

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in
Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sviluppo di gas diffusion electrodes per la
reazione di evoluzione di idrogeno in
elettrolizzatori AEM

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Sara Basagni

RELATORE

Chiar.mo Prof. Francesco Basile

CORRELATORE

Dott. Fabrizio Lisi

Dott.ssa Luisa Stella Dolci

Sommario

Abstract.....	3
1. Introduzione	5
1.1. Idrogeno: contesto energetico e ambientale.....	5
1.2. Produzione di idrogeno.....	6
1.2.1. Produzione di idrogeno per via elettrochimica	7
1.2.2. Elettrolisi a membrana a scambio anionico (AEM)	10
1.2.3. Reazione di scissione dell'acqua.....	13
1.2.4. Reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER).....	14
1.3. Elettrocatalizzatori per HER.....	16
1.3.1. Idrossidi misti a doppio strato (LDH)	16
1.3.2. Tecniche per la sintesi di LDH.....	18
1.4. Scopo del lavoro di tesi	19
2. Materiali e metodi	20
2.1. Setup di cella e reagenti.....	20
2.2. Tecniche di caratterizzazione elettrochimica	22
2.2.1 Voltammetria ciclica (CV)	22
2.2.2 Voltammetria a scansione lineare di potenziale (LSV).....	25
2.2.3 Cronopotenziometria (CP)	27
2.3. Tecniche di caratterizzazione chimico-fisica	27
2.3.1. Microscopia a scansione elettronica (SEM)	27
2.3.2. Spettroscopia di diffrazione a raggi X (XRD)	28
2.4. Protocollo sperimentale per la produzione degli elettrodi.....	29
2.4.1. Pulizia e preparazione del supporto	29
2.4.2. Elettrodeposizione potenziodinamica di LDH.....	30
2.4.3. Attivazione elettrochimica del catalizzatore.....	32
2.5. Cella elettrochimica in flusso.....	33
3. Risultati e discussioni	35
3.1. Produzione di gas diffusion electrodes per HER	35

3.1.1.	Sintesi	35
3.1.2.	Attivazione.....	42
3.2	Screening delle performance elettrocatalitiche	43
3.2.1.	Performance HER di sistemi LDH binari.....	46
3.3	Modifiche nell'approccio sintetico e loro effetto sulla performance	52
3.3.1.	Attivazione del catalizzatore a potenziale catodico	52
3.3.2.	Calcinazione del catalizzatore supportato	53
3.3.3.	Variazione dei cicli di deposizione.....	54
3.3.4.	Impregnazione del catalizzatore con nanoparticelle di platino	56
3.4	Stabilità operativa dei catalizzatori	58
3.4.1.	Test di riproducibilità	58
3.4.2.	Test di stabilità	59
3.5	Test in cella	60
4.	Conclusioni	62
	Bibliografia	64

Abstract

Lo sviluppo di elettrolizzatori a membrana a scambio anionico (AEM) rappresenta una delle strategie più promettenti per la produzione sostenibile di idrogeno, grazie alla possibilità di utilizzare catalizzatori privi di metalli nobili e a basso costo. In questo lavoro di tesi è stata condotta la sintesi e l'ottimizzazione di catalizzatori a base di Layered Double Hydroxide (LDH), ottenuti mediante elettrodeposizione su differenti supporti conduttivi (schiume di Ni e carbon paper). Sono stati sintetizzati diversi catalizzatori variando la natura dei metalli di transizione (Ni, Fe, Co, Mn) e le relative concentrazioni molari, con l'obiettivo di valutare l'influenza della composizione e del rapporto tra i cationi sulle proprietà elettrocatalitiche. Una prima selezione è stata effettuata mediante voltammetria a scansione lineare (LSV), individuando come sistema più promettente il catalizzatore CoFe 2:1. A partire da questo materiale sono state introdotte modifiche procedurali – tra cui l'ottimizzazione del numero di cicli di elettrodeposizione, trattamenti di attivazione riduttiva, calcinazione, doppia deposizione e impregnazione con nanoparticelle di platino – al fine di migliorarne ulteriormente attività e stabilità operativa nella reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER). I catalizzatori sono stati caratterizzati mediante tecniche elettrochimiche (cronopotenziometria, analisi di Tafel slope) e morfologiche (SEM, ECSA) ed infine testati in una cella elettrochimica in flusso con membrana AEM, valutandone le prestazioni complessive di cella. I risultati hanno evidenziato un'attività competitiva e una buona stabilità a lungo termine, confermando la validità dell'approccio adottato nello sviluppo di elettrodi catalitici per elettrolizzatori AEM.

The development of anion exchange membrane (AEM) electrolyzers represents one of the most promising strategies for sustainable hydrogen production, thanks to the possibility of employing cost-effective, noble-metal-free catalysts. In this thesis, the synthesis and optimization of Layered Double Hydroxide (LDH) catalysts were carried out by electrodeposition on different conductive supports (Ni foam and carbon paper). Several catalysts were synthesized by varying the nature of transition metals (Ni, Fe, Co, Mn) and their molar ratios, in order to evaluate the influence of metal composition and cation ratio on electrocatalytic properties. A preliminary screening, performed by linear sweep voltammetry (LSV), identified CoFe 2:1 as the most promising catalyst. Building on this result, different procedural modifications were introduced – including optimization of the electrodeposition cycles, reductive activation, calcination, double deposition, and impregnation with platinum nanoparticles – to further improve catalytic activity and operational stability in the hydrogen evolution reaction (HER). The catalysts were

then investigated through electrochemical techniques (chronopotentiometry, Tafel analysis) and morphological characterization (SEM, ECSA) and finally tested in a single-cell AEM flow electrolyzer to evaluate the overall cell performance. The results highlighted competitive activity and good long-term stability, confirming the effectiveness of the adopted approach in developing catalytic electrodes for AEM electrolyzers.

1. Introduzione

1.1. Idrogeno: contesto energetico e ambientale

L'effetto serra è un fenomeno che si verifica nell'atmosfera terrestre nel quale i gas presenti (detti gas serra) intrappolano il calore del sole. È un fenomeno naturale che ha permesso negli anni di mantenere un clima terrestre accettabile, ma il rapido aumento delle attività industriali e umane ha incrementato notevolmente le emissioni di gas serra influenzando il clima, causando cambiamenti nei modelli meteorologici, nei livelli del mare e in altri aspetti ambientali portando al riscaldamento globale e all'inquinamento ambientale [1][2].

Il consumo di combustibili fossili, costituito principalmente da petrolio, carbone e gas naturale, sono le principali cause della produzione di gas serra e negli ultimi anni la comunità scientifica sta cercando di far fronte a questa minaccia [3][4]. È necessario quindi ridurre l'uso di combustibili fossili per passare a fonti di energia rinnovabile più verde e sostenibile, usando risorse naturali abbondanti, nell'ottica di avere uno scenario energetico con zero emissioni di carbonio [1][4].

Questo contesto ha stimolato la ricerca di soluzioni energetiche pulite e l'idrogeno risulta una delle alternative più importanti. L'idrogeno è utilizzato in differenti settori, tra cui l'industria chimica per la produzione di ammoniaca e di metanolo, nell'industria di raffinazione del petrolio e come vettore energetico sia per la produzione di elettricità che come combustibile per motori termici (*Figura 1*) [5].

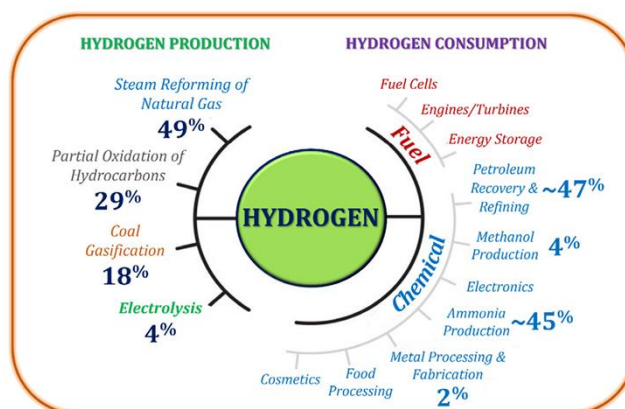


Figura 1 Produzione e consumo di idrogeno [6]

L'idrogeno può essere la soluzione per avere energia senza produzione diretta di inquinanti atmosferici e gas serra, ma la sua produzione (proveniente da fonti fossili) risulta l'ostacolo da superare per avere un processo a zero emissioni [3].

Nel panorama energetico odierno, l'idrogeno a basse emissioni di CO₂ continua a svolgere un ruolo marginale, con una produzione inferiore a 1 milione di tonnellate nel 2024 rispetto alle 100 milioni di tonnellate totali prodotte nello stesso anno [7]. Si stima di arrivare a un aumento di cinque volte dell'attuale produzione di idrogeno a basse emissioni entro il 2030, raggiungendo oltre 4 milioni di tonnellate all'anno [8].

1.2. Produzione di idrogeno

Ad oggi ci sono oltre 100 tecnologie di produzione di idrogeno, molte delle quali provengono dalla conversione a vapore di combustibili fossili e reforming dei gas naturali, ma per ridurre al minimo le emissioni di carbonio è necessario considerare processi alternativi [9]. Il reforming del metano produce il 95% dell'H₂ totale, ha bassi costi e alta efficienza di conversione ma produce elevate quantità di carbonio. L'elettrolisi dell'acqua risulta una delle tecnologie più promettenti per la produzione sostenibile di idrogeno a zero emissioni e con un prodotto di elevata purezza [1].

A seconda della fonte d'energia e del metodo di produzione utilizzati si può classificare l'idrogeno prodotto industrialmente come idrogeno grigio, idrogeno blu e idrogeno verde. L'idrogeno grigio è l'idrogeno prodotto utilizzando combustibili fossili come il gas naturale o il carbone. L'idrogeno grigio rappresenta circa il 95% dell'idrogeno prodotto oggi nel mondo anche se è considerato un processo ad alte emissioni. I due principali metodi di produzione sono il reforming del metano con vapore e la gassificazione del carbone. L'idrogeno blu è simile all'idrogeno grigio ma le emissioni di CO₂ sono immagazzinate nel terreno. L'idrogeno verde è l'idrogeno prodotto utilizzando elettricità da fonti energetiche pulite. L'idrogeno verde è considerato idrogeno a basse o zero emissioni e si ottiene tramite processo di elettrolisi nel quale l'acqua (H₂O) viene scissa in idrogeno (H₂) e ossigeno (O₂). Il metodo elettrochimico prevede l'utilizzo di elettricità per scindere l'acqua ed è un processo costoso, ma molto più ecologico rispetto alla produzione di idrogeno grigio (*Figura 2*) [10].

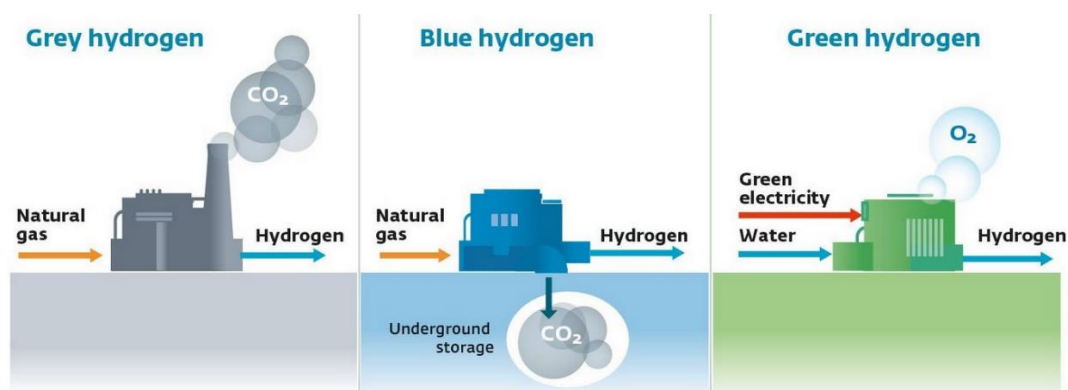


Figura 2 Classificazione dell'idrogeno in base al tipo di fonte di energia e al metodo di produzione [10]

Pertanto, l'idrogeno verde viene sempre più promosso per affrontare le problematiche legate al cambiamento climatico e rispondere alle sfide globali dell'azzeramento delle emissioni ed è previsto che la domanda globale di idrogeno verde e delle sue applicazioni aumenterà esponenzialmente nel prossimo decennio [6].

1.2.1. Produzione di idrogeno per via elettrochimica

L'elettrolisi dell'acqua (Water Electrolysis, WE) per produrre idrogeno verde è una delle tecnologie più promettenti per utilizzare energia rinnovabile a zero emissioni di carbonio quando l'acqua viene scissa in ossigeno O_2 e idrogeno H_2 utilizzando corrente proveniente da fonti rinnovabili [11][12]. La WE avviene all'interno di un elettrolizzatore, composto da due elettrodi (anodo e catodo) separati da un elettrolita (liquido o solido) che consente il trasporto di ioni. Applicando una differenza di potenziale tra i due elettrodi all'anodo avviene la reazione di ossidazione (Reazione di evoluzione dell'ossigeno, OER) dove si ha produzione di ossigeno e al catodo avviene la reazione di riduzione (Reazione di evoluzione dell'idrogeno, HER) dove si ha produzione di idrogeno [1].

Attualmente le principali tecnologie industriali per produrre idrogeno per via elettrochimica sono: elettrolisi alcalina (alkaline water electrolysis, AWE o AE), elettrolisi a membrana a scambio protonico (proton exchange membrane water electrolysis, PEMWE o PEM), elettrolisi a membrana a scambio anionico (anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE o AEM). In *Figura 3* è riportata l'evoluzione storica delle tre tecniche per l'elettrolisi dell'acqua. Con l'aumento della domanda di idrogeno da parte dell'industria chimica, l'elettrolisi alcalina dell'acqua (AWE) fu la prima a essere adottata su scala industriale intorno al 1950. Tuttavia, il suo utilizzo rimase limitato nel tempo, venendo rapidamente soppiantato dai processi derivati

dalla raffinazione del petrolio. La conseguente riduzione della domanda di mercato rallentò lo sviluppo dell'elettrolisi per diversi decenni.

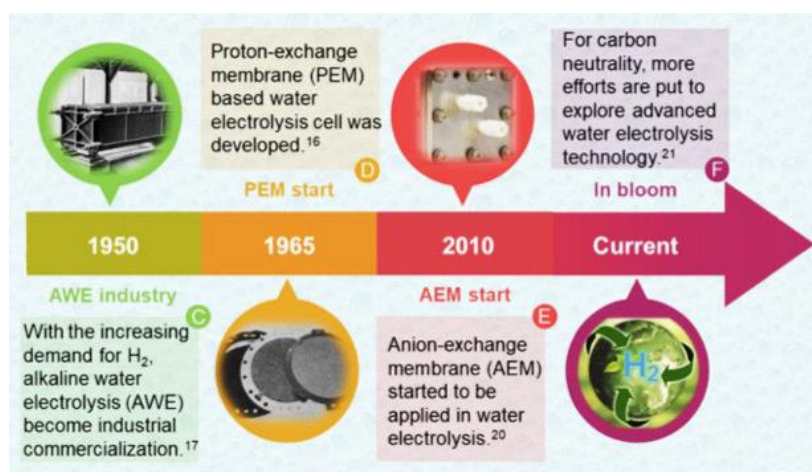
Nel 1965 prese il via una nuova fase con l'introduzione della tecnologia a membrana a scambio protonico (PEM), che trovò nuova spinta all'inizio del XXI secolo grazie alla crescente diffusione delle fonti rinnovabili. La PEM si affermò per la sua capacità di produrre idrogeno ad alta purezza e pressione in modo diretto, rappresentando un importante passo avanti nel settore.

A partire dal 2010, cominciò a svilupparsi l'elettrolisi basata su membrane a scambio anionico (AEM), aprendo la strada a una terza generazione di tecnologie. Oggi, le tecnologie AWE, PEM e AEM si trovano a competere e collaborare per avere zero emissioni e un futuro energetico sostenibile [11]. Tutte le tecnologie sopra descritte si basano sull'impiego di un elettrolita, necessario per garantire un'adeguata conduzione ionica all'interno della cella. L'acqua pura, infatti, presenta una conduttività elettrica estremamente bassa (circa $0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C) e per questo non un buon conduttore.

Per rendere efficiente il processo elettrochimico, vengono aggiunti elettroliti acidi o basici in base alla tecnologia impiegata:

- Nei sistemi PEM, operanti in ambiente acido, si impiegano elettroliti come acido solforico (H_2SO_4) o acido fosforico (H_3PO_4).
- Nei sistemi AWE e AEMWE, che operano in ambiente basico, si utilizzano comunemente soluzioni concentrate di idrossido di potassio (KOH) o idrossido di sodio (NaOH).

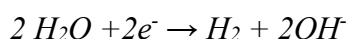
L'aggiunta di un elettrolita ad alta conducibilità consente di ridurre significativamente le perdite ohmiche nel sistema, migliorando l'efficienza energetica globale del processo elettrolitico e permettendo l'ottenimento di densità di corrente più elevate a parità di potenziale applicato [4].



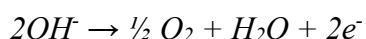
Elettrolisi alcalina (AE)

L'elettrolisi alcalina (AE) è una tecnologia matura che utilizza una membrana a diaframma poroso per separare l'anodo dal catodo. Funziona a basse temperature (30-80°C) e utilizza una soluzione alcalina di NaOH o KOH al 30-40% come elettrolita all'interno della cella e questo consente di utilizzare metalli non nobili come elettrodi. Spesso infatti vengono utilizzati elettrodi in acciaio inossidabile rivestiti di Nichel e diaframmi a base di amianto/ZrO₂ come separatore [13]. Il portatore di carica è lo ione idrossile (OH⁻) che tramite la membrana passa dal catodo all'anodo dove vengono consumati: Le reazioni che avvengono sono:

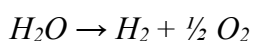
- Catodo



- Anodo



- Totale



Inizialmente sul lato del catodo due moli di acqua (H₂O) vengono ridotte per produrre una mole di idrogeno (H₂) e due moli di ioni ossidrilici (OH⁻). L'H₂ prodotto può essere eliminato dalla superficie catodica e i rimanenti ioni ossidrilici (OH⁻) vengono trasferiti, sotto l'influenza del circuito elettrico, attraverso il separatore poroso dal lato del catodo al lato dell'anodo. All'anodo, gli ioni ossidrilici (OH⁻) vengono scaricati per produrre mezza molecola di ossigeno (O₂) e una molecola di acqua (H₂O) [6].

È una tecnologia consolidata e matura ed è ampiamente utilizzata anche a livello industriale di grande scala ma presenta diversi svantaggi come bassa densità di corrente (<0.5 A*cm⁻²) dovuta alla purezza dei prodotti bassa causata dalla presenza di liquido alcalino e acqua e problematiche di corrosione dovute all'utilizzo di elettroliti corrosivi (KOH) [11].

Elettrolisi a membrana a scambio protonico (PEM)

La tecnologia PEM (proton exchange membrane) sfrutta una membrana a scambio protonico per separare l'acqua in idrogeno e ossigeno. La PEM, utilizzando un elettrolita solido, consente di produrre direttamente H_2 ad elevata purezza ad alta densità di corrente ($\sim 2 \text{ cm}^2$), una risposta rapida e il funzionamento con acqua pura [11][14]. La membrana a scambio protonico permette il passaggio dei protoni (ioni idrogeno) dal lato dell'anodo a quello del catodo, impedendo il passaggio di elettroni e ossigeno, formando così idrogeno gassoso che viene raccolto e purificato. La PEM avviene in condizioni acide e questo ambiente di reazione può accelerare la degradazione e la corrosione del catalizzatore: è necessario utilizzare catalizzatori a base di metalli del gruppo del platino (PMG) e questo comporta a costi elevati di catalizzatore e impianto [4][11]. La cinetica della PEM è più rapida rispetto all'AE, grazie all'elevata area attiva della superficie metallica degli elettrodi di platino e al pH inferiore dell'elettrolita. Inoltre, l'elettrolisi dell'acqua PEM è più sicura dell'AE grazie all'assenza di elettroliti alcalini [6]. Sebbene siano in commercio, l'utilizzo di questa tecnologia diventa problematica su grandi impianti a causa dei costi di catalizzatore, dell'impianto e della manutenzione [14].

