

Electrochemical syntheses assisted by new nano-structured catalysts- Davide Scarpa

Abstract of the thesis

Nowadays, the necessity of a full transition towards green chemistry has become of fundamental importance. In order to guarantee such transition, an increasing reduction of fossil-based sources and, consequently, a growing shift towards recycled and renewable resources would be the most feasible and desirable idea. Among renewables, molecular hydrogen gas (H_2) is one of the most promising energy carriers for the future. Although 95% of the global hydrogen is currently produced from fossil fuels, turning to the so-called sustainable “green hydrogen” is of such fundamental relevance for the development of a carbon-neutral economy. Water electrolysis enables the generation of H_2 at its highest level of purity and at the lowest temperatures when compared to all the other hydrogen generation processes, starting from an easily available and abundant source such as water, and with the possibility of receiving as input energy the one from renewables, hence overcoming also the issues related with them. Platinum (Pt)-based electrocatalysts and their derivatives are by no means the most efficient catalysts towards the cathodic hydrogen evolution reaction (HER) in acid electrolyte solutions. However, their industrial-scale production and application have been significantly limited by the scarce availability and high price of Pt. In view of all this, as well as by considering that platinum is anyhow indispensable in the formulation of an efficient HER electro-catalysts, the primary objective of the following PhD research project has been to design, with the help of nanotechnology, new nano-structured catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) with the purpose of (i) using reduced amount of platinum and (ii) studying new combinations of small quantities of other metals with platinum, as well as by adopting more economic and, at the same time, highly efficient supports. Therefore, two new nano-electrocatalysts were synthesized, PtRh and PtRh/MoS₂, with a scalable, simple, and cost-effective bottom-up wet chemistry synthesis approach. Subsequently, the samples were extensively characterized and their electrocatalytic properties for HER were evaluated, proving to be more efficient than most of the current HER catalysts reported in literature. Throughout this study, carried out during the first year of the PhD course, another important issue emerged: distilled water adopted in the electrolytic cell is obtained only after a series of expensive and complex purification steps, followed by the addition of either acid or basic electrolytes, which obviously increase the total costs of the process. Considering this, an interesting and attractive alternative is represented by the electrochemical generation of H_2 directly from seawater, about which, however, a mature scientific literature background is still missing. Furthermore, in the unpurified seawater there are hundreds of different impurities which might lead to catalyst poisoning, especially with platinum-based catalysts. That is why the catalysts prepared for the “traditional” HER could not be adopted for seawater electrolysis. Therefore, throughout the second year of the following PhD project, efforts have been devoted to design two new and efficient nano-structured catalysts for HER in seawater, such as a trimetallic alloy (NiRuIr_G) and a quaternary nanostructure (RuOs_G), both supported on graphene and exhibiting high stability in the new electrolytic environment. Once again, they were synthesized through a wet-chemistry, easily reproducible and scalable synthesis approach, and after being broadly characterized, they were tested in an electrolytic cell with seawater, showing remarkable performance when compared to literature and Pt itself. Eventually, during the third year, a further step forward towards sustainability has been taken, based on the following rationale: combining water and renewable sources to produce clean and pure hydrogen in a green perspective is appealing, but it would be even more fascinating if also a detrimental greenhouse gas, such as carbon dioxide (CO₂), could be employed in the same process along with the same reactant with the double purpose of reducing the carbon footprint and obtaining a valuable chemical, such as a “greener” syngas, with a tunable CO/ H_2 ratio, enabling the integration of a sustainable process into production lines of different chemicals. From an accurate search and evaluation of the available scientific literature on the most efficient catalysts thus far proposed for the simultaneous HER and carbon dioxide reduction reaction to carbon monoxide (CO₂RR to CO), it emerged that catalytic activity and stability can be significantly increased by turning from metal-based nano-sized catalysts to metal single atom catalysts (SACs) in the M-N-C form. However, literature on this cutting-edge topic is still limited and there are still many routes to explore such as, for instance, regulating the H_2 and CO production

by preparing two metals on the same carbonaceous support with dual N-M active sites. Following this idea, throughout the last period of PhD research, a novel dual-active sites single atom catalyst for the syngas electro-production has been prepared through a simple pyrolysis method, adopting nontoxic glucose as carbon precursor and very small quantities of two economic metals, i.e. zinc (Zn) and cobalt (Co). The as-prepared catalyst, named as ZnCo-NC, showed higher performance than most of the current catalysts reported in literature.

