



Tomasz Kosmala^{a,b}, Stefano Agnoli^b, Gaetano Granozzi^b
^aInstitute of Experimental Physics, University of Wrocław (Poland)
^bDipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova
 gaetano.granozzi@unipd.it

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.5.18>

OSSERVANDO GLI ATOMI AL LAVORO DURANTE LE REAZIONI

Lo sviluppo di tecnologie utili ad affrontare le attuali sfide energetiche ed ambientali richiede l'elaborazione di conoscenze molto approfondite a livello microscopico su struttura e attività di materiali catalitici. Una nuova tecnica basata sul microscopio a effetto tunnel può rispondere a queste esigenze, consentendo di monitorare le reazioni elettrocatalitiche con precisione del singolo atomo.

Introduzione

Probabilmente la catalisi è il principio più pervasivo ed impattante della chimica [1]. Permette di compiere in tempi accettabili reazioni termodinamicamente favorite ma cineticamente svantaggiate. Per di più, in presenza di un apporto esterno di energia (ad es. foto- ed elettrocatalisi), anche reazioni termodinamicamente sfavorite diventano realizzabili. Essenzialmente la catalisi chimica può essere divisa in tre grandi capitoli: la catalisi enzimatica, fondamentale per la chimica della vita, la catalisi omogenea e quella eterogenea [2]. La catalisi omogenea ha il vantaggio di un'elevata selettività e svolge un ruolo sempre più importante nella chimica fine e farmaceutica, mentre quella eterogenea ricopre un ruolo fondamentale nell'industria chimica (circa l'85% di tutti i processi catalitici a livello industriale sono eterogenei [3]). Nella Fig. 1 sono evidenziati i settori strategici in cui la catalisi eterogenea svolge un ruolo fondamentale.

Alla base della catalisi eterogenea si colloca la presenza della superficie di un solido (i cosiddetti siti catalitici) che rappresenta il *palcoscenico* sul quale viene messo in scena un percorso reattivo facilitato in cui gli attori chimici (i reagenti) inscenano il *dramma* della trasformazione che porta alla formazione dei prodotti. La presenza del catalizzatore permette interazioni tra gli attori altrimenti impossibili, che, in termini chimici, si traducono nella formazione di un

complesso attivato dal quale, previa rottura delle interazioni tra catalizzatore e complesso attivato, ne possa derivare il prodotto finale libero (dopo desorbimento).

Deve essere subito chiaro, però, che il palcoscenico è molto ampio e disomogeneo: in termini scientifici questo significa che, in genere, i siti catalitici sono numerosi e differenziati tra loro. Solo quelli più reattivi porteranno a prodotti finali, che spesso sono, pertanto, mescolati con prodotti secondari. Questo è il motivo della scarsa selettività della catalisi eterogenea. D'altronde un'alta selettività è un