1.2.2. Elettrolisi a membrana a scambio anionico (AEM)

L'AEM (anion exchange membrane), una tecnologia emergente, è la combinazione di AE e PEM poiché impiega una membrana solida a scambio anionico come separatore e lavora in ambiente alcalino. In linea generale permette di utilizzare catalizzatori a basso costo come l'AE e produrre idrogeno di qualità come la PEM [11]. Utilizzando catalizzatori PMG free e avendo costi dei componenti inferiori a quelli della PEM, i costi capitali nella tecnologia AEM sono ridotti notevolmente per la produzione di H_2 . Inoltre la membrana a scambio ionico è più conduttiva del diaframma utilizzato nell'AE pertanto l'AEM presenta un'elevata densità di corrente operativa avvicinandosi alla PEM [1].

Il principio di base e le reazioni delle semicelle dell'elettrolisi dell'acqua AEM sono mostrati in *Figura 4*. Generalmente i componenti delle celle dell'AEM comprendono:

- Due elettrodi: catodo e anodo
- Una membrana AEM che permette il passaggio degli ioni OH^- ma non degli elettroni
- GDL (gas diffusion layer) per facilitare la distribuzione uniforme del gas H_2 sulla superficie dell'elettrodo e PTL (porous transport layer) per facilitare il trasporto dell'ossigeno generato verso l'esterno

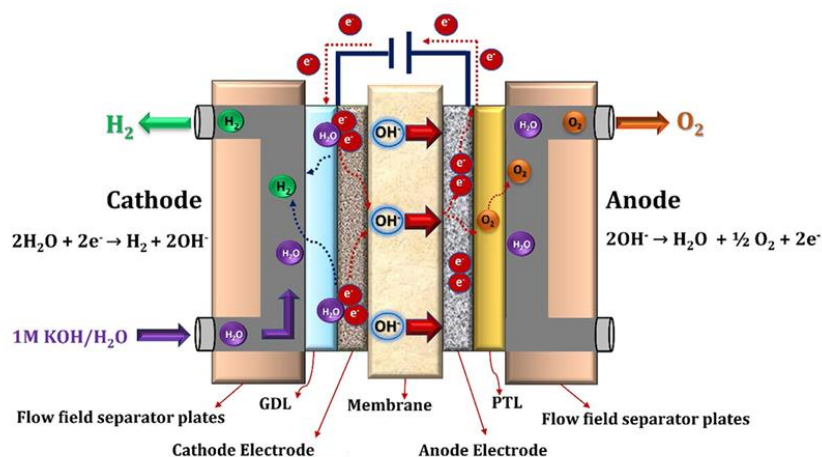
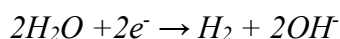


Figura 4 Funzionamento AEM [6]

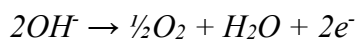
In questo sistema è presente un potenziostato per controllare e misurare le prestazioni delle celle elettrochimiche. Il potenziostato consente di applicare un potenziale controllato tra gli elettrodi e di misurare la corrente generata, fornendo informazioni cruciali sulla cinetica delle reazioni elettrochimiche. Nel caso di una cella AEM, il potenziostato è collegato ai due elettrodi: il catodo (elettrodo di lavoro) e l'anodo (controelettrodo).

Al catodo avviene la riduzione dell'acqua (HER), dove l'acqua all'interno della soluzione di KOH riceve elettroni dall'esterno, generando idrogeno gassoso (H_2) e ioni OH^- che vanno verso l'anodo. All'anodo avviene l'ossidazione degli ioni OH^- (OER), che cedono elettroni formando ossigeno gassoso e acqua che può essere ricircolata. La membrana anionica permette il passaggio degli ioni OH^- dal catodo all'anodo, mentre non permette il passaggio di altre specie. Le reazioni che avvengono sono:

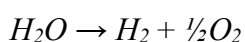
- Catodo



- Anodo



- Totale



L'AEM presenta molti vantaggi rispetto alle tecnologie precedenti ma poiché nata nell'ultimo decennio, sono necessari ulteriori studi e sviluppi per ottimizzare i componenti e valutare le prestazioni per renderla competitiva a livello commerciale [11].

Nella *Tabella 1* sono riportati i vantaggi e gli svantaggi delle 3 tecnologie: AWE, PEMWE, AEMWE.

Tabella 1 Vantaggi e svantaggi delle tecnologie di water electrolysis

Electrolysis technology	Advantages	Disadvantages
Alkaline water electrolysis	• Well established Technology • Commercialized for industrial applications • Noble metal-free electrocatalysts • Relatively low cost • Long-term stability	• Limited current densities • Crossover of the gasses • High concentrated (5M KOH) liquid electrolyte
AEM water electrolysis	• Noble metal-free electrocatalysts • Low concentrated (1M KOH) liquid electrolyte.	• Limited stability • Under development
PEM water electrolysis	• Commercialized technology • Operates higher current densities • High purity of the gases • Compact system design • Quick response	• Cost of the cell components • Noble metal electrocatalysts • Acidic electrolyte

Un aspetto fondamentale per il corretto funzionamento delle celle AEM è la scelta dei catalizzatori elettrochimici, i quali devono garantire alta attività catalitica, stabilità in ambiente alcalino e basso costo, pur non contenendo metalli nobili.

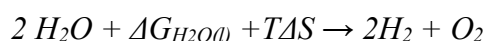
Negli ultimi anni, lo sviluppo di materiali elettrodici basati su metalli non nobili per l'elettrocatalisi della scissione dell'acqua ha suscitato grande interesse. In questo contesto, sono stati studiati diversi composti come i carburi di metalli di transizione [15], così come ossidi, fosfuri e solfuri [16][17][18], per le loro potenziali prestazioni nelle reazioni di evoluzione dell'ossigeno (OER) e dell'idrogeno (HER). Inoltre, anche il nichel e le sue leghe hanno attirato notevole attenzione rivelandosi materiali promettenti per entrambe le reazioni in particolare l'utilizzo di NiFe nell'OER [19][20][21].

In questo contesto, sono recentemente emersi i Layered Double Hydroxides (LDH) come catalizzatori promettenti per sistemi AEM, sia per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) che per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER). Gli LDH, grazie alla loro struttura stratificata (lamellare), alla facilità di sintesi, alla buona stabilità in ambiente basico e alla presenza di centri catalitici multimetallici attivi, offrono un'elevata superficie specifica, un'efficiente esposizione dei siti attivi e buone proprietà di trasporto ionico, rendendoli particolarmente adatti per l'elettrolisi in ambiente alcalino.

Numerosi studi hanno dimostrato che LDH a base di Ni, Co, Fe, Mo o loro combinazioni (es. NiFe-LDH, NiCo-LDH, NiMoFe-LDH) sono in grado di promuovere efficacemente sia la OER che la HER, con prestazioni comparabili o superiori a quelle dei catalizzatori convenzionali non nobili [22][23][24][25][26].

1.2.3. Reazione di scissione dell'acqua

La reazione di base dell'elettrolisi dell'acqua a bassa temperatura è la seguente:



L'entalpia di reazione è $\Delta H = \Delta G_{H_2O(l)} + T\Delta S = 237.2 \text{ kJ mol}^{-1} + 48.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. I valori indicati sono validi nel caso di una cella perfetta che funziona in modo termodinamicamente reversibile in condizioni standard di $T=25^\circ\text{C}$ e $P=1\text{atm}$. In queste condizioni standard la reazione complessiva di scissione richiede un potenziale termodinamico teorico (potenziale minimo richiesto per l'elettrolisi) pari a 1.23 V a $\text{pH} = 0$ che rappresenta il potenziale minimo necessario per innescare il processo di elettrolisi [6][27]. Tale valore è determinato dalla differenza tra i potenziali redox delle due semireazioni coinvolte: la semireazione anodica di ossidazione dell'acqua a ossigeno (OER) ha un potenziale standard di 1.23 V, mentre la semireazione catodica di riduzione dei protoni a idrogeno molecolare (HER) presenta un potenziale standard di 0 V.

Il potenziale termodinamico varia linearmente con il pH secondo l'equazione di Nernst:

$$E_{cella} = 1.23V - 0.059 * pH$$

Da tale relazione si evince che, all'aumentare del pH, il potenziale richiesto per la scissione dell'acqua diminuisce. Al contrario, a valori di pH più acidi (pH prossimi a 0), il potenziale necessario per l'elettrolisi si avvicina al valore massimo di 1.23 V, in accordo con le condizioni standard [28].

Sebbene la scissione dell'acqua sia un metodo semplice e diretto per la produzione di idrogeno, l'elevato consumo energetico dovuto alla sovratensione (overpotential, μ) rappresenta una problematica da superare. L'overpotential è la differenza tra il potenziale teorico e quello operativo necessario per far avvenire la reazione e rappresenta una perdita di energia importante, per questo motivo è necessario avere un valore basso.

$$\text{Overpotential catodo} \quad \mu_{HER} = E_{HER} - E_{eq,HER}$$

$$\text{Overpotential anodo} \quad \mu_{OER} = E_{OER} - E_{eq,OER}$$

La sovratensione osservata durante il processo di elettrolisi dell'acqua può essere attribuita a diversi fattori che ostacolano l'efficienza del sistema. In primo luogo, vi sono le resistenze

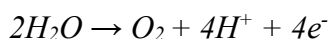
ohmiche, dovute alla resistenza di contatto tra i componenti del sistema elettrochimico, alla resistenza dell'elettrolita e alla distanza tra gli elettrodi, che influenzano direttamente la caduta di potenziale nel circuito.

In secondo luogo, si devono considerare le sovratensioni di attivazione, legate alla cinetica delle reazioni elettrochimiche che avvengono sia al catodo che all'anodo. Queste sovratensioni riflettono l'energia necessaria per superare le barriere energetiche associate all'assorbimento, alla scissione e al trasferimento di elettroni e protoni durante le reazioni dell'evoluzione dell'idrogeno (HER) e dell'ossigeno (OER). A queste si possono aggiungere anche le sovratensioni da concentrazione, che derivano da limiti nel trasporto di massa dei reagenti o dei prodotti vicino alla superficie elettrodica [28].

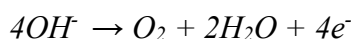
Per questi motivi, il potenziale elettrico richiesto per avviare e sostenere la scissione dell'acqua in condizioni reali deve necessariamente essere superiore al valore termodinamico teorico di 1.23 V. Questo eccesso di potenziale è necessario per compensare le perdite energetiche complessive del sistema e ottenere una velocità di reazione significativa. L'OER (Oxygen Evolution Reaction) è la semireazione anodica che avviene durante l'elettrolisi dell'acqua e porta alla produzione di ossigeno molecolare (O_2). Si tratta di un processo elettrochimico complesso che coinvolge il trasferimento complessivo di quattro elettroni e la formazione di molteplici intermedi superficiali, risultando in una cinetica lenta e in una significativa sovratensione anodica.

La reazione complessiva che avviene al catodo dipende dal pH:

→ In ambiente acido



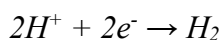
→ In ambiente basico



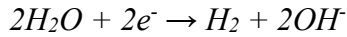
1.2.4. Reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER)

L'HER (Hydrogen Evolution Reaction) è la semireazione catodica che avviene durante l'elettrolisi dell'acqua e porta alla produzione di idrogeno (H_2). La reazione complessiva che avviene al catodo dipende dal pH:

→ In ambiente acido



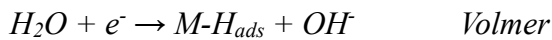
→ In ambiente basico



L'HER è un meccanismo che prevede il trasferimento di 2 elettroni e procede attraverso l'adsorbimento e il desorbimento di numerosi intermedi di reazione [4]. Il percorso prevede solitamente 2 stadi: la reazione di Volmer seguita dalla reazione di Heyrovsky o di Tafel (*Figura 5*) [29].

Reazione di Volmer (adsorbimento)

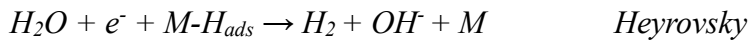
Nel primo passaggio si ha la formazione di un intermedio di idrogeno adsorbito (H_{ads}) nel sito metallico (M)



Reazione di Heyrovsky o Reazione di Tafel (desorbimento)

In base a quanto idrogeno è stato adsorbito sulla superficie metallica la reazione procede tramite Heyrovsky o Tafel

Se è stato adsorbito poco idrogeno avviene la reazione di Heyrovsky nella quale l'atomo di idrogeno reagisce con un protone o una molecola d'acqua e un elettrone per creare idrogeno molecolare e liberare un sito attivo



Se è stato assorbito molto idrogeno avviene la reazione di Tafel nella quale 2 idrogeno adsorbiti reagiscono tra loro per formare idrogeno molecolare e 2 siti attivi liberi

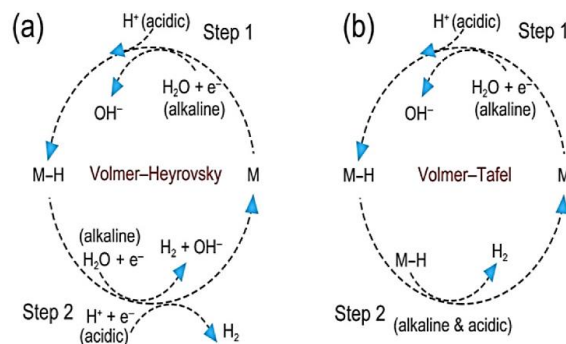
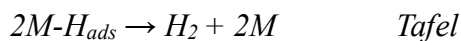


Figura 5 I meccanismi con i quali può procedere l'HER: a) Volmer-Heyrovsky b) Volmer-Tafel [4]

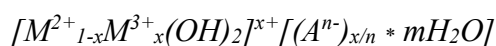
1.3. Elettrocatalizzatori per HER

Gli elettrocatalizzatori possono ridurre considerevolmente la sovratensione complessiva di un elettrolizzatore AEM, rendendo la scissione dell'acqua più efficace e meno energeticamente dispendiosa. Per raggiungere una produzione di idrogeno efficiente e sostenibile, la progettazione e lo sviluppo di elettrocatalizzatori robusti, stabili ed efficaci per i sistemi di elettrolisi dell'acqua sono fondamentali [4]. I metalli nobili (Pt, Pd, Ru), sebbene particolarmente efficienti, sono costosi e con disponibilità limitata ed è quindi ragionevole spostarsi verso materiali alternativi. Negli anni sono stati sviluppati catalizzatori a base di metalli di transizione come Ni, Mn, Fe, Co e Ru, che sono emersi come opzioni interessanti in particolar modo per la loro abbondanza anche se mostrano una cinetica nettamente più lenta rispetto all'utilizzo di metalli nobili [4][12][30].

L'efficienza dell'HER dipende fortemente dalla tipologia e dalla natura del catalizzatore. Nel caso dell'elettrolisi PEM, il catodo richiede solitamente l'uso di metalli preziosi e rari come i PGM e l'utilizzo su larga scala del PEM diventa limitata e costosa. Al contrario, nell'elettrolisi AEM, è possibile utilizzare una grande varietà di catalizzatori a base di metalli di transizione come Ni, Co, Mn e Fe [31]. Particolare attenzione è stata riposta agli idrossidi misti a doppio strato (Layered Double Hydroxides, LDH) per le notevoli prestazioni nell'elettrolisi AEM [25]. Rispetto ai catalizzatori a base di Ru, Ir e Pt, rinomati per le loro eccellenti proprietà catalitiche, gli elettrocatalizzatori LDH presentano evidenti vantaggi, come un buon rapporto costo-efficacia, facilità di preparazione, resistenza alle condizioni alcaline ed eccellenti prestazioni elettrocatalitiche. Pertanto, considerate le caratteristiche dell'LDH menzionate in precedenza, l'applicazione dell'LDH come catalizzatore per elettrolisi alcalina dell'acqua rappresenta un'area di ricerca promettente [31].

1.3.1. Idrossidi misti a doppio strato (LDH)

I Layered Double Hydroxides (LDH) sono composti inorganici bidimensionali e la loro struttura, simile a quella della brucite ($Mg(OH)_2$), è costituita da cationi bivalenti M^{2+} coordinati ottaedricamente a sei gruppi ossidrilici OH e parte degli ioni bivalenti è sostituita da cationi trivalenti M^{3+} . Tale sostituzione porta a una carica totale positiva che viene compensata, per mantenere l'elettroneutralità, da anioni interlamellari A^{n-} :



dove M^{2+} e M^{3+} sono i cationi bivalenti e trivalenti coordinati tetraedricamente o ottraedricamente per formare strati bidimensionali, A gli anioni intercalati nell'interstrato per mantenere l'elettroneutralità del materiale, n indica la carica degli anioni, m le molecole d'acqua e infine x rappresenta il rapporto molare tra i cationi trivalenti e i cationi metallici totali (solitamente compreso nel range $0.2 < x < 0.33$) (Figura 6) [32].

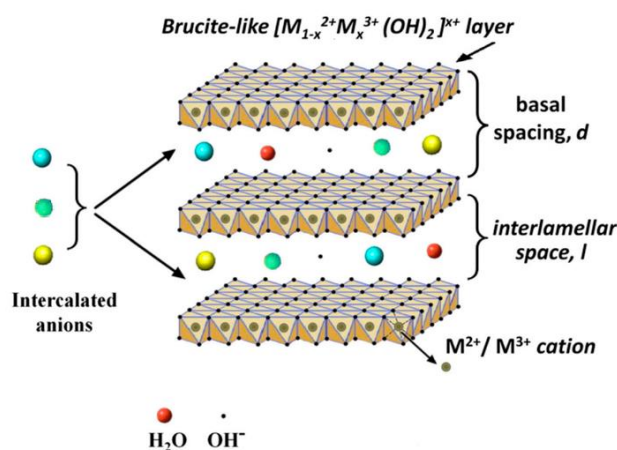


Figura 6 Struttura generale di un LDH [32]

Le caratteristiche dell'LDH, come porosità e cristallinità, variano a seconda del tipo di cationi utilizzati M^{2+} (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) e M^{3+} (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) e differenti anioni A^n (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-}) [24]. Nel caso di LDH a base di Ni, ad esempio, è stato ampiamente dimostrato che durante l'OER il nichel non agisce unicamente nello stato Ni^{2+} , ma va incontro a ossidazione formando fasi transitorie di β -NiOOH, considerate le vere specie catalitiche responsabili dell'attività. In maniera analoga, nei sistemi multimetallici, l'introduzione di Fe^{3+} nei NiFe-LDH incrementa l'attività catalitica favorendo la formazione di siti ossidrilici ad alta valenza e migliorando la conducibilità elettronica [33]. Anche il Co^{2+} può contribuire in modo significativo alla reattività, promuovendo la formazione di CoOOH come specie attiva durante HER o OER. Pertanto, l'elevata efficienza degli LDH non deriva soltanto dalle loro proprietà strutturali, ma soprattutto dalla capacità di generare ossiidrossidi molto attivi.