Abstract della tesi in italiano

Al giorno d'oggi, la necessità di una piena transizione verso la chimica verde è diventata di fondamentale importanza. Per garantire tale transizione, una sempre maggiore riduzione del ricorso alle fonti fossili e, di conseguenza, un crescente interesse per le risorse rinnovabili rappresenta la soluzione più auspicabile. In quest'ottica di sostenibilità, l'idrogeno molecolare (H_2) rappresenta uno dei vettori energetici più promettenti per il futuro. Sebbene il 95% dell'idrogeno globale sia attualmente prodotto da combustibili fossili, il ricorso al cosiddetto "idrogeno verde" sostenibile è di fondamentale importanza per lo sviluppo di un'economia a emissioni zero. L'elettrolisi dell'acqua consente la generazione di H_2 al massimo grado di purezza e a temperature più basse rispetto a tutti gli altri processi di produzione dell'idrogeno, partendo da una fonte abbondante e facilmente disponibile come l'acqua, e con la possibilità di utilizzare in input al processo energie rinnovabili, superando così anche le problematiche ad esse legate. Gli elettrocatalizzatori a base di platino (Pt) e i loro derivati rappresentano i catalizzatori più efficienti verso la reazione catodica di evoluzione dell'idrogeno (HER) in soluzioni di elettroliti acidi. Tuttavia, la loro produzione e applicazione su scala industriale è significativamente limitata dalla scarsa disponibilità e dal prezzo elevato del Pt. Alla luce di tutto ciò, tenendo sempre in considerazione il fatto che il platino è comunque indispensabile nella formulazione di un efficiente elettrocatalizzatore per l'HER, l'obiettivo primario del seguente progetto di ricerca di dottorato è stato quello di progettare e sintetizzare, con gli approcci tipici delle nanotecnologie, nuovi catalizzatori nanostrutturati per la reazione di evoluzione dell'idrogeno con lo scopo di (i) utilizzare quantità ridotte di platino, (ii) studiare nuove combinazioni di piccole quantità di altri metalli con il platino, nonché (iii) adottare supporti più economici e, allo stesso tempo, altamente efficienti. Pertanto, sono stati sintetizzati due nuovi catalizzatori nanostrutturati, PtRh e PtRh/MoS₂, con un approccio sintetico bottom-up di tipo "wet chemistry", semplice ed economico. Successivamente, i campioni sono stati ampiamente caratterizzati e sono state valutate le loro performance elettrocatalitiche per HER, dimostrandosi più efficienti della maggior parte degli attuali catalizzatori per l'HER riportati in letteratura. Da questo studio, svolto durante il primo anno di corso di dottorato, è emersa anche un'altra importante questione: l'acqua distillata adottata nelle celle elettrolitiche si ottiene solo dopo una serie di costosi e complessi processi di purificazione, seguiti dall'aggiunta di elettroliti acidi o basici, che ovviamente aumentano i costi complessivi del processo. In considerazione di ciò, un'alternativa interessante ed allettante è rappresentata dalla generazione elettrochimica di H_2 direttamente dall'acqua di mare, processo riguardo il quale, tuttavia, manca ancora un maturo background di letteratura scientifica. Inoltre, nell'acqua di mare non depurata ci sono centinaia di diverse impurezze che potrebbero portare all'avvelenamento e alla disattivazione del catalizzatore, specialmente se tali catalizzatori sono a base di platino. Ecco perché i catalizzatori preparati durante il primo anno per la "tradizionale" catalisi dell'HER non possono essere adottati anche per l'elettrolisi dell'acqua di mare. Pertanto, durante il secondo anno del progetto di dottorato, sforzi sono stati devoluti alla progettazione di due nuovi ed efficienti catalizzatori nanostrutturati per HER in acqua di mare, costituiti da una lega trimetallica (NiRuIr_G) e una nanostruttura quaternaria (RuOs_G), entrambi supportati su grafene e caratterizzati da elevata stabilità nel nuovo ambiente elettrolitico. Ancora una volta, sono stati sintetizzati attraverso un approccio di tipo "wet chemistry", facilmente riproducibile e scalabile, e dopo essere stati ampiamente caratterizzati, sono stati testati in una cella elettrolitica con acqua di mare, mostrando prestazioni notevoli rispetto ai catalizzatori reperibili in letteratura e al Pt stesso. Infine, nel corso del terzo anno, è stato compiuto un ulteriore passo avanti verso la sostenibilità, sulla base del seguente ragionamento: adoperare acqua e fonti rinnovabili per produrre idrogeno pulito e puro in un'ottica green è allettante, ma sarebbe ancora più affascinante se anche uno dei gas serra a più alto impatto, quale l'anidride carbonica (CO₂), potesse essere impiegato nello stesso processo insieme allo stesso reagente con il duplice scopo di ridurre l'impronta di carbonio e ottenere un syngas "più verde", con un rapporto CO/H₂ più facilmente regolabile che nei processi tradizionali, in grado di consentire l'integrazione di un processo sostenibile nelle linee di produzione di diversi chemicals. Da un'accurata ricerca della letteratura scientifica disponibile sui catalizzatori più efficienti finora proposti per la simultanea reazione di riduzione di HER e anidride carbonica a monossido di carbonio (CO₂RR to CO) e idrogeno, è emerso che l'attività catalitica e la

stabilità del processo possono essere significativamente aumentate passando da catalizzatori metallici di dimensioni nanometriche a catalizzatori metallici a singolo atomo (SAC) nella forma M-N-C. Tuttavia, la letteratura su questo argomento all'avanguardia è ancora limitata e ci sono ancora molte strade da esplorare come, ad esempio, regolare più efficientemente la produzione di H₂ e CO preparando due metalli sullo stesso supporto carbonioso con la formazione di due diversi siti attivi del tipo N-M. Seguendo questa idea, durante l'ultimo periodo di ricerca di dottorato, è stato preparato un nuovo catalizzatore a singolo atomo a doppio sito attivo per l'elettroproduzione di syngas attraverso un semplice metodo di pirolisi, adottando glucosio non tossico come precursore del carbonio e quantità molto piccole di due metalli economici, cioè zinco (Zn) e cobalto (Co). Il catalizzatore così preparato, denominato ZnCo-NC, ha mostrato prestazioni più elevate rispetto alla maggior parte degli attuali catalizzatori riportati in letteratura.