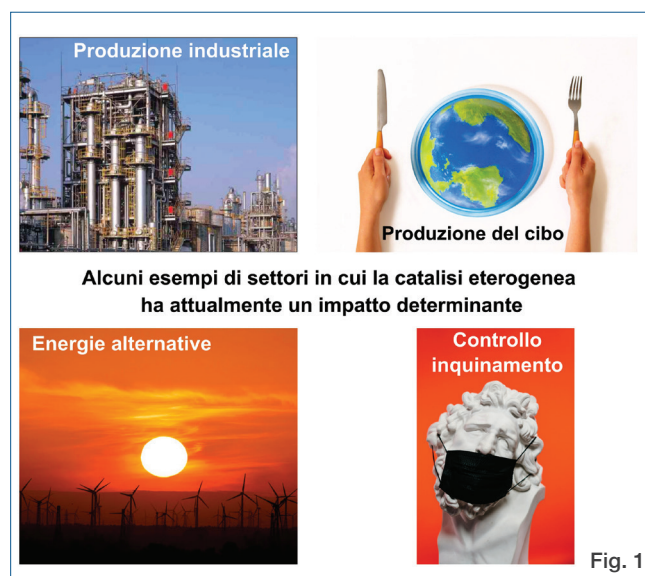


Fig. 1



obiettivo rilevante perché evita fastidiose separazioni dei prodotti desiderati da quelli non-desiderati e fornisce una migliore conversione finale (definita dal *turn-over frequency*, TOF). Ricavare una correlazione accurata tra un sito atomicamente ben definito e la sua attività catalitica è un compito difficile perché le tecniche di caratterizzazione standard forniscono solo informazioni mediate sull'area. Di conseguenza, non è banale ottenere specifiche figure di merito di un singolo sito catalitico, dato che diverse composizioni chimiche e difetti morfologici possono essere co-presenti sullo stesso catalizzatore "reale". Grazie ai progressi compiuti dai metodi a disposizione della scienza delle superfici, negli ultimi due decenni si è assistito al tentativo di fare uscire il processo di ottimizzazione dei catalizzatori dall'eccessivo empirismo [4] basato sul *trial&error* (vedi premio Nobel per la Chimica al Prof. Gerhardt Ertl nel 2007 [5]).

Un obiettivo realistico attuale è quello di osservare gli atomi al lavoro durante le reazioni che avvengono sulle superfici di un catalizzatore: il raggiungimento di tale obiettivo permetterebbe un percorso *knowledge-based* per l'ottimizzazione dei catalizzatori, individuando i siti catalitici più efficienti ed il modo migliore per massimizzare la loro presenza.

Metodi *in-situ* e *operando*

Con l'inizio del nuovo millennio, due nuove notazioni latine hanno prepotentemente attirato l'attenzione degli operatori nel campo della caratterizzazione dei catalizzatori: *in-situ* ed *operando*. Si parla di indagini *in-situ* quando la valutazione del catalizzatore viene fatta in condizioni di pressione, atmosfera e temperature controllate, simili a quelle incontrate durante la catalisi, ma senza che ciò automaticamente implichi alcuna evoluzione temporale. Viceversa, si parla di *operando* quando l'indagine *in-situ* segue l'evoluzione temporale del sistema catalitico man mano che avvengono le reazioni stesse. Tali concetti si possono applicare a tutta una serie di tecniche di caratterizzazione avanzate (microscopiche, spettroscopiche e diffrattometriche). Tra tutte le tecniche di caratterizzazione, quelle basate sulle microscopie a sonda (STM, AFM) sono uniche perché riescono a

vedere direttamente gli atomi/molecole in tempo reale, candidandosi, pertanto, come la metodologia più adatta ad indagini *in-situ/operando* nel campo della catalisi eterogenea. Di fatto la sonda è capace di monitorare localmente (con risoluzione atomica) ed in tempo reale i fenomeni dinamici che avvengono sulla superficie del catalizzatore. Anche il TEM potrebbe virtualmente ottenere simili informazioni, ma severi requisiti sperimentali e complicazioni procedurali rendono tale obiettivo molto più complesso.

La microscopia ad effetto tunnel elettrochimica (EC-STM) ed i siti di sviluppo di idrogeno

Uno dei grandi vantaggi della microscopia ad effetto tunnel (STM) è che, anche se originariamente sviluppata in ultra-alto-vuoto, il fenomeno di tunneling avviene anche quando tra la punta del *probe* e la superficie si posizionano molecole/atommi dell'ambiente. Ciò garantisce la possibilità di studiare processi catalitici in presenza di gas o in ambiente liquido. Nel secondo caso si apre la prospettiva di studi *operando* di processi elettrochimici (EC) tramite Electrochemical-STM (EC-STM) con risoluzione atomica. Di recente sono stati fatti notevoli passi avanti nello studio EC-STM di processi EC sulla superficie di un elettrodo sfruttando la possibilità di analizzare lo stesso tramite un *set-up* strumentale in cui la superficie elettrodica rappresenta l'elettrodo lavorante in presenza dell'elettrolita di supporto (Fig. 2).