Nell'HER l'attività catalitica degli LDH è strettamente correlata alle loro proprietà intrinseche: elevata conduttività elettronica, ampia area superficiale e abbondanza di siti attivi accessibili. Grazie alla loro struttura lamellare, gli LDH presentano un'elevata area superficiale, che favorisce sia l'esposizione di un numero maggiore di siti catalitici sia una più efficiente diffusione dei reagenti e dei prodotti. Inoltre, la buona conduttività elettronica facilita il trasferimento di carica durante la reazione, migliorando la cinetica dell'HER. Un ulteriore

aspetto di rilievo è la natura redox-attiva di questi materiali: l'inserimento di metalli elettroattivi negli strati conferisce infatti agli LDH la capacità di partecipare a processi redox, ampliando così il loro impiego non solo nell'HER ma anche in altre reazioni elettrocatalitiche. L'ottimizzazione delle prestazioni catalitiche dell'HER passa dall'ottimizzazione della composizione e della struttura dell'LDH [31][32].

Numerosi studi hanno esplorato diverse composizioni di LDH per ottimizzare le prestazioni nell'HER. In letteratura, i sistemi più studiati comprendono LDH a base di Ni, Co e Fe, grazie alla loro favorevole conduttività, abbondanza di siti attivi e stabilità in ambiente elettrochimico [22][25].

1.3.2. Tecniche per la sintesi di LDH

Esistono numerose tecniche per la sintesi di LDH e ognuna permette di avere un prodotto con caratteristiche specifiche in base al tipo di utilizzo [34]. La co-precipitazione, l'approccio idrotermale e il sol-gel sono le più diffuse. La co-precipitazione è un metodo semplice utilizzato per la produzione di LDH, in cui due o più sali metallici (solitamente con controione nitrato o cloruro) vengono precipitati in condizioni controllate di pH e temperatura. Il metodo idrotermale è utilizzato solitamente quando i cationi non possono essere coprecipitati e sfrutta temperature e pressioni alte in autoclave producendo LDH con alto grado di purezza cristallina ma con tempi di sintesi relativamente lunghi. Il sol gel infine consente di ottenere LDH tramite formazione di un gel metallico che poi è essiccato termicamente. La co-precipitazione è il metodo più semplice e largamente utilizzata ma negli ultimi anni l'attenzione si è spostata sull'elettrodeposizione di LDH direttamente sull'elettrodo in un singolo passaggio. L'elettrodeposizione one-step è una tecnica elettrochimica utilizzata per sintetizzare LDH sulla superficie dell'elettrodo in tempi molto brevi, che permette di ottenere una copertura catalitica completa ed uniforme. Inoltre, è una tecnica molto flessibile, poiché può essere eseguita su differenti supporti, come platino, glassy carbon, oro, nichel e carbon paper [23]. I bassi costi di produzione, la possibilità di applicare la sintesi su larga scala e il controllo sulla composizione e sulla morfologia dell'LDH ottenuto hanno favorito lo sviluppo e l'ottimizzazione della tecnica di elettrodeposizione [35].

L'elettrosintesi di LDH viene svolta all'interno di una cella a tre elettrodi: controelettrodo in Pt, elettrodo di riferimento ed elettrodo di lavoro nel quale è presente il supporto scelto per la deposizione. Un potenziale catodico (potenziale negativo) viene applicato all'elettrodo di lavoro mentre è immerso in una soluzione contenente i sali dei metalli bivalenti e trivalenti.

L'elettrosintesi di LDH può essere realizzata tramite due approcci: potenziostatico e potenziodinamico; la distinzione tra i due risiede nella scelta del controllo del potenziale applicato all'elettrodo di lavoro durante il processo di deposizione. L'elettrodeposizione potenziostatica consiste nell'applicazione di un potenziale costante per un determinato intervallo di tempo. Il potenziale impostato decide se una reazione avviene o meno e questo permette di controllare la termodinamica del sistema. La principale limitazione dell'elettrodeposizione potenziostatica è il limitato controllo sul rapporto tra i metalli depositati, poiché gli ioni metallici possiedono potenziali di riduzione differenti e, a potenziale fisso, possono ridursi a velocità diverse, determinando una composizione del film finale diversa da quella desiderata. Nell'elettrodeposizione potenziodinamica, il potenziale applicato all'elettrodo di lavoro varia nel tempo secondo un profilo predefinito, generalmente ciclico, compreso tra due valori limite. Questo metodo permette di alternare fasi di nucleazioni e di crescita, a differenza della potenziostatica, e questo permette di avere una distribuzione controllata dei siti attivi. Inoltre, la variazione ciclica del potenziale contribuisce a rinnovare la concentrazione ionica vicino alla superficie dell'elettrodo: infatti il potenziale anodico è fissato lontano dal potenziale di inizio deposizione in modo da ripristinare la concentrazione di cationi vicino alla superficie dell'elettrodo [36].

1.4. Scopo del lavoro di tesi

Lo scopo di questa tesi è la sintesi e l'ottimizzazione di catalizzatori per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) per la loro applicazione in elettrolizzatori a membrana a scambio anionico (AEM). L'obiettivo è sviluppare un catalizzatore a basso costo, efficiente, stabile e capace di migliorare le prestazioni elettrochimiche dell'HER. A tale riguardo, verranno utilizzati due differenti supporti (schiume di nichel e carbon paper) nei quali verranno depositati elettrochimicamente differenti materiali catalitici al fine di valutarne le prestazioni e la loro stabilità operativa. Successivamente, con i catalizzatori più performanti sono stati effettuati analisi più mirate per vedere attività, stabilità e l'interazione con la membrana a scambio anionico utilizzata. Infine, per valutare le prestazioni in cella, verranno effettuati dei test in cella in flusso in cui sarà possibile monitorare in continuo le prestazioni e la stabilità a lungo termine del sistema.

2. Materiali e metodi

2.1. Setup di cella e reagenti

Per effettuare le analisi preliminari sui diversi catalizzatori prodotti è stata utilizzata una cella con configurazione a tre elettrodi: controelettrodo di platino, elettrodo di riferimento a calomelano saturo ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) o ossido di mercurio (Hg/HgO), a seconda dell'acidità dell'elettrolita usato, e come elettrodo di lavoro un supporto conduttivo. I supporti utilizzati in questo studio sono stati Carbon Paper e schiume di nichel. La cella utilizzata è in vetro e con un volume utile di 50 mL. In *Figura 7 a*) è riportata una rappresentazione schematica della cella a tre elettrodi, in *Figura 7 b*) la cella reale utilizzata nelle analisi.

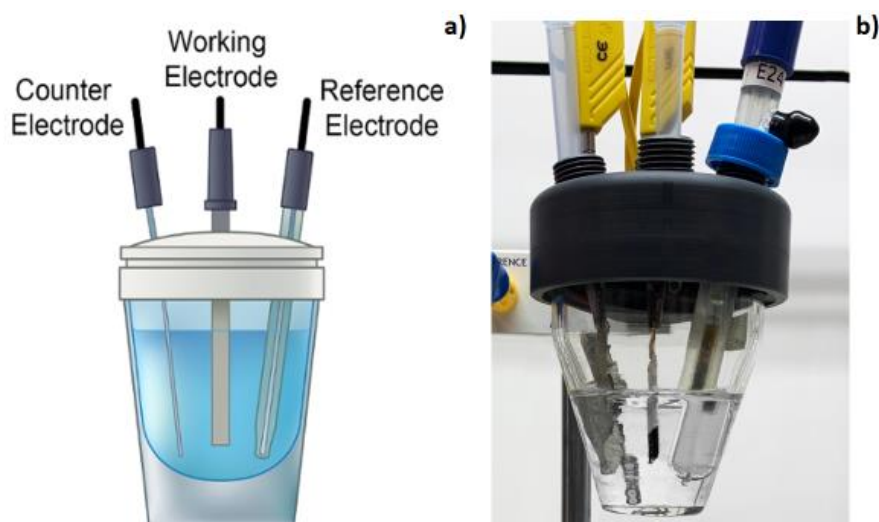


Figura 7 a) Rappresentazione schematica di una cella a tre elettrodi b) cella reale utilizzata nelle analisi

Oltre alla cella in configurazione a tre elettrodi, è stata impiegata anche una cella elettrochimica in flusso (X-Cell, Redox-Flow), progettata per applicazioni di elettrolisi. La cella è costituita da due compartimenti separati da una membrana a scambio ionico, nei quali sono posizionati i catalizzatori per la reazione catodica (HER) e anodica (OER) (*Figura 8*). Le caratteristiche costruttive e le modalità di utilizzo della cella saranno descritte in dettaglio nel *Capitolo 2.6*.

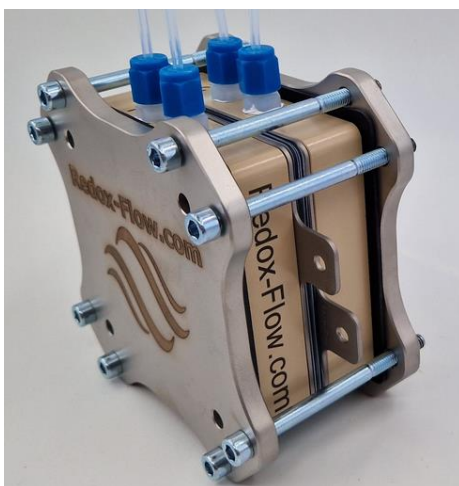


Figura 8 Cella in flusso X-cell Redox Flow [37]

Le celle sono state collegate ad un potenziostato, che permette di applicare potenziali variabili agli elettrodi a loro connessi, e allo stesso tempo misurare la corrente generata come risposta all'applicazione di potenziale (o viceversa). Per effettuare le varie analisi è stato utilizzato un potenziostato M204 MULTI AUTOLAB MAC90988, tramite il quale è stato possibile controllare potenziale e/o corrente e acquisire i dati per tutte le tecniche elettrochimiche utilizzate.

I reagenti utilizzati sono stati (Tabella 2):

Tabella 2 Reagenti utilizzati per la produzione e test di elettrocatalizzatori per HER.

Formula	Fornitore	Purezza (%)
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	99.9
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	>98
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	>98
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Sigma-Aldrich	>98
KOH	Sigma-Aldrich	>85
HCl	Sigma-Aldrich	37
EtOH	Sigma-Aldrich	>99.8

2.2. Tecniche di caratterizzazione elettrochimica

Le tecniche utilizzate per sintesi e caratterizzazione dei sistemi catalitici sono state: voltammetria ciclica (CV), voltammetria a scansione lineare (LSV), cronopotenziometria (CP).

2.2.1 Voltammetria ciclica (CV)

La voltammetria ciclica (o ciclovoltammetria) è una tecnica elettrochimica nella quale si misura una corrente applicando un potenziale a un elettrodo stazionario immerso in una soluzione non agitata.

All'elettrodo di lavoro viene imposto una variazione di potenziale e viene registrata la variazione di corrente. Il potenziale applicato viene definito 'ciclico' perché parte da un valore iniziale, arriva a un potenziale superiore o inferiore, per tornare successivamente al potenziale di partenza. È una tecnica definita a scansione di potenziale triangolare, come si evince dal profilo di eccitazione di una analisi CV mostrato in *Figura 9*.

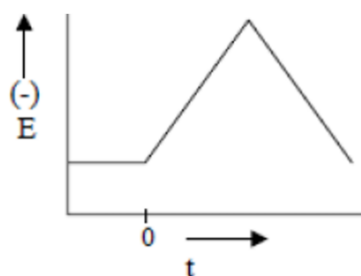


Figura 9 Scansione di potenziale triangolare per una CV

Il risultato della CV è un ciclovoltammogramma che riporta la corrente contro il potenziale applicato. Il voltammogramma fornisce informazioni relative al comportamento elettrochimico del sistema come correnti di picco, potenziali di picco e forme del picco (*Figura 10*). La sezione in rosso del grafico rappresenta la sezione anodica dove avviene l'ossidazione delle specie presenti con il corrispettivo picco anodico i_{pa} e potenziale anodico E_{pa} . La parte in blu rappresenta la sezione catodica nella quale avviene la riduzione delle specie presenti con i_{pc} e E_{pc} . Nel caso di reazione reversibile, all'inversione del potenziale applicato il prodotto formato nella prima parte della scansione si riossidera (o ridurrà) producendo una corrente di opposta polarità e si verifica $i_{pa}/i_{pc} = 1$ e $E_{pa} - E_{pc} = 0.52/n$ con n il numero di elettroni scambiati nell'ossidazione o nella riduzione.

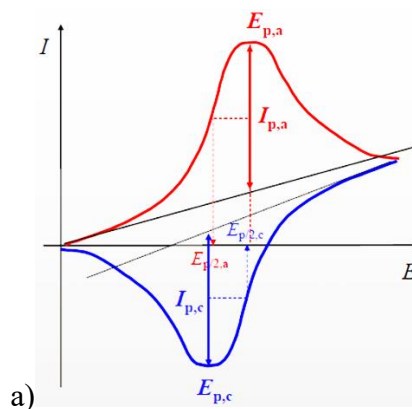


Figura 10 Ciclovoltammogramma per una analisi reversibile

Il potenziale varia linearmente con una velocità detta velocità di scansione (scan rate) misurata in V/s o mV/s. Il potenziale viene misurato tra l'elettrodo di riferimento, a potenziale costante, e l'elettrodo di lavoro, mentre la corrente viene misurata tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo.

La CV si basa sull'equazione di Nernst che mette in relazione potenziale di riduzione e le concentrazioni delle specie redox coinvolte in condizioni non standard [38]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]^m}{[Red]^n}$$

dove:

E = potenziale di riduzione

E^0 = potenziale di riduzione standard

R = costante dei gas

T = temperatura assoluta (K)

n = numero di elettroni scambiati

F = costante di Faraday

Red/Ox = specie ridotte e ossidate

Nel corso di una ciclovoltammetria, la corrente totale misurata all'elettrodo di lavoro è la somma di due contributi principali: la corrente faradica e la corrente capacitiva. La corrente faradica è quella associata a processi di ossidoriduzione che coinvolgono il trasferimento di elettroni tra elettrodo e specie redox presenti in soluzione. Essa fornisce informazioni dirette sulla cinetica e sulla termodinamica delle reazioni elettrochimiche. La corrente capacitiva, invece, è legata alla carica e scarica del doppio strato elettrico che si forma all'interfaccia elettrodo/elettrolita quando si applica una variazione di potenziale. Questo contributo non

implica reazioni chimiche ma rappresenta un fenomeno puramente fisico, proporzionale alla velocità di scansione del potenziale.

La ciclovoltammetria può essere utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa di specie chimiche in soluzione, può fornire informazioni sul comportamento elettrochimico della superficie dell'elettrodo di lavoro e può aiutare a valutare stabilità e reattività delle specie elettroattive [39].

2.2.1.1 Determinazione della superficie elettrochimicamente attiva (ECSA)

Dalla ciclovoltammetria è possibile stimare la superficie elettrochimicamente attiva (ECSA; Electrochemical Surface Area) del catalizzatore. Tale parametro è correlato alla capacità del materiale di avere siti attivi disponibili per la reazione elettrocatalitica. L'ECSA viene calcolata a partire dalla corrente capacitiva, ottenuta registrando cicli voltammetrici in una regione di potenziale priva di processi faradici a diverse velocità di scansione. Vengono effettuate scansioni in una finestra di potenziale di 0.2 V centrata intorno all'OCP (potenziale a circuito aperto dove c'è solo corrente capacitiva) a velocità di 5, 10, 25, 50, 100, 300 e 400 mV/s, per 4 cicli (sufficienti per avere un segnale sovrapponibile). La corrente capacitiva è direttamente proporzionale alla velocità di scansione secondo la reazione [24]:

$$i_c = C_{dl} * v$$

con:

i_c = corrente capacitiva

C_{dl} = capacità del doppio strato elettrico o capacitanza

v = velocità di scansione

Da questo risultato ottengo la capacità del doppio strato elettrico che è proporzionale all'ECSA attraverso la relazione [24]:

$$ECSA = C_{dl} / C_s$$

Dove C_s è la capacità specifica di riferimento del materiale ($\mu F \cdot cm^{-2}$). In letteratura il valore di capacità specifica di riferimento per catalizzatori in 1M di KOH è $40 \mu F \cdot cm^{-2}$ [25][40]. Questo metodo permette di confrontare l'attività elettrocatalitica di diversi campioni normalizzandoli per la superficie effettivamente attiva e non solo per la superficie dell'elettrodo.

Strettamente connesso all'ECSA è il Roughness factor (RF), o fattore di rugosità, che viene calcolato dividendo l'ECSA stimata per l'area geometrica dell'elettrodo.

2.2.2 Voltammetria a scansione lineare di potenziale (LSV)

La voltammetria a scansione lineare di potenziale (LSV), così come la ciclovoltammetria (CV), fa parte delle tecniche voltammetriche nelle quali si fa variare il potenziale nel tempo e viene misurata la corrente in uscita. Si effettua una scansione nel tempo imponendo all'elettrodo valori di potenziali crescenti o decrescenti, ottenendo così informazioni utili per analisi quantitative e qualitative. La LSV è una tecnica a scansione di potenziale che differisce dalla CV per il potenziale applicato. Mentre nella CV si ha un andamento di potenziale definito “scansione di potenziale triangolare”, nell'LSV il potenziale ha un valore lineare e non torna al potenziale di partenza applicato (*Figura 11*). La pendenza della retta è correlata allo scan rate (velocità di scansione) utilizzato nell'analisi: scan rate alto-pendenza alta, scan rate basso-pendenza bassa [38].

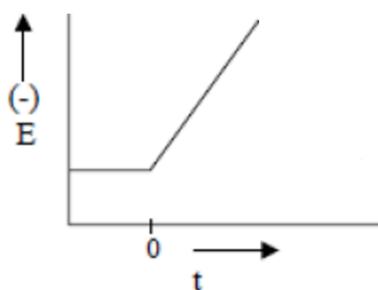


Figura 11 Scansione di potenziale LSV

2.2.2.1 Tafel Plot

Dall'analisi LSV è possibile ricavare la curva di Tafel, utile per valutare la cinetica della reazione HER. La reazione di Tafel esprime il legame tra la densità di corrente (j) e la sovratensione (η , overpotential) secondo l'equazione [41]:

$$\eta = a + b * \log(j)$$

η = overpotential (V)

a = intercetta che dipende dalle condizioni sperimentali

b = pendenza di Tafel (mV)

j = densità di corrente ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)

La pendenza di Tafel (b) fornisce informazioni dirette sul meccanismo di reazione e sulla velocità del trasferimento di carica. In particolare, valori più bassi di b indicano una cinetica più favorevole e quindi un catalizzatore più efficiente. Per la HER in ambiente alcalino, la pendenza di Tafel permette di discriminare quale sia lo step cineticamente limitante (Volmer,

Heyrovsky o Tafel). Per ottenere la curva di Tafel, la densità di corrente viene estratta dai dati di LSV e riportata in funzione del logaritmo della corrente. Dall'interpolazione lineare della regione cineticamente controllata si ricava la pendenza b , parametro fondamentale per confrontare l'attività elettrocatalitica di diversi materiali.

2.2.2.2 Onset potential

Un parametro di rilievo che può essere ricavato dalle curve LSV è l'onset potential. Esso rappresenta il potenziale a cui il processo elettrochimico inizia a manifestarsi in maniera misurabile, ossia il valore minimo necessario per superare la barriera energetica e avviare la reazione. Operativamente, l'onset potential viene determinato dal voltammogramma come il punto di intersezione tra due rette tangenti: la prima descrive la regione in cui non si osserva ancora alcuna variazione di corrente significativa, mentre la seconda segue l'andamento della curva nella zona in cui la reazione elettrochimica è attiva (*Figura 12*). Questo parametro risulta particolarmente utile per il confronto delle prestazioni elettrocatalitiche, in quanto un onset potential più basso indica una maggiore facilità di avvio della reazione.

