, pp. 2603–2614, May 07, 2015. doi: 10.1039/c4cs00276h.
- [33] D. Gao *et al.*, ‘Ferromagnetism in freestanding MoS₂ nanosheets’, *Nanoscale Res Lett*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-129.
- [34] J. Kibsgaard, T. F. Jaramillo, and F. Besenbacher, ‘Building an appropriate active-site motif into a hydrogen-evolution catalyst with thiomolybdate [Mo₃S₁₃]²⁻ clusters’, *Nat Chem*, vol. 6, no. 3, pp. 248–253, Mar. 2014, doi: 10.1038/nchem.1853.
- [35] R. F. de Souza, J. C. Padilha, R. S. Gonçalves, M. O. de Souza, and J. Rault-Berthelot, ‘Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device’, *J Power Sources*, vol. 164, no. 2, pp. 792–798, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.11.049.
- [36] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, and U. Pöschl, ‘Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information’, *Carbon N Y*, vol. 43, no. 8, pp. 1731–1742, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- [37] S. TANG *et al.*, ‘Review of New Carbon Materials as Catalyst Supports in Direct Alcohol Fuel Cells’, *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 31, no. 1, pp. 12–17, Jan. 2010, doi: 10.1016/s1872-2067(09)60034-6.
- [38] S. Anantharaj, P. E. Karthik, and S. Noda, ‘The Significance of Properly Reporting Turnover Frequency in Electrocatalysis Research’, *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 60, no. 43. John Wiley and Sons Inc, pp. 23051–23067, Oct. 18, 2021. doi: 10.1002/anie.202110352.
- [39] J. Durst *et al.*, ‘(Invited) Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction (HOR/HER) on Pt Electrodes in Acid vs. Alkaline Electrolytes:
-

-
- Mechanism, Activity and Particle Size Effects’, *ECS Trans*, vol. 64, no. 3, pp. 1069–1080, Aug. 2014, doi: 10.1149/06403.1069ecst.
- [40] E. Pomerantseva, C. Resini, K. Kovnir, and Y. v. Kolen’ko, ‘Emerging nanostructured electrode materials for water electrolysis and rechargeable beyond Li-ion batteries’, *Advances in Physics: X*, vol. 2, no. 2. Taylor and Francis Ltd., pp. 211–253, Mar. 04, 2017. doi: 10.1080/23746149.2016.1273796.
- [41] X. Zou and Y. Zhang, ‘Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting’, *Chem Soc Rev*, vol. 44, no. 15, pp. 5148–5180, Aug. 2015, doi: 10.1039/c4cs00448e.
- [42] J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L. Y. S. Lee, and K. Y. Wong, ‘Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles’, *Chemical Reviews*, vol. 120, no. 2. American Chemical Society, pp. 851–918, Jan. 22, 2020. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00248.