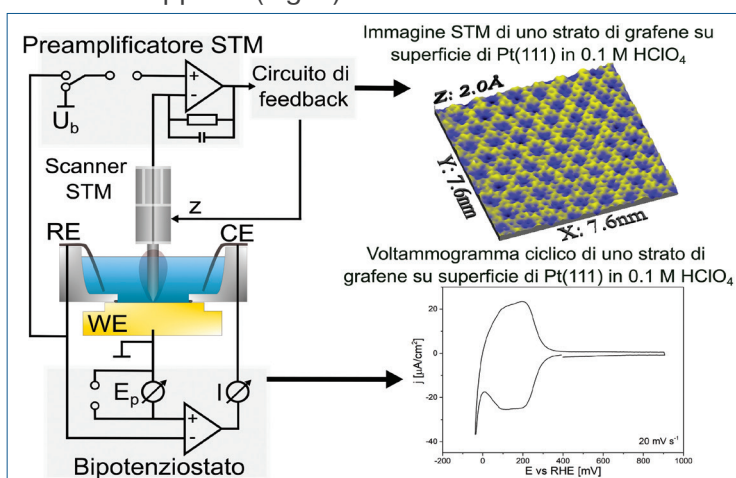


Fig. 2 - Un'illustrazione schematica della configurazione bipotenziostratica della tecnica EC-STM a quattro elettrodi

Il punto fondamentale che ha reso possibile lo studio dei fenomeni dinamici sull'elettrodo è che un rumore (*noise*) nel valore della corrente di tunneling risulta chiaramente misurabile in quei siti catalitici dove tali fenomeni dinamici sono in corso (*noise-EC-STM*, *n-EC-STM*) [7]. In altre parole, è possibile *vedere* l'accensione dei diversi siti elettrocatalitici al variare del potenziale applicato all'elettrodo.

Negli ultimi anni abbiamo applicato questo potente metodo per indagare a livello atomico la natura, l'abbondanza relativa e l'attività dei siti in cui avvengono alcuni processi elettrocatalitici importanti in dispositivi di conversione dell'energia. Tutto ciò è stato reso possibile grazie all'introduzione di metodi quantitativi ed affidabili per la determinazione del suddetto *noise*, al fine di ottenere quantità simili a quelle ottenibili con metodi elettrochimici standard macroscopici (ad esempio *onset potential*, *Tafel slope* e TOF), ma strettamente locali con risoluzione subnanometrica.

Il punto focale del metodo sviluppato è rappresentato dalla possibilità di esprimere le informazioni sulla distribuzione del *noise* tramite un'unica grandezza scalare, associando un valore numerico per ciascun potenziale elettrodico testato, consentendo così di includere le informazioni di una scansione potenziodinamica completa in un semplice grafico bidimensionale. Proponendo una descrizione della corrente di tunneling simile a quella utilizzata per definire la rugosità di una superficie (cioè la *root mean square roughness*), abbiamo sviluppato un descrittore locale (L) dei cambiamenti nell'ambiente di reazione durante la scansione potenziodinamica tramite una curva funzione del potenziale E specifica per ogni sito catalitico [8]. È interessante notare che i valori del grafico $L(E)$ rispetto a E mostrano profili sigmoidali. Da questi grafici è possibile estrarre parametri quantitativi come l'ampiezza del rumore (ΔL , l'altezza del gradino L) ed un *onset potential* locale (E_{on}), che possono essere utilizzati per confrontare l'attività relativa di diversi siti e persino ottenere informazioni sul meccanismo microscopico della reazione catalitica (cioè, *Tafel slope* locale). I valori ΔL possono essere correlati sia alla densità dei siti che al

TOF di ciascun sito. I lettori interessati ai dettagli matematici del metodo sviluppato sono indirizzati all'articolo della referenza [8]. In questo contributo ci concentreremo solo sulla discussione dei risultati più interessanti ottenuti in alcuni casi studio nel campo della reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER).

Esempi di applicazione dell'*n-EC-STM* Attività elettrocatalitica di difetti puntiformi

I bordi di grano (GB) sono difetti estesi 3D nei materiali policristallini. Quando si parla di materiali 2D, i GB si trasformano in difetti di linea. Lungo tali difetti di linea (che di solito sono dannosi per le proprietà conduttive, ottiche, magnetiche dei sistemi 2D) si può fare molta chimica innovativa e i GB possono rappresentare una ricca fonte di siti elettrocatalitici. Recentemente, abbiamo studiato una strategia innovativa per migliorare l'attività HER dei dicalcogenuri di metalli di transizione (TMD) sfruttando un particolare tipo di difetti di linea denominati *mirror twin boundary* (MTB), ovvero il confine che separa due grani ruotati di 180° . La presenza di MTB implica atomi con coordinazione modificata che inducono diverse proprietà elettroniche e le indagini