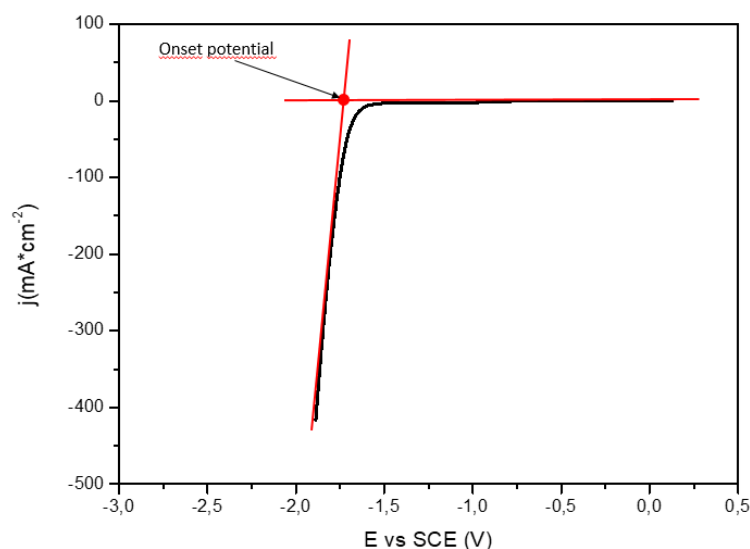


Figura 12 LSV catalizzatore NiMnFe 1:2:1 su supporto carbon paper. L'intersezione delle due rette rappresenta l'onset potential

In letteratura spesso il potenziale di riferimento adottato è quello dell'elettrodo a calomelano saturo (SCE). Tuttavia, per discutere le prestazioni dei catalizzatori è necessario fare riferimento al potenziale termodinamico della reazione di evoluzione di idrogeno (HER), che per convenzione corrisponde a $E_{\text{RHE}} = 0$ V. La conversione tra i potenziali misurati vs SCE e quelli riferiti a RHE è stata effettuata mediante la relazione:

$$E_{RHE} = E_{SCE} + E_{SCEvsRHE}^{\circ} + 0.0592 \cdot pH$$

con $E_{SCEvsRHE}^{\circ} = 0.244V$ ed è la differenza di potenziale tra l'elettrodo SCE e RHE.

In condizioni fortemente basiche ($pH \approx 14$), ciò corrisponde a uno scarto di circa 1.07 V tra la scala SCE e RHE. Ne consegue che il potenziale termodinamico di HER (0 V vs RHE) si colloca attorno a -1.0 V vs SCE. Pertanto, un buon catalizzatore per la reazione di evoluzione di idrogeno dovrebbe presentare un onset potential il più vicino possibile a -1.0 V vs SCE, indicando una ridotta sovratensione richiesta per avviare la reazione.

2.2.3 Cronopotenziometria (CP)

La cronopotenziometria è una tecnica elettrochimica che studia la variazione del potenziale di un elettrodo nel tempo, in seguito all'applicazione di una corrente controllata e costante. Mentre la corrente rimane costante durante l'analisi, il potenziale varia nel tempo a causa delle reazioni che avvengono all'elettrodo. La soluzione durante una CP non deve essere sottoposta ad agitazione [41].

La cronopotenziometria permette di osservare come varia il sistema quando viene mantenuta costante la corrente, ovvero si osserva la risposta del potenziale nel tempo. Tramite una CP è possibile studiare la stabilità e la resistenza alla degradazione del catalizzatore, inoltre permette di riprodurre meglio le condizioni operative reali nelle quali si lavora a corrente costante.

2.3. Tecniche di caratterizzazione chimico-fisica

2.3.1. Microscopia a scansione elettronica (SEM)

La microscopia elettronica non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma il fascio viene generato da una sorgente elettronica, tipicamente un filamento in Tungsteno. Il microscopio sfrutta l'interazione tra un fascio di elettroni e gli atomi che compongono il campione in esame, e permette di generare immagini con ingrandimenti molto elevati superando il limite risolutivo della microscopia ottica potendo in alcuni casi raggiungere risoluzioni a livello atomico. In generale quando si osserva un oggetto non è possibile risolvere due punti la cui distanza sia inferiore alla lunghezza d'onda (λ) della sonda utilizzata e la microscopia ottica ha come limite fisico la λ della luce. Dato che nel microscopio elettronico vengono utilizzati gli elettroni (che rispetto ai fotoni hanno una λ di circa tre ordini di grandezza inferiore) il limite risolutivo del microscopio a scansione è di gran lunga superiore, nell'ordine dei nanometri. La microscopia

elettronica è utilizzata nel campo dell'HER per vedere la struttura superficiale del supporto utilizzato, distinguere le caratteristiche morfologiche (come porosità e rugosità) e verificare se il materiale è stato effettivamente depositato e studiare l'interazione supporto catalizzatore.

Accoppiato al SEM, la spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS) permette di ottenere informazioni complementari sulla composizione chimica del campione. L'EDS è una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico incidente sul campione. Una volta che i raggi X vengono emessi dal campione, sono raccolti dal rivelatore che è disposto in modo tale da ricevere il massimo livello di radiazione assorbibile. Questo tipo di analisi è una metodica non distruttiva che permette di analizzare campioni solidi e di identificarne gli elementi costitutivi. Il principio di funzionamento su cui si basa la tecnica è quello delle transizioni elettroniche tra gli orbitali più interni degli atomi; infatti, quando un elettrone interagisce con il campione provoca l'espulsione di un elettrone dagli orbitali più interni e il successivo riassetto può generare l'emissione di raggi X caratteristici captati poi dal rivelatore. La morfologia e la struttura del catalizzatore è stata studiata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando uno strumento E-SEM Zeiss EVO serie 50. Misure di spettroscopia a raggi X a dispersione di energie (EDS) sono state effettuate tramite un Oxford INCA system equipaggiato con un rivelatore di deriva al silicio di 30 mm².

2.3.2. Spettroscopia di diffrazione a raggi X (XRD)

La spettroscopia di diffrazione a raggi X è una tecnica che permette di identificare la struttura e la composizione chimica di materiali cristallini. Un fascio di raggi X colpisce il solido cristallino e si ha il fenomeno della diffrazione nella quale i raggi vengono diffusi in diverse direzioni. La condizione perché avvenga la diffrazione costruttiva è descritta dalla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

dove:

n = l'ordine di diffrazione (numero intero),

λ = la lunghezza d'onda della radiazione incidente,

d = la distanza tra i piani reticolari

θ = l'angolo di incidenza (detto angolo di Bragg).

Questa relazione lega la posizione dei picchi osservati nel diffrattogramma alla distanza interplanare del reticolo cristallino, consentendo così di identificare le diverse fasi presenti.

L'XRD consente quindi di identificare la fase cristallina del catalizzatore, ovvero di determinare quale composto è stato sintetizzato confrontando i picchi del campione analizzato con quelli caratteristici noti in letteratura. Inoltre, permette di valutare la purezza del materiale, il grado di cristallinità (un materiale altamente cristallino presenta picchi stretti e intensi), e di monitorare eventuali cambiamenti strutturali confrontando i diffrattogrammi prima e dopo la reazione. Le misure di spettroscopia di diffrazione a raggi X (XRD) sono state effettuate tramite un Oxford INCA system equipaggiato con un rivelatore di deriva al silicio di 30 mm².

2.4. Protocollo sperimentale per la produzione degli elettrodi

2.4.1. Pulizia e preparazione del supporto

Per i test di screening preliminari sono stati utilizzati due supporti differenti: Carbon Paper e schiume di Nichel. Nei primi studi condotti all'università di Bologna, all'interno del gruppo di Chimica Analitica, i supporti utilizzati per l'elettrodeposizione di LDH sono stati supporti carboniosi di Carbon Paper [23][24][42][43]. Successivamente sono state utilizzate schiume di Nichel (Ni foam) che presentano una struttura altamente porosa, permettendo così di avere un'alta area superficiale. In *Figura 13* sono riportate le immagini SEM dei supporti utilizzati.

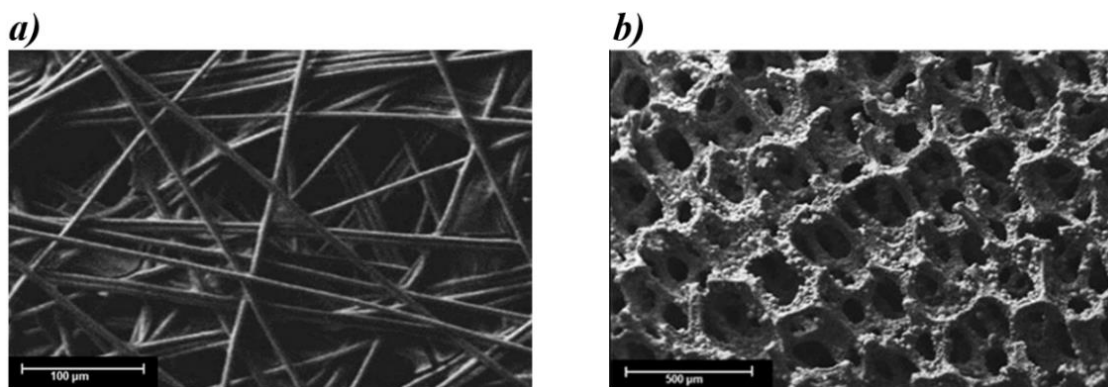


Figura 13 Immagini SEM dei supporti: a) Carbon Paper b) schiuma di Nichel

Entrambi i supporti sono stati inizialmente tagliati delle dimensioni di 3cm x 1cm e sono stati puliti per eliminare eventuali ossidi e grassi presenti nella superficie. Nel caso del supporto in Nichel, è stato pretrattato con una soluzione 1M di HCl per 15 min e 15 min in etanolo diluito [25]. Il Carbon Paper è stato pretrattato con una soluzione 1M di H₂SO₄ per 2 ore e con etanolo diluito per 1 ora. Il pretrattamento acido permette di eliminare eventuali ossidi presenti in

superficie mentre l'etanolo garantisce la rimozione di grassi e oli. A fine pulizia vengono passati con acqua per eliminare etanolo residuo e lasciati asciugare prima dell'utilizzo.

Nel supporto, pulito e asciugato, è stato posizionato in una estremità del nastro adesivo di rame per permettere il passaggio di corrente e coperto con del nastro di teflon. Il teflon ha 2 funzioni: definire l'area del supporto nella quale verrà depositato il catalizzatore per avere 1 cm x 1 cm e non permettere alla soluzione acquosa di entrare in contatto con il rame (*Figura 14*).

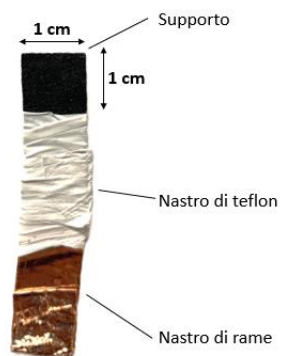


Figura 14 Supporto Carbon Paper preparato per l'utilizzo in cella

2.4.2. Elettrodeposizione potenziodinamica di LDH

Gli LDH sui rispettivi supporti (Carbon Paper e schiume di Ni) sono stati depositati tramite sintesi elettrochimica seguendo la procedura sviluppata dal gruppo di ricerca di Chimica Analitica del Dipartimento di Chimica Industriale (Università di Bologna), in particolare da I. Gualandi et al [24]. Per la deposizione, gli elettrodi utilizzati sono stati l'elettrodo SCE (calomelano) per l'elettrodo di riferimento, la rete di platino come controelettrodo e il supporto preparato come elettrodo di lavoro.

L'elettrodeposizione dei materiali catalitici è stata condotta immergendo il supporto elettrodico in una soluzione contenente nitrati metallici con concentrazione totale di 30 mM e un volume di 25 mL. Il processo è stato eseguito tramite voltammetria ciclica (CV) con 2 cicli variando il potenziale tra 0 e - 1.3V vs SCE con uno scan rate di 25 mV/s. Il potenziale è stato scelto in modo tale da avere la formazione di LDH direttamente sul supporto solido come visto precedentemente. La riduzione dei nitrati in soluzione è fortemente controllata dalla cinetica, configurandosi come un processo multistadio complesso in cui la velocità della reazione elettrochimica dipende in modo marcato dall'attività superficiale dell'elettrodo [24][36]. Come mostrato in *Figura 15*, i cationi si diffondono dalla massa della soluzione alla superficie

dell'elettrodo, mentre gli ioni OH^- vengono creati sulla superficie dell'elettrodo e si diffondono verso la massa della soluzione. Un'efficace elettrosintesi degli LDH avviene quando la produzione di ioni idrossido compensano la rimozione di OH^- da parte della precipitazione degli LDH.

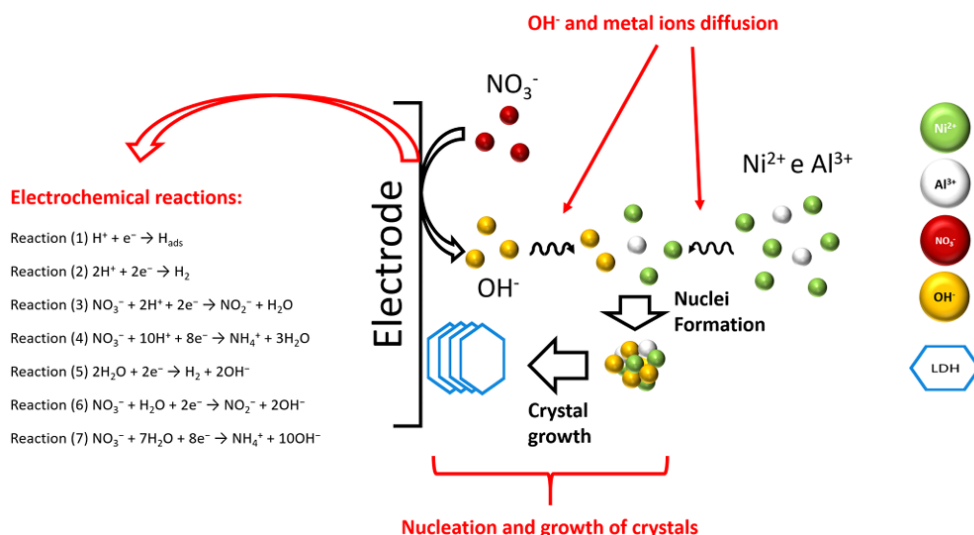
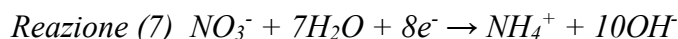
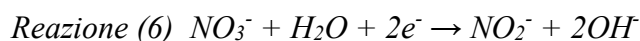
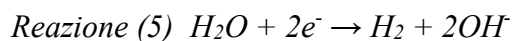
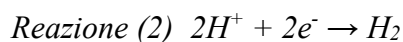


Figura 15 Schema dei principali passaggi coinvolti nell'elettrosintesi di LDH [24]

L'applicazione del potenziale negativo induce la riduzione di acqua e ioni nitrato in prossimità della superficie del supporto, provocando il consumo di H^+ e/o la formazione di OH^- . Ciò determina un aumento locale del pH (fino a circa 9), che favorisce la precipitazione degli LDH direttamente sul supporto solido. Le principali reazioni coinvolte sono:



Queste reazioni causano la scomparsa degli ioni H^+ e/o la produzione di ioni OH^- che inducono un aumento del pH in prossimità dell'elettrodo di lavoro fino ad arrivare ad un pH basico ottimale ($\text{pH} \approx 9$) per la precipitazione del catalizzatore sotto forma di LDH sopra la superficie dell'elettrodo [24] [36]. Dopo la deposizione è necessario lavare con acqua deionizzata e

asciugare il supporto con una fonte di aria calda per qualche minuto. Nella *Tabella 3* sono riportate le concentrazioni dei nitrati metallici utilizzati nelle analisi in funzione dei catalizzatori presi come esempio.

Tabella 3 Concentrazioni dei nitrati metallici in funzione del supporto utilizzato

LDH	Supporto	Ni(NO₃)₂ (mM)	Co(NO₃)₂ (mM)	Mn(NO₃)₂ (mM)	Fe(NO₃)₃ (mM)
NiMnFe (1:2:1)	Carbon Paper	7.5	/	15	7.5
CoFe (2:1)	Schiume di Ni	/	20	/	10

2.4.3. Attivazione elettrochimica del catalizzatore

Dopo la deposizione elettrochimica dell'LDH sul supporto, l'elettrodo è stato sottoposto al trattamento di attivazione tramite ciclovoltammetria utilizzando una soluzione di 0.1 M KOH. Sono stati eseguiti 40 cicli di CV in un intervallo di potenziale tra OCP (potenziale a circuito aperto) e 0.75V vs SCE con uno scan rate di 10 mV/s.

Il potenziale a circuito aperto è il potenziale elettrico misurato tra l'elettrodo di lavoro (WE) e l'elettrodo di riferimento (RE) a circuito aperto, ossia senza applicazione di corrente esterna. La misura è stata effettuata utilizzando una cella elettrochimica a tre elettrodi:

- *Working Electrode (WE)*: elettrodo Hg/HgO, utilizzato per l'analisi;
- *Counter Electrode (CE)*: elettrodo di platino, che chiude il circuito e permette il passaggio di corrente durante altre misurazioni;
- *Reference Electrode (RE)*: elettrodo SCE (Saturated Calomel Electrode), che fornisce un potenziale stabile e noto.

Il potenziale a circuito aperto viene registrato fino al raggiungimento di uno stato stazionario, ossia quando il potenziale tra WE e RE non varia più significativamente. L'OCP riflette le condizioni elettrochimiche della cella e consente di valutare la stabilità del sistema prima di effettuare misure di corrente. L'attivazione elettrochimica permette di modificare e ottimizzare la superficie del catalizzatore, aumentando l'attività catalitica e migliorando la stabilità nel tempo. I cicli di potenziale possono modificare in parte la superficie del catalizzatore, creando nuovi siti attivi, così da portare alla formazione di specie cataliticamente più attive. Il processo di attivazione è inoltre fondamentale per stabilizzare il segnale di corrente e potenziale: nei

primi cicli lo strato di LDH o il materiale di supporto subisce modifiche chimiche (ossidazione/riduzione), mentre dopo l'attivazione il catalizzatore raggiunge una composizione superficiale stabile, con correnti e potenziali costanti ad ogni ciclo. Ciò indica che l'elettrodo ha raggiunto una condizione stabile e riproducibile.

2.5. Cella elettrochimica in flusso

La cella utilizzata è una cella singola in flusso X-Cell FCP-X-01-001, progettata specificamente per applicazioni di elettrolisi dell'acqua. Essa è dotata di una membrana a scambio anionico (AEM) collocata al centro del dispositivo, che separa i compartimenti catodico e anodico. Questa configurazione consente la simultanea evoluzione di idrogeno al catodo e di ossigeno all'anodo durante il processo di scissione dell'acqua.

Il compartimento catodico, collegato all'elettrodo di lavoro, e quello anodico, collegato al controelettrodo, sono costituiti da un substrato conduttivo sul quale è stato precedentemente depositato il catalizzatore a base di LDH. I due compartimenti sono separati dalla membrana AEM, che permette il trasporto selettivo degli ioni idrossido, impedendo al contempo il passaggio dei gas prodotti. Tra i supporti e la membrana sono inseriti dei gasket (guarnizioni) per adeguare lo spessore ed evitare adesione o rottura della membrana stessa. Entrambi i compartimenti sono alimentati in continuo con KOH come elettrolita alcalino, fatto circolare mediante pompa peristaltica che è responsabile della regolazione e del mantenimento del flusso dell'elettrolita. Una rappresentazione schematica della cella in flusso è riportata in *Figura 16*.

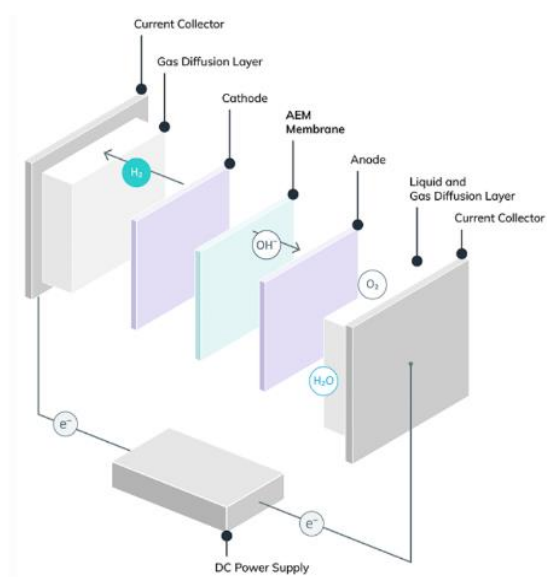


Figura 16 Rappresentazione schematica cella in flusso per water electrolysis con membrana AEM [44]

In *Figura 17* è riportata la cella collegata alla pompa peristaltica che regola il flusso. La cella è dotata di quattro porte di collegamento: due ingressi, per il compartimento anodico e catodico e due uscite che consentono l'evacuazione dell'elettrolita insieme ai gas prodotti. La geometria della cella è stata progettata in modo da favorire una distribuzione uniforme del flusso all'interno dei compartimenti, riducendo fenomeni di accumulo di bolle gassose sulle superfici elettrodiche e garantendo condizioni operative stabili. Sulle piastre interne (current collectors) dove vengono inseriti i supporti, è incisa una serpentina (flow field) in grado di creare un percorso preferenziale per il flusso dell'elettrolita e facilitare la distribuzione dello stesso all'interno degli elettrodi.

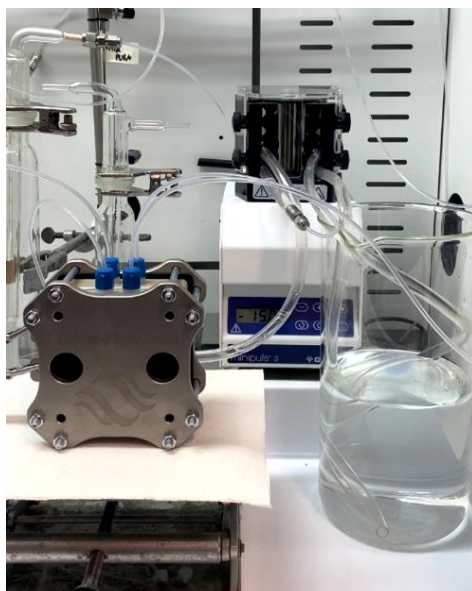


Figura 17 Foto della cella in flusso collegata alla pompa peristaltica. A destra dell'immagine è visibile il becker contenente la soluzione elettrolitica, dalla quale la pompa preleva il liquido per alimentare in continuo i compartimenti anodico e catodico della cella.

Scale-up

Per l'analisi nella cella in flusso è stato necessario effettuare uno scale-up delle dimensioni del catalizzatore, in modo da renderlo compatibile con la X-Cell FCP-X-01-001, che richiede elettrodi di $2,5 \times 2,5$ cm. La sintesi del catalizzatore è stata condotta seguendo la stessa procedura descritta nel *Paragrafo 2.4*. L'elettrodeposizione è stata eseguita utilizzando una soluzione 30 mM di nitrati metallici e applicando 2 cicli di ciclovoltammetria.

3. Risultati e discussioni

3.1. Produzione di gas diffusion electrodes per HER

3.1.1. Sintesi

In questo studio, gli elettrodi per elettrolisi AEM sono stati ottenuti mediante elettrodeposizione diretta del catalizzatore su due differenti tipologie di supporto (Schiume di Ni e Carbon Paper). Prima della deposizione, i supporti sono stati sottoposti alla procedura di pulizia descritta in *Materiali e metodi*, al fine di garantire superfici attive prive di ossidi e contaminazioni. A partire da questa procedura, sono stati sintetizzati diversi catalizzatori variando la composizione della soluzione di nitrati metallici, mostrati in *Tabella 4*.

Tabella 4 Catalizzatori sintetizzati suddivisi per tipologia di supporto utilizzato

<i>Supporto</i>	<i>Catalizzatore</i>	<i>Rapporto molare nominale</i>
<i>Carbon Paper</i>	NiMnFe	1:2:1, 2:2:1, 3:2:1, 9:2:1
	MnFe	3:1, 2:1
	CoFe	3:1, 2:1
	NiFe	3:1
<i>Schiume di Nichel</i>	NiMnFe	1:2:1
	CeFe	3:1, 2:1
	MnFe	3:1, 2:1
	CoFe	3:1, 2:1
	NiFe	3:1
	NiCo	3:1
	NiMn	3:1

In *Figura 18***Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, vengono presentati alcuni voltammogrammi rappresentativi registrati durante l'elettrodeposizione.

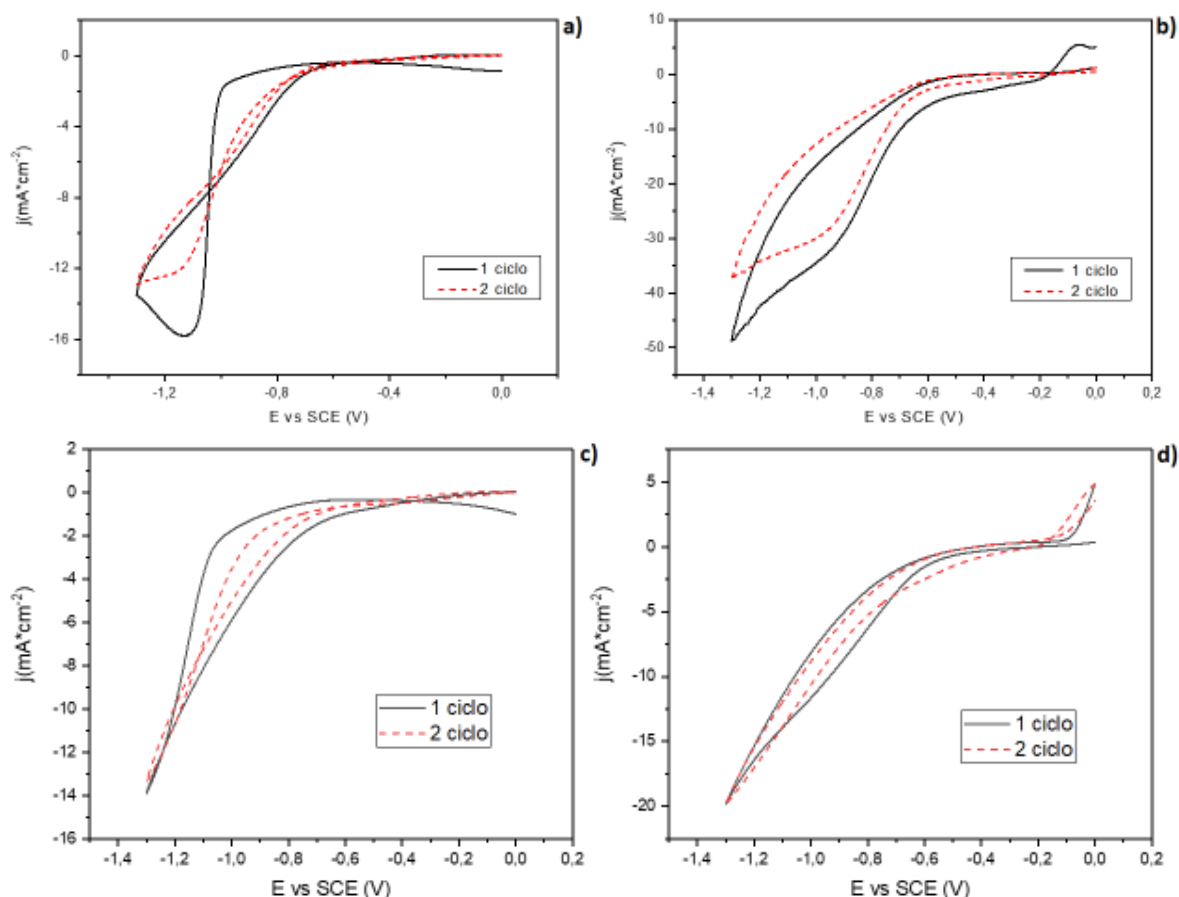


Figura 18 Voltammogrammi ottenuti durante la deposizione su carbon paper: a) NiMnFe 1:2:1 c) NiFe 3:1 e su NiFoam: b) CoFe 2:1 d) NiFe 3:1

In tutti i voltammogrammi si osserva un progressivo aumento della corrente catodica al diminuire del potenziale. In queste condizioni avvengono la riduzione dell'acqua e, in particolare, dei nitrati presenti in soluzione. L'aumento della corrente catodica è associato alla maggiore riduzione dei nitrati, che porta alla formazione in situ di ioni OH^- , fondamentali per la formazione di LDH sull'elettrodo. Questo fenomeno conferma l'efficacia e l'accuratezza del metodo sintetico adottato, in quanto l'incremento della corrente catodica è indice di una più intensa attività elettrochimica e di una deposizione più efficiente del catalizzatore.

Dall'analisi dei voltammogrammi ciclici registrati durante l'elettrodeposizione degli LDH su carbon paper e schiume di nichel, si osserva che l'area sottesa dalla curva catodica risulta ridotta al secondo ciclo rispetto al primo. Tale comportamento può essere attribuito a diversi fattori: in primo luogo, la formazione di un film di LDH durante il primo ciclo determina una parziale copertura della superficie del substrato. Questo strato, essendo poco conduttivo, limita l'accesso degli ioni in soluzione ai siti attivi del supporto e riduce di conseguenza la densità di corrente osservata nei cicli successivi. Il fenomeno è tipico dei processi di crescita di film ossidici o idrossidici, nei quali la nucleazione iniziale avviene in modo relativamente rapido, mentre la successiva crescita risulta progressivamente ostacolata dal materiale già depositato.

In secondo luogo, la riduzione della densità di siti di nucleazione attivi gioca un ruolo fondamentale. Dopo la formazione dei primi nuclei, la superficie risulta meno disponibile alla nucleazione di nuovi centri di deposito, e la crescita tende a concentrarsi sui nuclei pre-esistenti, con conseguente diminuzione della corrente complessiva.

Un ulteriore contributo può derivare da limitazioni di trasporto di massa. Durante il primo ciclo si instaura un gradiente di concentrazione vicino alla superficie elettrodica, legato al consumo locale delle specie coinvolte nella deposizione (ad esempio cationi metallici o nitrati). Tale condizione può non essere completamente ripristinata prima dell'inizio del secondo ciclo, riducendo l'efficienza del processo di precipitazione.

In *Figura 19* sono riportati i confronti tra le deposizioni del catalizzatore NiFe 3:1 sulla schiuma di nichel, rispettivamente nelle dimensioni $2,5 \times 2,5$ cm (*Figura 19 a*) e 1×1 cm (*Figura 19 b*). Gli andamenti delle curve di deposizione risultano molto simili, a conferma della buona riproducibilità del metodo. Tuttavia, il campione con dimensioni maggiori ($2,5 \times 2,5$ cm) presenta una corrente significativamente superiore, di circa due ordini di grandezza. Questi risultati evidenziano come l'aumento della superficie del supporto consenta di mantenere la qualità e le caratteristiche del catalizzatore, garantendo al tempo stesso correnti più elevate, requisito fondamentale per il suo impiego in configurazioni reali di cella in flusso.

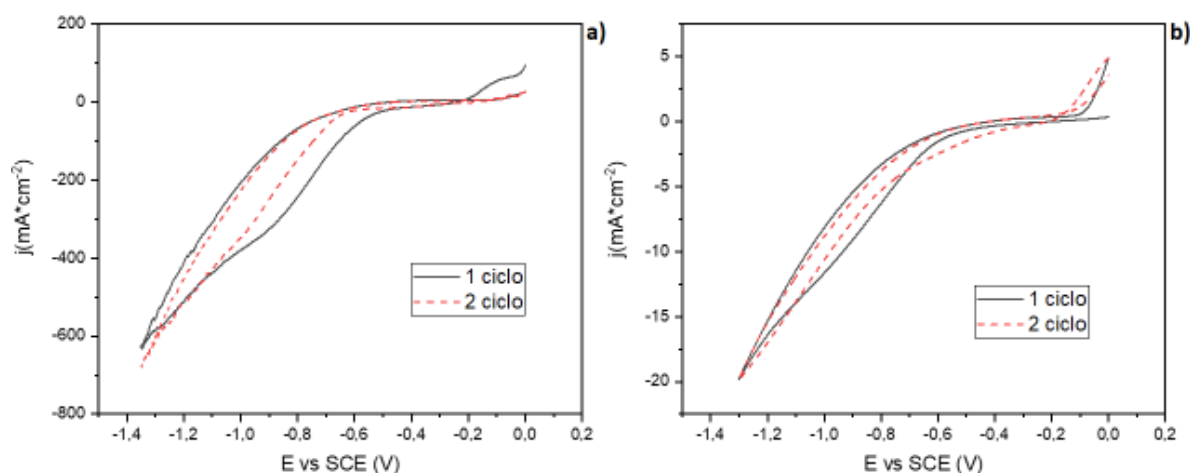


Figura 19 Grafici elettrodeposizione: a) NiFe 3:1 su $2,5 \times 2,5$ cm b) NiFe 3:1 su 1×1 cm

Per valutare le proprietà morfologiche, composizionali e strutturali del catalizzatore sintetizzato, è stato analizzato il campione NiFe-LDH 3:1 depositato su due diversi supporti conduttivi: carbon paper e nickel foam. Lo studio mediante tecniche di microscopia ed analisi strutturale è fondamentale per confermare l'effettiva formazione e deposizione dell'LDH, nonché per valutare la sua distribuzione, omogeneità e stabilità dopo i test elettrochimici.

Microscopia a scansione elettronica SEM

Per verificare l'effettiva deposizione dell'LDH sui supporti è stato utilizzato il microscopio elettronico a scansione (SEM). Nella *Figura 20* è riportato a sinistra il supporto carbon paper bare, a destra NiFe 3:1 elettrodepositato sullo stesso supporto. Si vede chiaramente lo strato di LDH formatosi sul supporto, che copre uniformemente le fibre carboniose del supporto.

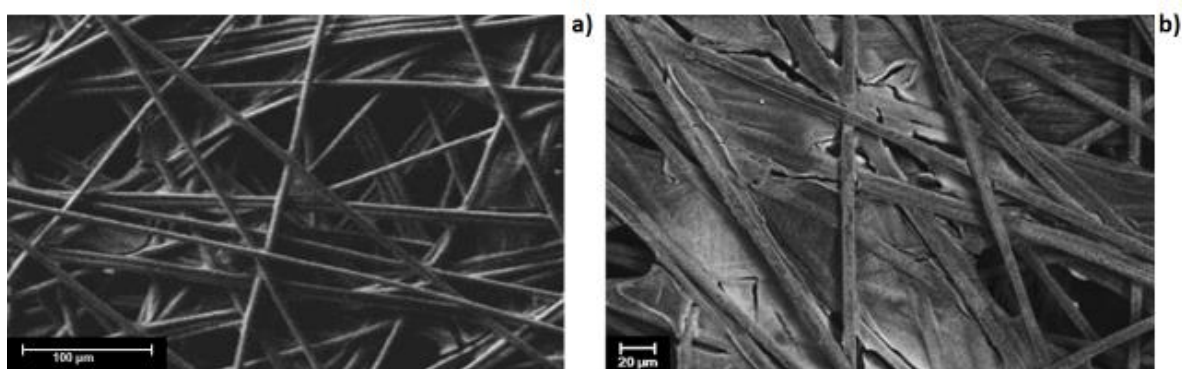


Figura 20 Immagine SEM: a) supporto carbon paper bare, b) NiFe 3:1 elettrodepositato su supporto carbon paper

Anche sul supporto Nifoam è stato effettuato un SEM per verificare l'effettiva deposizione del catalizzatore. L'immagine (*Figura 21*) mostra il film di LDH parzialmente sollevato: questa condizione permette di identificare quale sia lo strato effettivo di LDH depositato sul supporto, in questo modo è possibile vedere lo spessore e l'omogeneità dell'LDH sulla schiuma di Nichel. Sulla superficie del supporto, l'LDH è completamente adeso e uniforme e nella parte sollevata il film rimane integro, indice di una coesione interna e un buon LDH con una struttura compatta. Questo risultato dimostra che il materiale non è semplicemente appoggiato ma presenta un'interazione meccanica con il substrato, cruciale per la stabilità durante l'utilizzo.

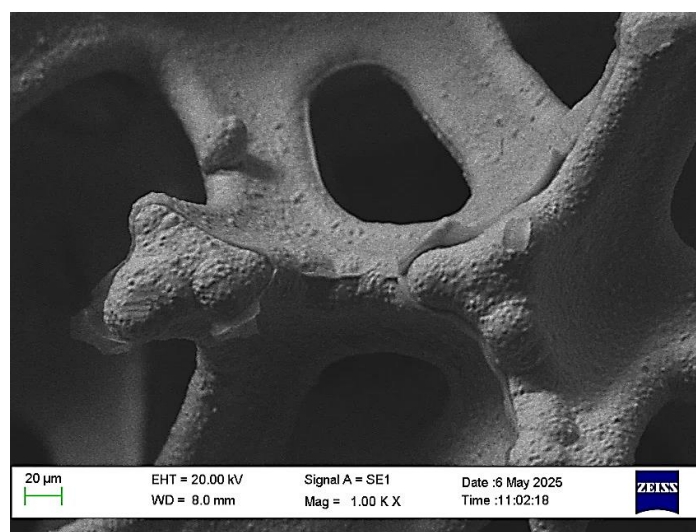


Figura 21 Immagine SEM supporto Nifoam con sopra elettrodepositato NiFe 3:1

Spettroscopia a raggi X in dispersione di energia (EDS)

L'analisi EDS è stata effettuata per identificare la distribuzione elementare del catalizzatore NiFe 3:1 depositato su carbon paper dopo le misure elettrochimiche di LSV. In *Figura 22*, ogni colore corrisponde a un elemento: il rosa rappresenta il Nichel, il viola il Ferro e il blu l'Ossigeno. Le mappe mostrano come Ni e Fe siano distribuiti in modo sovrapposto (zone rosa/violacee), confermando la co-deposizione e la formazione del NiFe-LDH sul supporto. La presenza diffusa di ossigeno (in blu) è coerente con la natura idrossidica del materiale e indica la formazione degli strati lamellari caratteristici degli LDH. Le aree più scure nello sfondo, invece, corrispondono al carbon paper sottostante, che risulta parzialmente visibile.

La distribuzione omogenea di Ni e Fe su tutta la superficie, senza evidenza di segregazione di singoli elementi, dimostra l'uniformità del deposito. Inoltre, il mantenimento di tale uniformità anche dopo l'analisi LSV suggerisce una buona stabilità strutturale del catalizzatore in condizioni operative. L'EDS conferma quindi la riuscita del processo di elettrodeposizione e la copertura del supporto, aspetti che contribuiscono a garantire una buona esposizione dei siti attivi e, di conseguenza, una potenziale efficienza elettrocatalitica elevata.