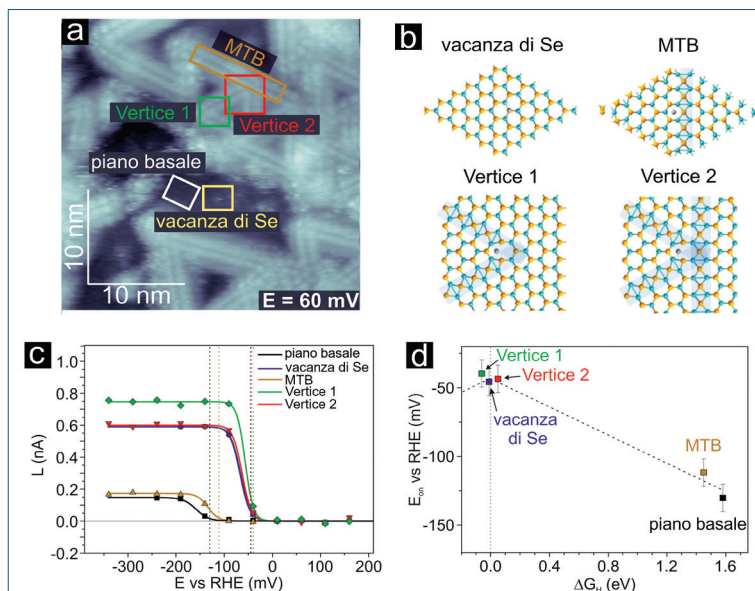


Fig. 3 - Immagine topografica EC-STM di un layer di MoSe₂, registrata ad un potenziale elettrodico di 60 mV vs RHE, $I_t = 1,84$ nA, $U_B = 89$ mV; b) strutture atomiche di un monolayer di MoSe₂, su un bordo MTB originario e su due differenti vertici; c) diagramma della current roughness L in funzione del potenziale elettrodico per le differenti strutture evidenziate nei rettangoli riportati in (a); d) diagramma degli onset potential vs energia libera di Gibbs per HER, che mostra un andamento lineare (da ref. [9])



spettroscopiche hanno suggerito che gli atomi nei MTB hanno proprietà metalliche [9].

Un monostrato di MoSe_2 cresciuto su un doppio strato di grafene (Gr) supportato su un cristallo di 6H-SiC (0001) ($\text{MoSe}_2/\text{Gr}/\text{SiC}$) mostra un'alta densità di MTB (Fig. 3a). Sfruttando tale sistema, abbiamo potuto indagare mediante n-EC-STM l'attività elettrocatalitica degli atomi situati sugli MTB, ma anche quella dei difetti puntiformi creati localmente alle intersezioni di MTB (Vertici in Fig. 3b). Nella Fig. 3c riportiamo le diverse curve $L(E)$ misurate per l'atomo di Se standard del piano basale, gli atomi di Se sulla linea MTB, gli atomi di Se dei Vertici 1 e 2 e la vacanza di Se presente occasionalmente nel piano basale (Fig. 3c): l' E_{on} degli atomi di Se degli MTB e di vertice mostrano un sovrapotenziale di 20 mV (MTB) e 90 mV (vertici) rispetto all' E_{on} del piano basale (-130 mV vs RHE), così che l'onset potential HER macroscopico osservato sperimentalmente in $\text{MoSe}_2/\text{Gr}/\text{SiC}$ può essere associato a questi siti di Vertice. D'altra parte, un E_{on} simile può essere osservato anche nella curva $L(E)$ ottenuta per la vacanza di selenio nel piano basale, ma tali vacanze di Se isolate lontane dalle MTB sono difetti statisticamente poco frequenti; quindi, il loro effetto sull'attività catalitica complessiva può essere considerato trascurabile.

È importante sottolineare che le nostre osservazioni sperimentali n-EC-STM sono in perfetto accordo con l'andamento lineare di ΔG_{H} ottenuto da simulazioni ottenute tramite *Density Functional Theory* (DFT), come mostrato nella Fig. 3d. Ne risulta quindi dimostrata la solidità della procedura n-EC-STM e l'utilità della tecnica per una visione dettagliata dei siti catalitici.

Elettroattività di catalizzatori a singolo atomo metallico

Al giorno d'oggi, il termine catalizzatore ad atomo singolo (SAC) è una vera e propria *hot entry* nella catalisi: può implicare sia l'adsorbimento (adatom) che l'incorporazione di singoli atomi sulla superficie esposta di un catalizzatore [10]. Il vantaggio principale dei SAC è la cosiddetta "economia atomica", che, data la quantità

estremamente ridotta richiesta nelle applicazioni, consente di utilizzare anche catalizzatori basati su elementi costosi e rari (*Critical Raw Materials*). Una caratteristica dei più recenti studi sulle SAC è l'accurata descrizione a livello atomico sia del singolo atomo sia del supporto, con una particolare attenzione alla coordinazione del singolo atomo. Tutti questi aspetti sono cruciali per descrivere la chimica innovativa dei SAC.

In un recente articolo, abbiamo studiato l'attività HER di SAC di Fe che possono essere intrappolati all'interno di vacanze di C nel Gr [11]. Essi possono essere preparati facendo crescere prima uno strato di Gr sulla superficie di Pt(111) e poi depositando un film ultrasottile di Fe. Dopo un leggero riscaldamento, il Fe diffonde sotto il Gr all'interfaccia con il Pt, ma durante questo processo alcuni atomi di Fe rimangono intrappolati nello strato di Gr, producendo SAC di Fe bloccati in vacanze di C doppie o multiple: la Fig. 4a-e riporta le loro immagini EC-STM, dove alcune di queste SAC possono

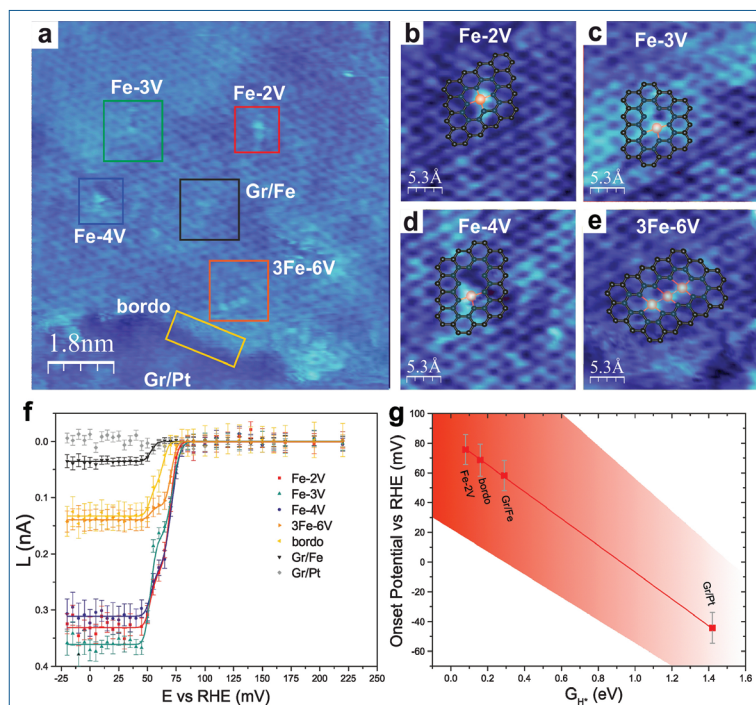


Fig. 4 - Immagine topografica EC-STM della superficie di $\text{Gr}/\text{Fe}(1,8 \text{ ML})/\text{Pt}(111)$ registrata ad un potenziale elettrodico di $E = 195 \text{ mV vs RHE}$ (a): le differenti unità strutturali sono evidenziate come Fe-2V (b), Fe-3V (c), Fe-4V (d), 3Fe-6V (e). Parametri di Tunnelling: $I_t = 1,50 \text{ nA}$, $U_b = -16 \text{ mV}$. f) Diagramma della current roughness L in funzione del potenziale elettrodico per le differenti strutture evidenziate nei rettangoli riportati in (a); g) Diagramma degli onset potential vs energia libera di Gibbs per HER, che mostra un andamento lineare (da ref. [11])