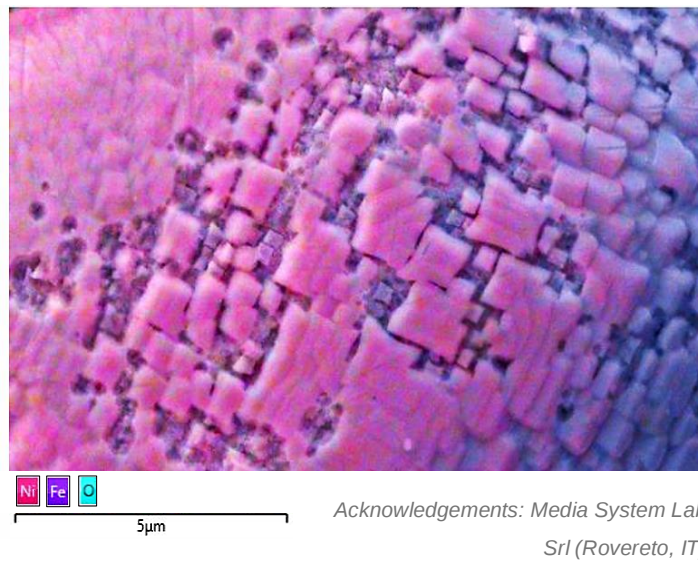


Figura 22 Immagine EDS del catalizzatore NiFe 3:1 su carbon paper

Spettroscopia di diffrazione a raggi X (XRD)

La struttura cristallina dell'LDH elettrodepositato è stata indagata tramite diffrazione a raggi X (XRD). I test sono stati effettuati sul catalizzatore NiFe 3:1 depositato su carbon paper, confrontando il campione prima dell'attivazione (NiFe 3:1 fresh) e dopo l'attivazione elettrochimica (NiFe 3:1 activated) (*Figura 23*). Gli asterischi riportati nel grafico indicano i picchi caratteristici del carbon paper, mentre la freccia evidenzia il picco tipico dell'LDH. Come mostrato, il picco è presente nel campione NiFe 3:1 fresh, confermando la cristallinità della fase LDH. Dopo l'attivazione, il picco scompare, suggerendo che il materiale subisce una ristrutturazione elettrochimica che riduce la cristallinità o porta alla formazione di una fase amorfa non rilevabili mediante XRD. Questa trasformazione è coerente con quanto osservato in letteratura per LDH sottoposti a condizioni elettrochimiche, dove la perdita di ordine cristallino è spesso associata a un aumento dell'attività catalitica [45].

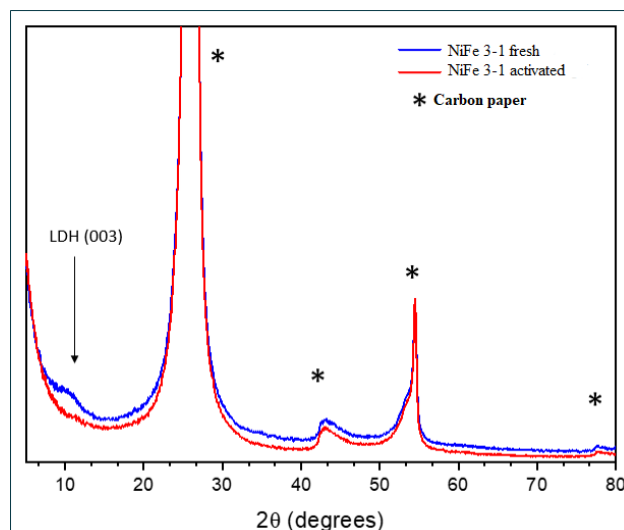


Figura 23 Grafico XRD catalizzatore NiFe 3:1: rosso NiFe non attivato, blu NiFe attivato

ECSA

L'area elettrochimicamente attiva del catalizzatore è stata determinata a partire dalla capacitance (C_{dl}) calcolata tramite ciclovoltammetria in una soluzione di 1M KOH a differenti scan rate. Per l'analisi è stata scelta una finestra di potenziale nella quale non avviene nessun processo faradico. La Figura 24 a) riporta l'intervallo di potenziale scelto (-0.5 V vs SCE e -0.3 V vs SCE) e i differenti scan rate (5 mV/s, 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 300 mV/s, 400 mV/s). Da questo grafico è stato impostato un potenziale fisso e sono stati ricavate le corrispettive correnti per ogni scan rate. Sono state trovate le correnti medie assolute tra correnti anodiche per poi costruire il grafico *corrente vs scan rate* riportato in Figura 24 b) da cui è stato possibile ricavare la capacitance determinando la pendenza della retta.

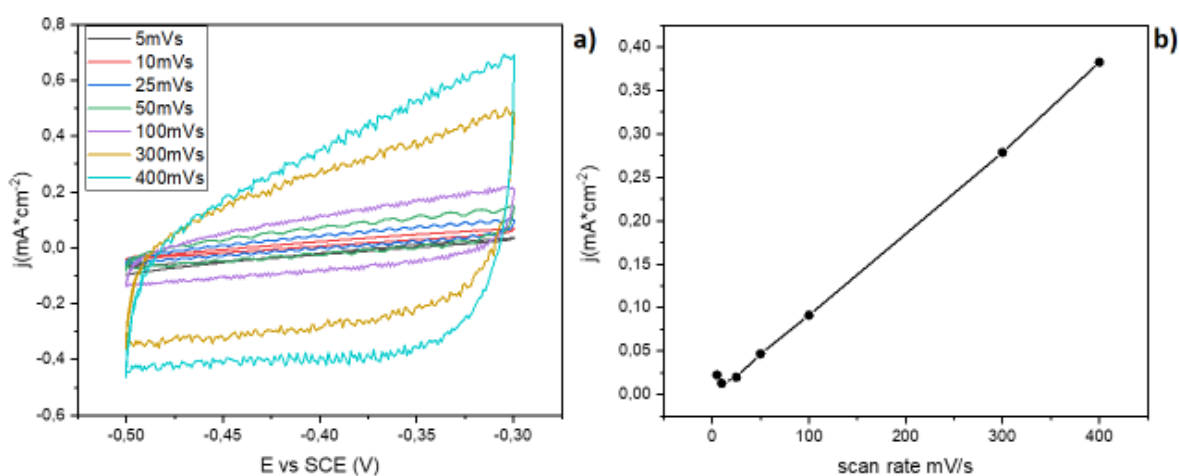


Figura 24 a) ciclovoltammogramma potenziale vs corrente a differenti scan rate; b) retta scan rate vs corrente, le correnti sono ottenute tramite media assoluta tra correnti anodiche e catodiche

Dall'analisi è stato ottenuto un valore di C_{dl} pari a $0.93 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, da cui è stata calcolata un'ECSA di 23.3 cm^2 . Inoltre, l'ECSA è stata normalizzata rispetto all'area geometrica dell'elettrodo (2 cm^2) per ottenere il fattore di rugosità $(RF) = 11.7$.

Valori compresi tra 5 e 15 sono comuni per materiali porosi e sono considerati buoni indicatori di alta superficie attiva per substrati semplici e senza modifiche complesse: la procedura sebbene semplice garantisce un buon compromesso tra area attiva e semplicità/replicabilità della sintesi. L'ottima copertura e la morfologia del film LDH osservate tramite SEM sono coerenti con i valori di ECSA e RF ottenuti, evidenziando una distribuzione uniforme dei siti attivi e la formazione di una superficie ad alta rugosità favorevole per le reazioni elettrocatalitiche.

3.1.2. Attivazione

I catalizzatori dopo la sintesi sono stati attivati elettrochimicamente tramite ciclovoltammetria. La *Figura 25* mostra i voltammogrammi dell'ultimo ciclo di CV registrato per alcuni dei catalizzatori sintetizzati. I voltammogrammi ciclici registrati durante l'attivazione elettrochimica dei catalizzatori sintetizzati evidenziano la presenza di picchi redox distinguibili, riconducibili a processi di ossidazione e riduzione dei metalli di transizione presenti all'interno della struttura LDH. Questi picchi sono indicativi della trasformazione superficiale degli idrossidi metallici nelle corrispondenti fasi ossi-idrossidiche, considerate attive nei processi elettrocatalitici. In particolare, i catalizzatori NiMnFe e NiFe mostrano un comportamento elettrochimico simile: si osserva un picco di ossidazione localizzato a circa 0.4 V vs SCE e un picco di riduzione centrato attorno a 0.3 V vs SCE . Tali segnali sono tipicamente attribuiti ai processi di ossidazione e riduzione reversibili dei centri metallici di transizione presenti nel materiale. In particolare, il picco anodico a circa 0.40 V vs SCE è associato all'ossidazione di $M(II)$ a $M(III)$ (con $M = \text{Ni, Co, Fe}$), che in ambiente alcalino corrisponde alla trasformazione degli idrossidi $M(OH)_2$ nelle rispettive fasi ossi-idrossidiche $MOOH$. Il corrispondente picco catodico a circa 0.30 V vs SCE rappresenta il processo inverso, cioè la riduzione di $M(III)$ a $M(II)$. Il catalizzatore CoFe mostra comportamenti elettrochimici distinti rispetto agli altri materiali analizzati: le caratteristiche redox appaiono ampiamente disperse con picchi che risultano notevolmente allargati rispetto a quelli osservati per NiMnFe e NiFe ed è presente un picco catodico a 0.15 V vs SCE che potrebbe essere attribuito a specie miste Co/Fe.

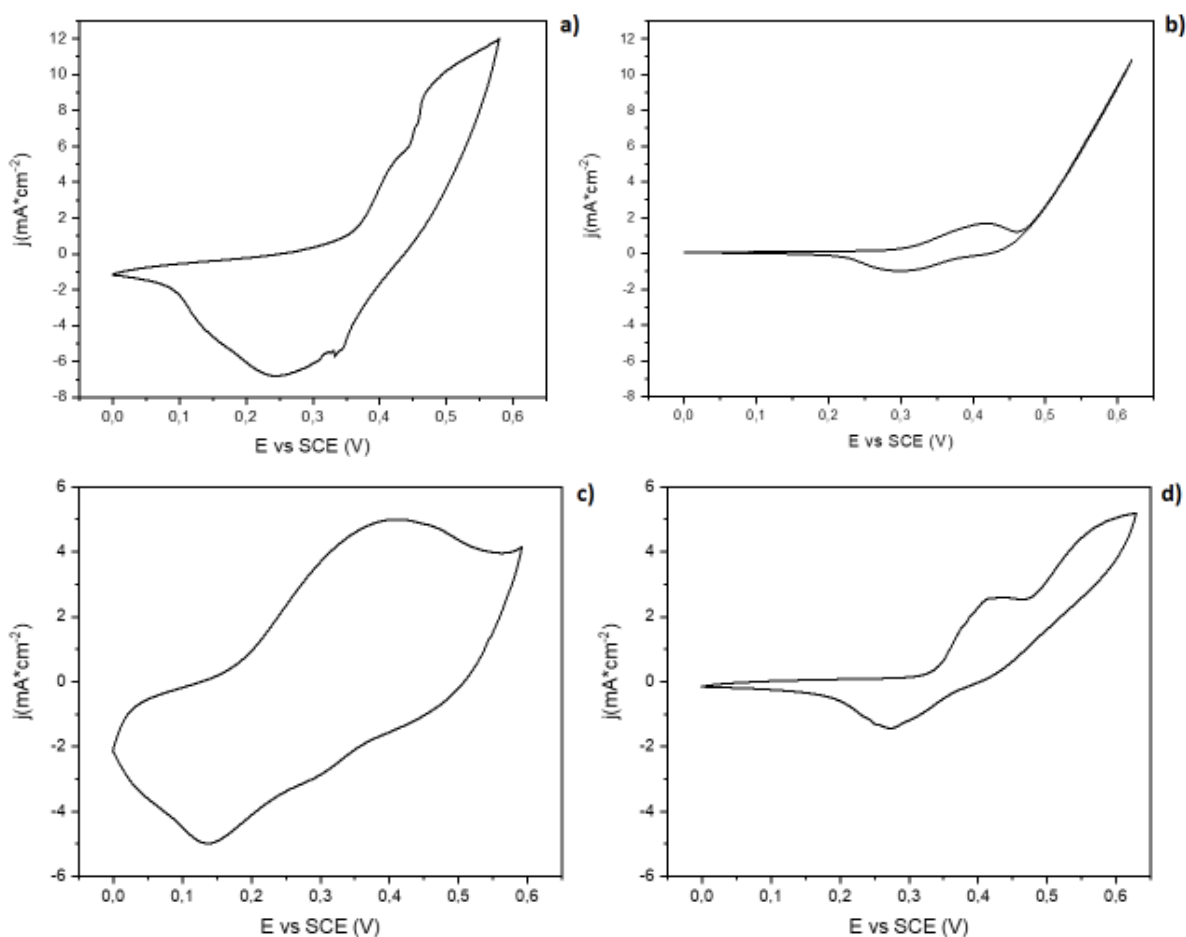


Figura 25 Voltammogrammi ottenuti durante l'ultimo ciclo di attivazione su schiuma di nichel: a) NiFe 3:1 c) CoFe 2:1 e su Carbon Paper: b) NiMnFe 1:2:1 d) NiMnFe 9:2:1

3.2 Screening delle performance elettrocatalitiche

Per valutare le prestazioni elettrochimiche dei catalizzatori sintetizzati, è stata impiegata la LSV come analisi di riferimento per lo studio delle reazioni di evoluzione dell'idrogeno, poiché permette di confrontare in maniera diretta i campioni e fare una preliminare selezione dei migliori catalizzatori sintetizzati.

Dall'analisi LSV è possibile ricavare parametri chiave come l'onset potential, che rappresenta il criterio fondamentale per valutare l'efficacia di un catalizzatore e guidarne l'ottimizzazione. Prima di valutare le prestazioni dei catalizzatori sintetizzati, è stato necessario caratterizzare i supporti non depositati (o bare) utilizzati (carbon paper e nickel foam) e includere un materiale di riferimento (Pt), noto per essere il parametro di riferimento nella reazione di evoluzione

dell'idrogeno. La *Figura 26* mostra le LSV dei supporti senza catalizzatori e della rete di platino.

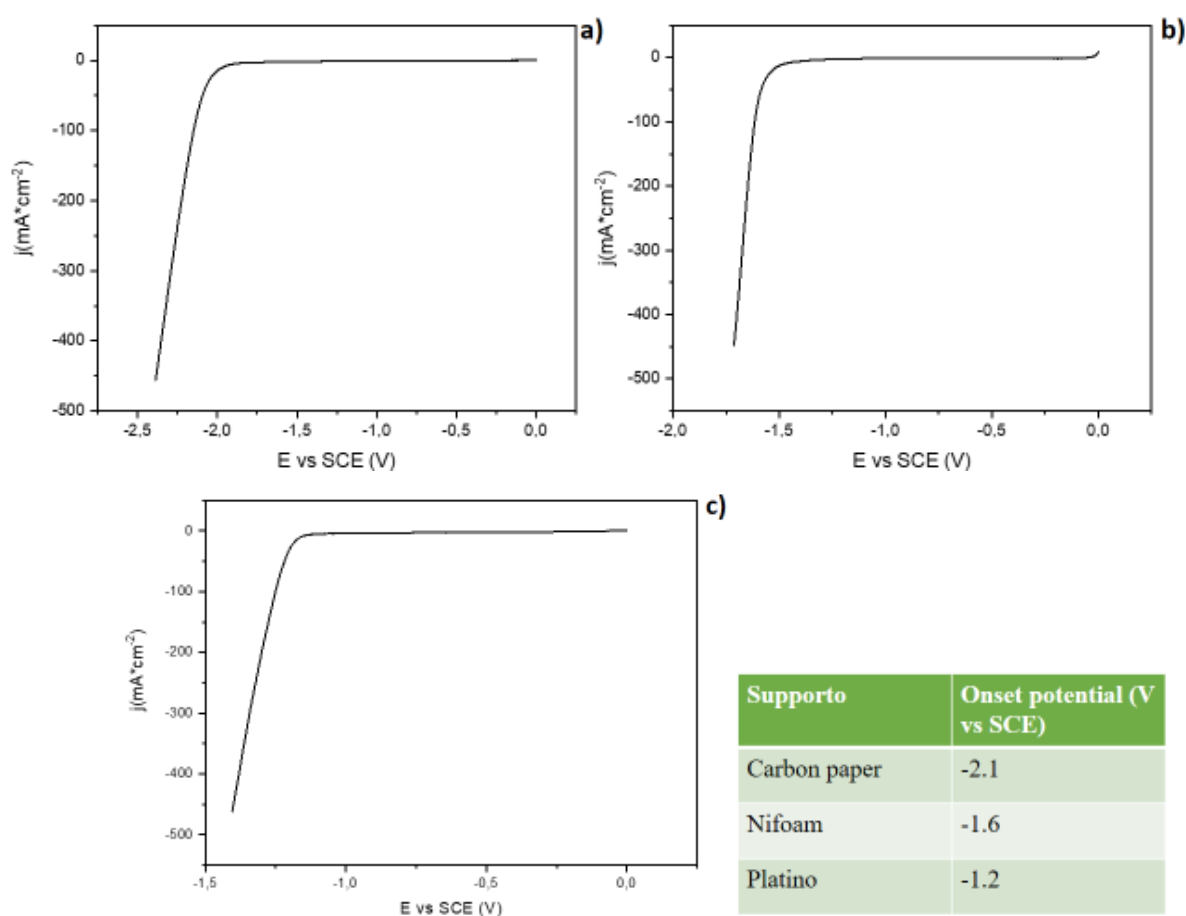


Figura 26 grafici LSV: a) supporto Carbon paper; b) supporto Nickel foam; c) Platino

Come atteso, il platino presenta un onset potential molto vicino al valore termodinamico della reazione (-1.2 V vs SCE a pH 14), confermando le sue eccellenti prestazioni. Al contrario, i supporti carboniosi e metallici non mostrano attività catalitica significativa, evidenziando valori di onset molto più negativi: -2.1 V vs SCE per carbon paper e -1.6 V vs SCE per Nifoam. La schiuma di Nichel non è un semplice supporto inerte come il carbon paper ma partecipa attivamente alla reazione: la sua elevata conducibilità elettronica, la struttura tridimensionale e la natura chimica del nichel lo rendono di per sé un substrato favorevole. Il supporto di nichel fornisce già siti a base di nichel necessari per facilitare l'assorbimento dell'idrogeno [46].

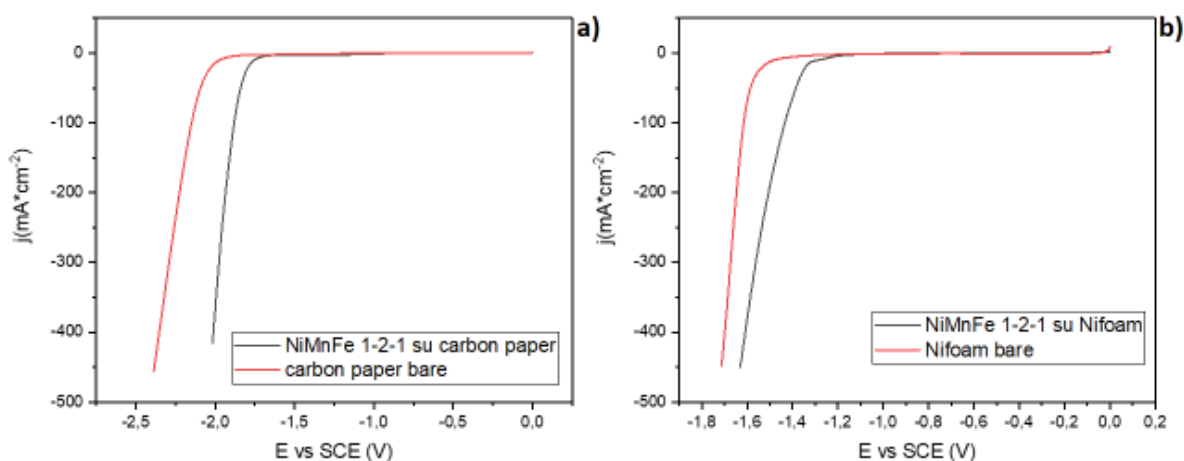
In *Tabella 5* sono riportati i valori di Tafel slope dei supporti bare, utilizzati per valutare la cinetica elettrochimica nella reazione di evoluzione dell'idrogeno. Tra i materiali testati, il

platino mostra il valore più basso (210 mV/dec), confermando la sua maggiore attività cinetica rispetto alla schiuma di nichel (290 mV/dec) e al carbon paper (340 mV/dec). Questi risultati riflettono la diversa capacità dei materiali di facilitare il trasferimento di carica e l'adsorbimento di specie reattive sulla superficie elettrocatalitica mostrando per il carbon paper una cinetica decisamente più lenta.