essere chiaramente distinte in vacanze di C (indicate come nV nella Figura, dove n rappresenta il numero di atomi di C mancanti). Inoltre, tra gli altri, sono stati individuati anche tre atomi di Fe catturati in una vacanza 6V (3Fe-6V in Figura). La tecnica n-EC-STM è stata applicata per accertare l'attività chimica di siti catalitici così diversi, includendo come *benchmarks* anche lo strato integro di Gr coprente il film di Fe o la superficie di Pt. Dai relativi grafici L(E) (Fig. 4f) si possono dedurre alcune informazioni interessanti: lo strato di Gr sulla superficie del Pt diminuisce fortemente l'attività catalitica dello stesso, mentre la sua presenza sullo strato di Fe ha un effetto opposto. Infatti, il film di Fe ricoperto di Gr è attivo quasi quanto il Pt, l'elemento puro più attivo HER della tavola periodica in condizioni acide. Tuttavia, i risultati più affascinanti sono l'attività estremamente elevata osservata per i SAC di Fe, che presentano i valori E_{on} più bassi. Questi risultati sperimentali sono confermati dai calcoli DFT che ci dicono che gli atomi di Fe intrappolati all'interno di vacanze di C mostrano un'energia libera di Gibbs di adsorbimento dell'idrogeno pari quasi a zero.

Conclusioni e prospettive

Per affrontare l'attuale scenario energetico è necessario sviluppare nuovi materiali e tecnologie per applicazioni nel campo elettrochimico. La comunità scientifica è molto impegnata a studiare nuovi elettrocatalizzatori: quasi ogni elemento della tavola periodica nella sua forma pura o combinato con (molti) altri è stato studiato a fondo. I recenti progressi nel campo delle sintesi ad *high throughput* e del *machine learning* rendono possibile una produzione sempre crescente di nuovi materiali. In questo complesso scenario l'EC-STM può giocare un ruolo considerevole in quanto è l'unica tecnica che permette di *vedere gli atomi al lavoro*, caratterizzando su scala atomica le proprietà strutturali e, allo stesso tempo, di valutare l'attività chimica dei diversi siti catalitici. Queste caratteristiche uniche consentono la valutazione delle specifiche attività e dell'abbondanza dei diversi siti catalitici, fornendo relazioni struttura-attività molto precise. Pertanto, l'EC-STM ha certamente il potenziale per accelerare lo sviluppo e l'ottimizzazione degli elettrocatalizzatori, aprendo la strada alle grandi sfide energetiche di domani.

BIBLIOGRAFIA E NOTE

- [1] J.M. Thomas, *Nat. Catal.*, 2018, **1**, 2, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41929-017-0014-0>
- [2] S.T. Oyama, G.A. Somorjai, *J. Chem. Educ.*, 1988, **65**, 765.
- [3] M.J. Hülsey, C.W. Lim, N. Yan, *Chem Sci.*, 2020, **11**, 1456, DOI: <https://doi.org/10.1039/c9sc05947d>
- [4] È noto ad uno degli autori il caso in cui il successo della deposizione di un bagno galvanico industriale è stato attribuito alla presenza di un responsabile di impianto che aveva l'abitudine di fumare il sigaro e di iniziare le operazioni di deposizione dopo aver morso il sigaro e sputacchiato nel bagno galvanico (effetto catalitico della nicotina).
- [5] G. Ertl, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2008, **47**, 3524, DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200800480>
- [6] La notazione *operando* fu proposta per la prima volta in M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez *et al.*, in *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3337, DOI: <https://doi.org/10.1039/b204494c>
- [7] J.H.K. Pfisterer, Y. Liang *et al.*, *Nature*, 2017, **549**, 74, DOI: <https://doi.org/10.1038/nature23661>
- [8] M. Lunardon, T. Kosmala *et al.*, *Joule*, 2022, **6**, 617, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.02.010>
- [9] M. Lunardon, T. Kosmala *et al.*, *ACS Energy Lett.*, 2023, **8**, 972, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c02599>
- [10] A. Wang, J. Li, T. Zhang, *Nat. Rev. Chem.*, 2018, **2**, 65, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0010-1>
- [11] T. Kosmala, A. Baby *et al.*, *Nat. Catal.*, 2021, **4**, 850, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00682-2>

Observing Atoms at Work during Reactions

The development of new technologies for the current energy and environmental challenges requires the acquisition at the microscopic scale of a very fundamental knowledge about the structure and activity of catalytic materials. A new technique based on scanning tunnelling microscopy can answer this question allowing to visualize some electrocatalytic reactions down at the single atom level.