Tabella 5 Tafel slope dei differenti supporti

Supporto	Tafel slope (mV/dec)
Schiuma di nichel	290
Carbon paper	340
Platino	210

In una prima fase, i catalizzatori sono stati sintetizzati e depositati sui due supporti prescelti (carbon paper e nickel foam) al fine di evidenziare l'influenza del substrato sulle prestazioni elettrocatalitiche. In *Figura 27* è riportato il confronto tra il catalizzatore NiMnFe 1:2:1 elettrodepositato su carbon paper e su nickel foam, che sono stati confrontati con i corrispettivi supporti bianchi. In entrambi i grafici l'LDH migliora le prestazioni del supporto, rendendo meno negativo l'onset potential.



Supporto	Onset potential (V vs SCE)	Catalizzatore	Onset potential (V vs SCE)
Carbon paper	-2.1	NiMnFe 1:2:1 su Carbon paper	-1.84
Nifoam	-1.6	NiMnFe 1:2:1 su schiuma di nichel	-1.39

Figura 27 Voltammogramma che riporta LSV di NiMnFe 1:2:1 su due supporti differenti confrontati con i rispettivi supporti bare. In Figura a) NiMnFe 1:2:1 depositato su Carbon paper in nero e carbon paper bare in rosso, in Figura b) NiMnFe 1:2:1 depositato su schiuma di nichel in nero e Nifoam bare in rosso

Dall'analisi dei voltammogrammi si osserva chiaramente come le schiume di nickel favoriscano l'attività catalitica, mostrando un onset potential meno negativo (-1.39 V vs SCE su supporto schiuma di Nichel contro -1.84 V vs SCE su supporto carbon paper) e una densità di corrente più elevata rispetto al carbon paper. Sulla base di questi risultati, la schiuma di nickel è stata identificata come supporto preferenziale per le successive indagini.

La Tabella 6 mostra come il catalizzatore NiMnFe (rapporto 1:2:1) depositato sul supporto carbon paper migliori la cinetica elettrochimica, riducendo la Tafel slope da 340 mV/dec del supporto bare a 290 mV/dec del catalizzatore. Al contrario, per il supporto in schiuma di nichel non si osserva alcun miglioramento significativo della Tafel slope, indicando che la cinetica e il trasporto di massa rimangono sostanzialmente invariati, nonostante si registri un incremento della corrente nella curva LSV. Il motivo per la quale non si ha un miglioramento può essere dovuto alla struttura già porosa della schiuma di nichel che presenta già un'elevata superficie attiva. L'aggiunta del catalizzatore NiMnFe non cambia significativamente la cinetica intrinseca, perché la reazione è già limitata da passaggi elettronici o adsorbimento, non dalla disponibilità di siti attivi

Tabella 6 Tafel slope NiMnFe 1:2:1 depositato sui 2 supporti

Catalizzatore	Supporto	Tafel slope (mV/dec)
NiMnFe 1:2:1	Carbon paper	220
NiMnFe 1:2:1	Schiuma di nichel	290
/	Carbon paper	340
/	Schiuma di nichel	290

3.2.1. Performance HER di sistemi LDH binari

Sono stati studiati diversi sistemi LDH binari contenenti i metalli Mn, Co e Ce, combinati con Fe. Per ciascun sistema sono stati valutati differenti rapporti stechiometrici, in particolare 3:1 e 2:1, al fine di ottimizzare la distribuzione dei metalli (Figura 28). Il confronto tra le diverse stechiometrie non ha evidenziato differenze statisticamente significative in termini di attività catalitica; pertanto, per ridurre la quantità totale di metallo impiegato e migliorare l'efficienza del materiale, è stata scelta la composizione 2:1 come riferimento.

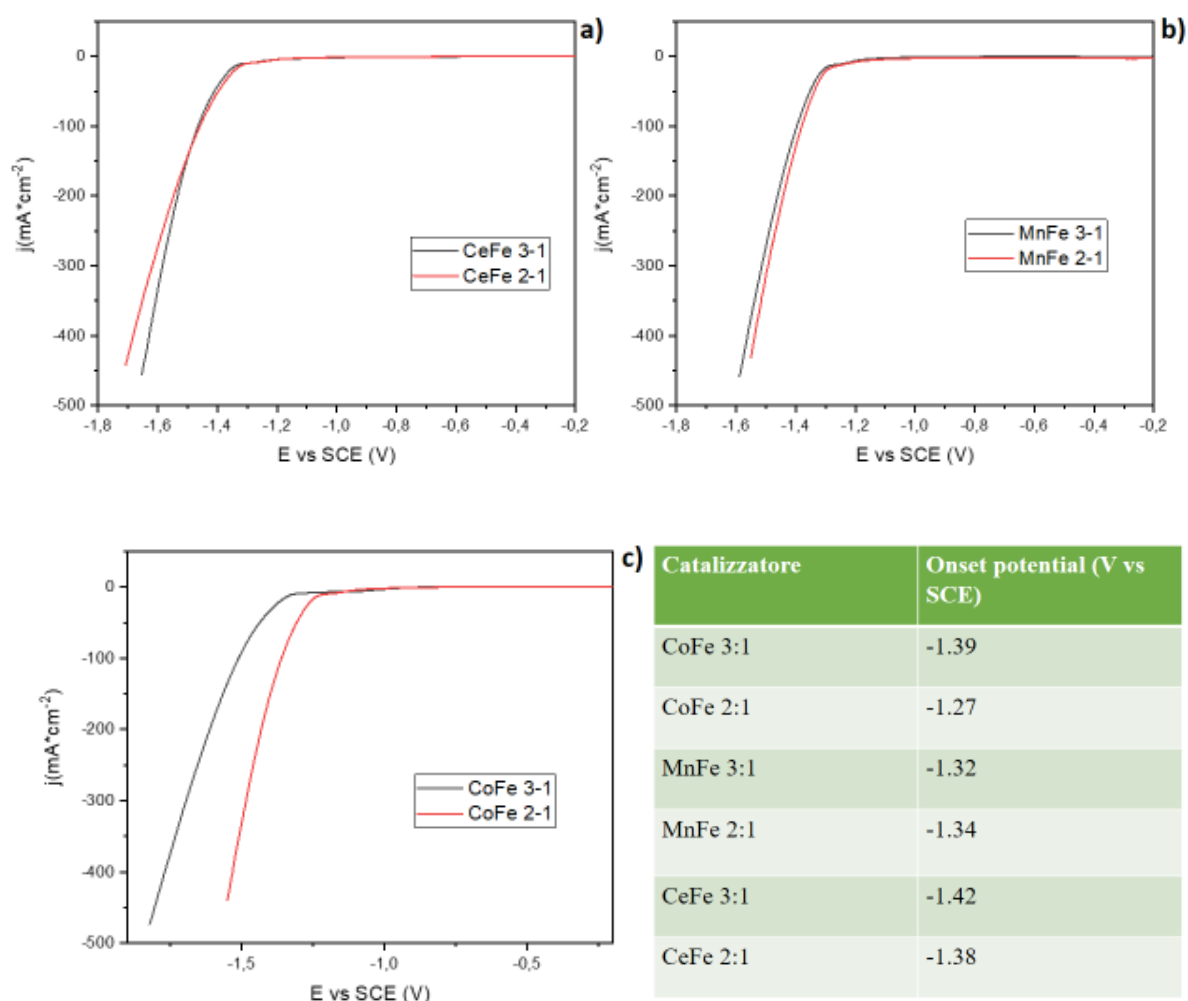


Figura 28 LSV di confronto tra i rapporti stechiometrici 3:1 vs 2:1: a) CeFe b) MnFe c) CoFe

Per comprendere se le prestazioni osservate nei sistemi binari Fe-based (MnFe, CoFe, CeFe) su schiuma di nichel dipendessero esclusivamente dal contributo del Ni del supporto o dalla sinergia dei metalli, è stato condotto uno studio utilizzando carbon paper come supporto inerte. Sono state preparati catalizzatori NiMnFe con diverse concentrazioni molari di nichel: 25% (NiMnFe 1:2:1), 40% (NiMnFe 2:2:1), 50% (NiMnFe 3:2:1), 75% (NiMnFe 9:2:1). Le corrispettive LSV sono riportate in Figura 29.

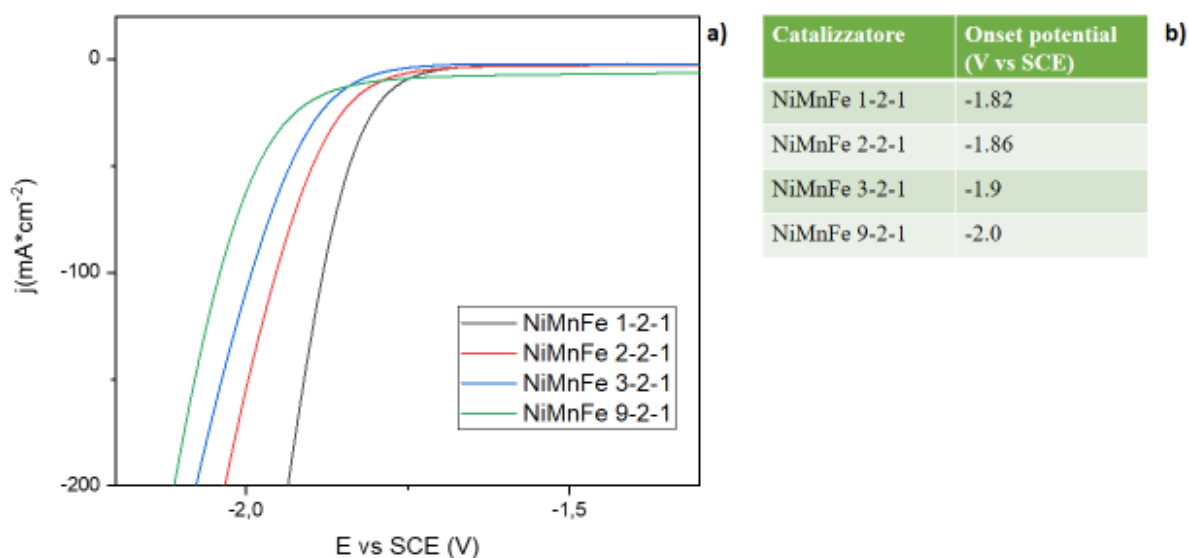


Figura 29 a) LSV di NiMnFe su supporto carbon paper: Da sinistra a destra: NiMnFe 9:2:1, NiMnFe 3:2:1, NiMnFe 3:2:1, NiMnFe 1:2:1; b) onset potential dei catalizzatori analizzati

All'aumentare della concentrazione di nichel nella soluzione di sintesi si osserva un progressivo peggioramento delle prestazioni elettrocatalitiche, con le curve LSV che si spostano verso potenziali sempre più negativi. Questo comportamento può essere ricondotto principalmente alla mancata formazione di strutture lamellari tipiche degli LDH, la cui presenza è fondamentale per garantire un'elevata omogeneità nella distribuzione dei metalli e una buona esposizione dei siti attivi. Inoltre, l'equilibrio tra Ni, Mn e Fe risulta alterato: se da un lato il nichel è essenziale la sua concentrazione eccessiva limita la sinergia con manganese e ferro, i quali contribuiscono alla conducibilità e alla stabilità strutturale. Ne risulta un materiale ricco in Ni ma meno ordinato e meno funzionale, in cui la ridotta superficie attiva e la presenza di fasi non ottimali portano a un onset potential più negativo.

I risultati ottenuti con i catalizzatori ternari hanno mostrato come un'elevata concentrazione di nichel all'interno della soluzione di sintesi comprometta la formazione di strutture LDH ordinate e determini un peggioramento complessivo delle prestazioni elettrocatalitiche.

La cinetica del catalizzatore, mostrata in *Tabella 7*, peggiora all'aumentare della percentuale molare di nichel all'interno del materiale: passando da NiMnFe 1:2:1 a NiMnFe 3:2:1, l'eccesso di Ni può alterare la struttura del LDH o il rapporto ottimale tra siti attivi per l'HER, riducendo l'efficienza dei siti attivi o aumentando la resistenza elettronica, e determinando un aumento della Tafel slope. Per il campione NiMnFe 9:2:1 si osserva invece una Tafel slope inferiore (280 mV/dec), ma la LSV mostra la corrente più bassa tra tutti i campioni, indicando che la cinetica

reale è comunque peggiore. Questo comportamento suggerisce che in questo caso la Tafel slope da sola non riflette completamente le prestazioni elettrocatalitiche, probabilmente a causa di effetti non cinetici legati a trasporto di massa o morfologia del catalizzatore.

Tabella 7 Tafel slope NiMnFe in diversi rapporti molari

Catalizzatore	Supporto	Tafel slope (mV/dec)
NiMnFe 1:2:1	Carbon paper	220
NiMnFe 2:2:1	Carbon paper	310
NiMnFe 3:2:1	Carbon paper	380
NiMnFe 9:2:1	Carbon paper	280

3.2.1.1. Doppia deposizione di LDH binari

La doppia deposizione è stata effettuata su entrambi i supporti scelti, schiuma di Nichel e carbon paper, nei quali è stato elettrodepositato CoFe 2:1, e dopo completa asciugatura è stato depositato MnFe 2:1. L'obiettivo è stato quello di combinare in modo sequenziale due sistemi LDH tra i più promettenti, al fine di verificare se la sovrapposizione di diversi strati attivi potesse generare un effetto sinergico. In particolare, si è voluto valutare se l'accoppiamento di CoFe e MnFe potesse migliorare l'attività catalitica rispetto ai materiali singoli, grazie a una più ampia distribuzione di siti attivi e a una possibile interazione tra le differenti specie metalliche. Il confronto tra i campioni ottenuti su Ni foam e su carbon paper permette inoltre di chiarire il ruolo del supporto nella doppia deposizione: mentre la Ni foam, già attiva e conduttiva, può amplificare l'effetto del film LDH, il carbon paper rappresenta un substrato inerte, utile per isolare il contributo del solo strato catalitico.

In *Figura 30* sono stati riportati i cicli di elettrodeposizioni, sia di CoFe 2:1 sia di MnFe 2:1 per la schiuma di Nichel (*Figura 30 a*) e carbon paper (*Figura 30 c*) e l'ultimo ciclo di attivazione su schiuma di Nichel (*Figura 30 b*) e su carbon paper (*Figura 30 d*)).

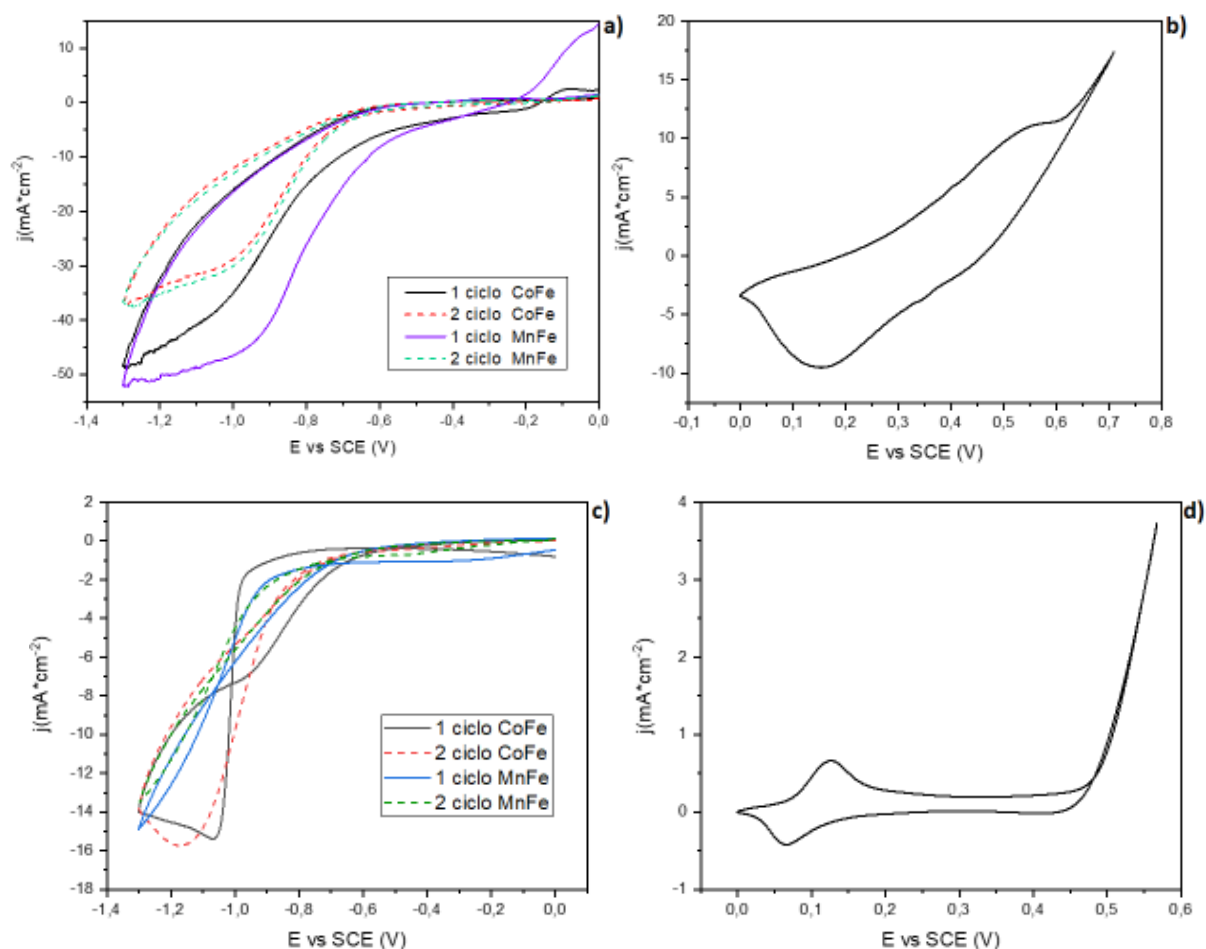


Figura 30 a) elettrodeposizione su schiuma di Nichel b) ultimo ciclo di attivazione su schiuma di Nichel c) elettrodeposizione su carbon paper d) ultimo ciclo di attivazione su carbon paper

Dopo la sintesi e l'attivazione, i campioni sono stati caratterizzati mediante LSV per valutarne l'attività elettrocatalitica e confrontati con il catalizzatore CoFe 2:1 che presentava le migliori prestazioni (Figura 31). Su carbon paper, un supporto inerte, la deposizione doppia del catalizzatore ha mostrato prestazioni superiori rispetto al singolo strato di CoFe 2:1. Questo risultato suggerisce che la stratificazione di più LDH può aumentare significativamente la sinergia tra gli strati, migliorando l'esposizione e l'accesso ai siti attivi presenti nel primo strato, anche in assenza di contributi chimici dal substrato. Su supporto di schiuma di Nichel, invece, le LSV della doppia deposizione sono sostanzialmente identiche a quelle del CoFe 2:1 singolo. Ciò indica che il supporto attivo e conduttivo è in grado di mantenere l'efficacia del primo strato anche dopo la deposizione del secondo, e che l'eventuale interazione tra strati non peggiora né migliora significativamente l'attività.

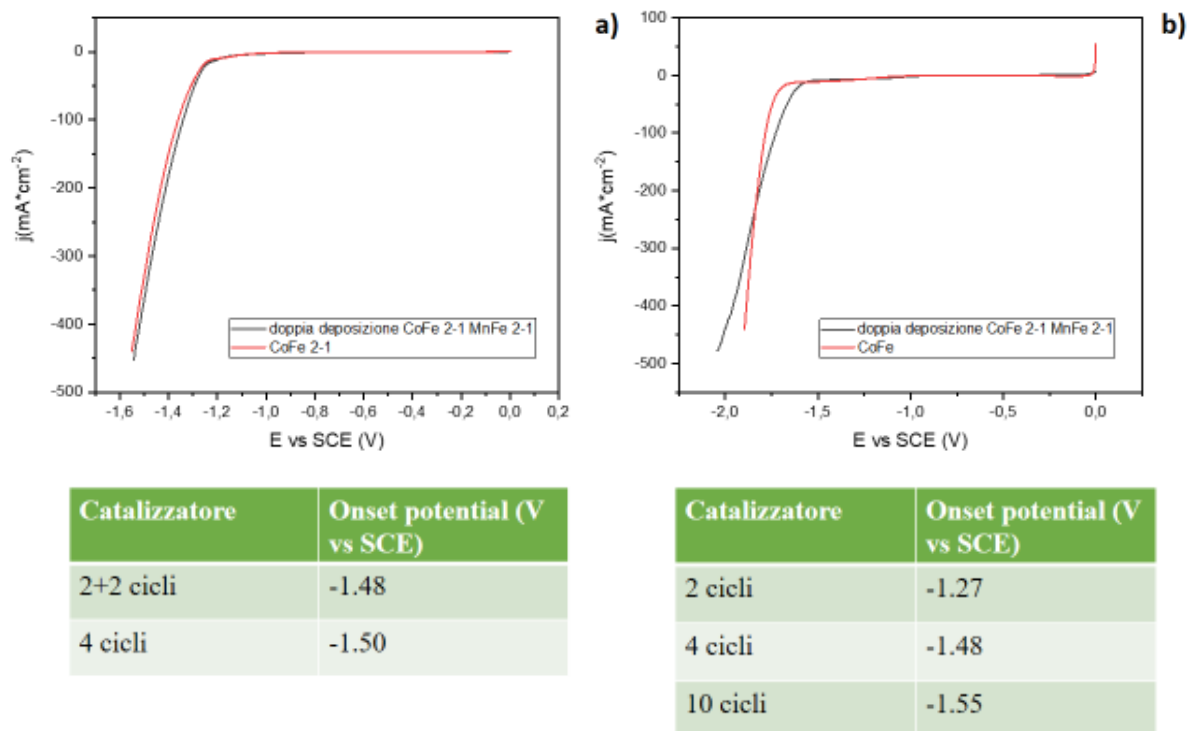


Figura 31 a) LSV doppia deposizione su schiuma di nichel: in nero il catalizzatore CoFe-MnFe, in rosso CoFe 2:1 b) LSV doppia deposizione su carbon paper: in nero il catalizzatore CoFe-MnFe, in rosso CoFe 2:1

La doppia deposizione non migliora le prestazioni rispetto al CoFe 2:1 singolo, dal punto di vista pratico, CoFe 2:1 resta il catalizzatore più efficiente e più semplice da preparare; quindi, è il candidato preferenziale per studi successivi o applicazioni pratiche.

I catalizzatori depositati su schiuma di nichel presentano valori di Tafel slope molto simili (Tabella 9), compresi tra 280 e 290 mV/dec, in accordo con le LSV che non mostrano miglioramenti significativi tra i due materiali. Nel caso della doppia deposizione su carbon paper si osserva invece un certo miglioramento della cinetica, rispetto al supporto bare (340 mV/dec). Tuttavia, il valore più basso di Tafel slope e la cinetica più favorevole sono ottenuti con il CoFe 2:1 in singola deposizione su carbon paper che mostra un valore di Tafel slope di 170 mV/dec.

Tabella 8 Tafel slope della doppia elettrodeposizione CoFe 2:1 MnFe 2:1, confrontato con elettrodeposizione singola CoFe 2:1

Catalizzatore	Supporto	Tafel slope (mV/dec)
CoFe 2:1 MnFe 2:1	Carbon paper	380
CoFe 2:1 MnFe 2:1	Schiuma di nichel	290
CoFe 2:1	Carbon paper	170
CoFe 2:1	Schiuma di nichel	280

3.3 Modifiche nell'approccio sintetico e loro effetto sulla performance

Sulla base dei risultati ottenuti, la procedura di sintesi è stata successivamente modificata in alcuni passaggi chiave, con l'obiettivo di valutarne possibili ottimizzazioni e verificare se tali variazioni potessero tradursi in un miglioramento delle prestazioni elettrocatalitiche.

Sono state apportate differenti tipologie di modifiche alla procedura di sintesi e attivazione dei catalizzatori, quali:

- attivazione a potenziale catodico;
- calcinazione del catalizzatore depositato;
- cicli aggiuntivi alla ciclovoltammetria per la deposizione;
- inserimento di nanoparticelle di platino sul supporto depositato.

Tutte le modifiche sono state effettuate sul catalizzatore risultato migliore durante l'analisi preliminare ovvero CoFe 2:1 e sono successivamente state confrontate con lo stesso catalizzatore sintetizzato secondo procedura standard descritta nel *Paragrafo 2.4*.

3.3.1. Attivazione del catalizzatore a potenziale catodico

È stato sintetizzato il catalizzatore CoFe 2:1 su supporto Nifoam tramite la procedura standard precedentemente vista. La modifica è stata introdotta nella fase di attivazione: è stata infatti utilizzata la ciclovoltammetria in un intervallo di potenziale compreso tra -0.75 V vs SCE e l'OCP (open circuit potential).

La *Figura 32* mostra le curve LSV relative al catalizzatore sottoposto ad attivazione riduttiva, messa a confronto con quella ottenuta tramite attivazione ossidativa. La LSV evidenzia come l'attivazione riduttiva porti a un onset potential più negativo (-1.51 V vs SCE) rispetto a quello

osservato con la procedura ossidativa, indicando un peggioramento delle prestazioni catalitiche. Inoltre, il voltammogramma dell'attivazione riduttiva non appare chiuso né reversibile, e la densità di corrente risulta nettamente inferiore.

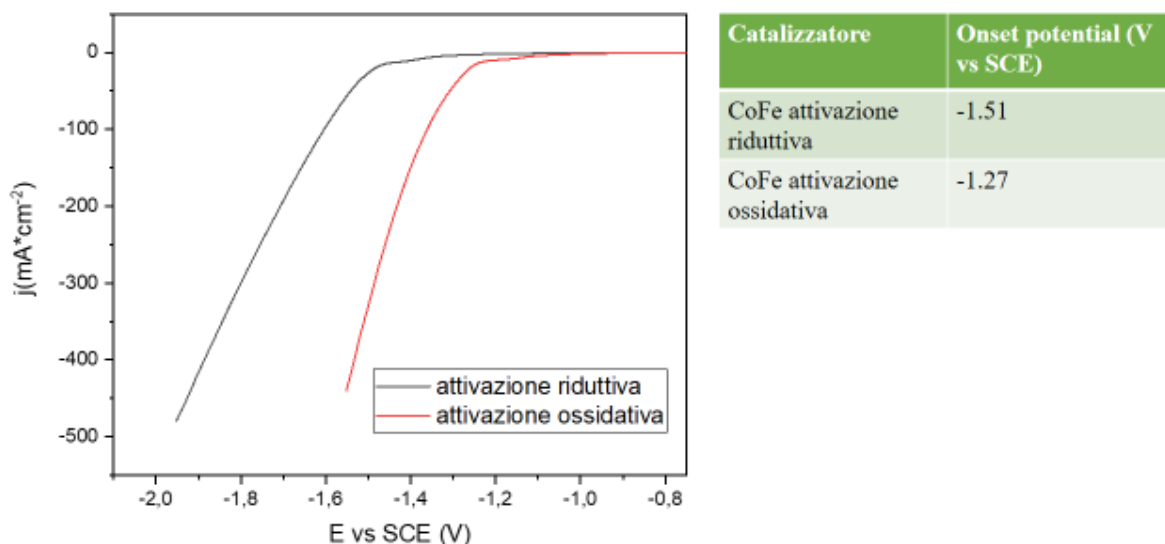


Figura 32 LSV catalizzatore attivato secondo procedura di attivazione riduttiva e ossidativa

I catalizzatori a base di ossidi e idrossidi di metalli di transizione, come i catalizzatori LDH, la fase attiva per OER e HER non è il materiale semplicemente depositato ma la sua forma ossidata superficiale. L'attivazione ossidativa serve a convertire la superficie del catalizzatore in specie ossidate che sono i veri siti attivi. L'intervallo di potenziale 0V vs SCE e 0.75 V vs SCE permette la l'ossidazione e quindi uno stato chimico favorevole per la catalisi mentre l'attivazione riduttiva (a potenziali negativi) tende a mantenere i metalli in stati di ossidazione più bassi, non ossidarli e quindi essere meno attivi per applicazioni OER/HER. La riduzione delle prestazioni del catalizzatore attivato tramite attivazione riduttiva è confermata anche dalla cinetica più lenta mostrando un valore di Tafel slope di 470 mV/dec, maggiore del corrispettivo catalizzatore sintetizzato secondo procedura (280 mV/dec).

3.3.2. Calcinazione del catalizzatore supportato

Il catalizzatore è stato precedentemente elettrodepositato sul supporto di Ni foam secondo procedura, successivamente ha subito un trattamento termico di calcinazione. La calcinazione è stata effettuata partendo da 120°C, con una rampa di 0.5°C/min e con temperatura massima 200°C. il catalizzatore è stato mantenuto a 200°C per 2h per poi completare la rampa di

raffreddamento ed essere utilizzato dopo completo raffreddamento. Successivamente è stata effettuata l'attivazione a potenziali anodici e successiva LSV per valutare i risultati e confrontarli con il catalizzatore sintetizzato secondo procedura (*Figura 33*).

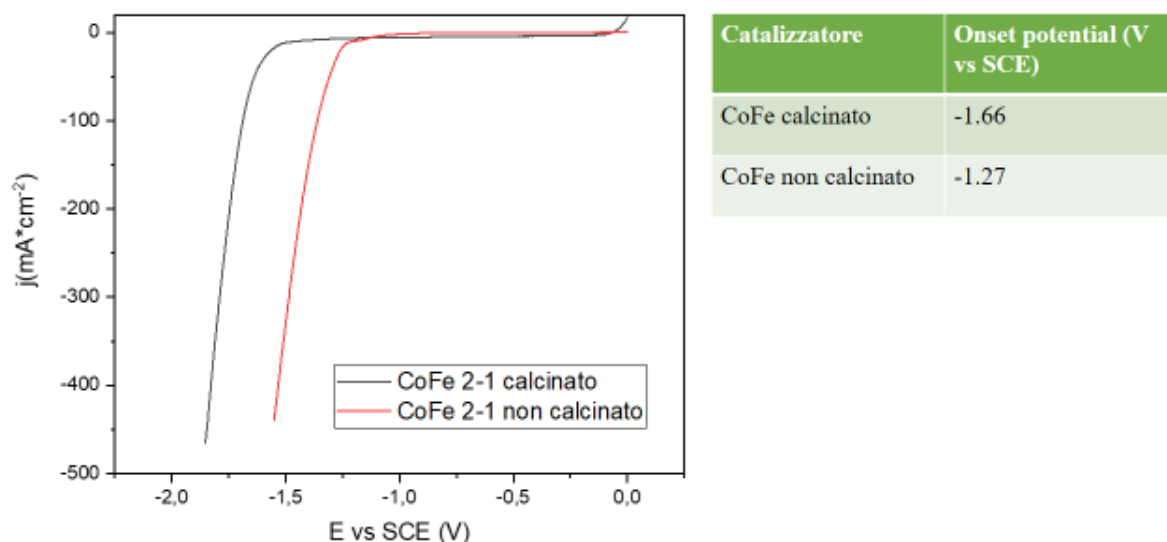


Figura 33 LSV: in nero catalizzatore CoFe con procedura di calcinazione a 200°C, in rosso catalizzatore non calcinato

La calcinazione del campione ha portato un significativo peggioramento dell'attività HER: l'onset potential è passato a -1.66V vs SCE, potenziali più negativi rispetto al campione non calcinato. Questo comportamento suggerisce una riduzione del numero o dell'efficacia dei siti attivi dopo trattamento termico. I catalizzatori LDH hanno molti gruppi OH e acqua all'interno della struttura che oltre i 150°C possono evaporare come acqua e provocare il collasso della struttura a strati o trasformarsi in fasi meno attive. Anche il supporto può subire modifiche e ossidarsi riducendo la conducibilità con il catalizzatore.

3.3.3. Variazione dei cicli di deposizione

Per valutare l'influenza del numero e della modalità dei cicli di ciclovoltammetria nel processo di elettrodeposizione, sono stati preparati catalizzatori mediante 4 cicli, 10 cicli e 2+2 cicli, tutti successivamente sottoposti ad attivazione 'ossidativa' e confrontati con la procedura standard (2 cicli). In prima analisi, sono stati confrontati i catalizzatori preparati tramite 4 cicli continui di ciclovoltammetria e 2 cicli seguiti da asciugatura e ulteriore 2 cicli, per valutare eventuali differenze nell'attività catalitica (*Figura 34 a*). Le LSV dei due catalizzatori in figura non mostrano particolari differenze ed entrambi hanno onset simili (-1.48 V vs SCE per il

catalizzatore 4 cicli, -1.50 V vs SCE catalizzatore 2+2 cicli). Il confronto tra i due approcci suggerisce che la presenza di un passaggio intermedio di asciugatura non apporta benefici significativi alla formazione della fase attiva né all'attività elettrocatalitica complessiva. Ciò indica che la crescita del film avviene in maniera omogenea e riproducibile anche con cicli consecutivi, rendendo superflui ulteriori passaggi nella procedura di deposizione. In *Figura 34 b)*, sono riportate le LSV ottenute dopo l'elettrodeposizione messe a confronto con il catalizzatore CoFe 2:1 ottenuto tramite 2 cicli di ciclovoltammetria e attivazione ossidativa.

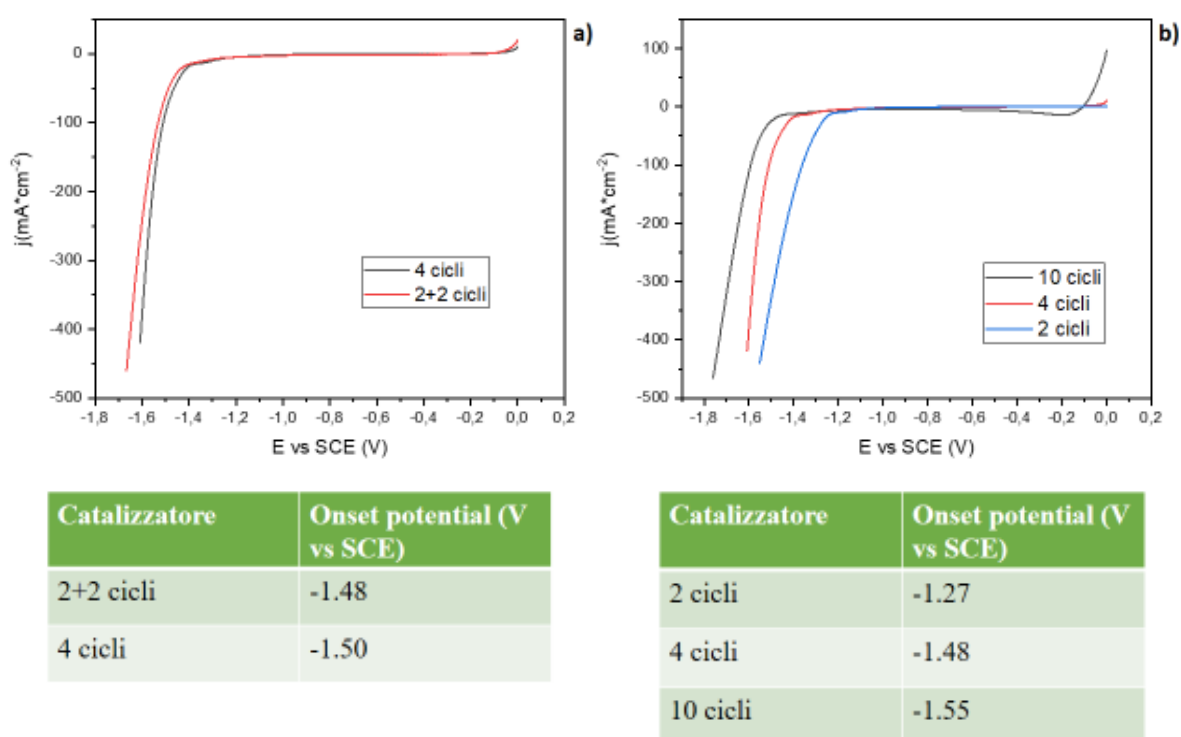


Figura 34 a) LSV di confronto tra 4 cicli continui e 2 cicli + 2; b) LSV di confronto tra 2 cicli (blu), 4 cicli (rosso), 10 cicli (nero)

L'onset potential scorre verso potenziali più negativi all'aumentare del numero di cicli di elettrodeposizione passando da -1.27V vs SCE per 2 cicli a -1.48V vs SCE per 4 cicli e -1.55V vs SCE per 10 cicli (*Tabella 9*).

Tabella 9 Onset potential catalizzatori con differenti cicli di elettrodeposizione

Catalizzatore	Onset potential (V vs SCE)
CoFe 2 cicli	-1.27
CoFe 4 cicli	-1.48
CoFe 10 cicli	-1.55

I motivi del peggioramento dell'attività catalitica possono essere connessi alla minore stabilità dell'LDH sul supporto, dovuto all'aumento dello spessore del catalizzatore. Dopo l'analisi LSV, è stato osservato materiale completamente staccato dal supporto e depositato sul fondo della cella, il che fa presupporre una scarsa adesione tra supporto e LDH. Inoltre, il supporto in Nichel, come detto precedentemente, svolge un ruolo attivo: strati di LDH più spessi possono rendere in nichel meno partecipe all'attività catalitica peggiorando le prestazioni.

Queste osservazioni suggeriscono che un numero eccessivo di cicli di elettrodeposizione non comporta un miglioramento delle performance, ma al contrario può portare a una diminuzione dell'attività catalitica a causa di problemi di adesione e di limitazioni nel ruolo sinergico del supporto.

3.3.4. Impregnazione del catalizzatore con nanoparticelle di platino

L'ultima modifica introdotta nel lavoro è stata la deposizione di nanoparticelle di platino (PtNPs) sul supporto in carbon paper, effettuata prima dell'elettrodeposizione del catalizzatore LDH. Le nanoparticelle di platino utilizzate presentano una dimensione media di circa 3 nm, morfologia piramidale e sono disperse in sospensione a una concentrazione di 470 µg/mL [47]. La deposizione è stata eseguita solo su un lato del supporto, mediante drop casting di 60 µL della soluzione e i campioni sono stati lasciati ad asciugare sotto cappa a temperatura ambiente. Sono stati preparati due campioni: uno con PtNPs depositate sul supporto mentre un secondo campione caratterizzato dalla deposizione di PtNPs sul supporto e successiva elettrodeposizione di LDH.

In Figura 35 sono riportate le LSV per i campioni: carbon paper bare, il supporto + PtNPs, il supporto + LDH e infine carbon paper + PtNPs + CoFe-LDH.

La deposizione delle PtNPs sul supporto incrementa notevolmente l'attività catalitica, l'onset potential migliora passando da -2,10 V vs SCE per il supporto a -1.74 V vs SCE per il supporto

+ PtNPs, un valore comparabile a quello del supporto con solo LDH elettrodepositato. Il miglior risultato è stato ottenuto per il campione composito Carbon paper + PtNPs + CoFe-LDH con un valore di onset potential pari a -1.65 V vs SCE evidenziando un effetto sinergico tra le nanoparticelle di platino e il catalizzatore elettrodepositato.

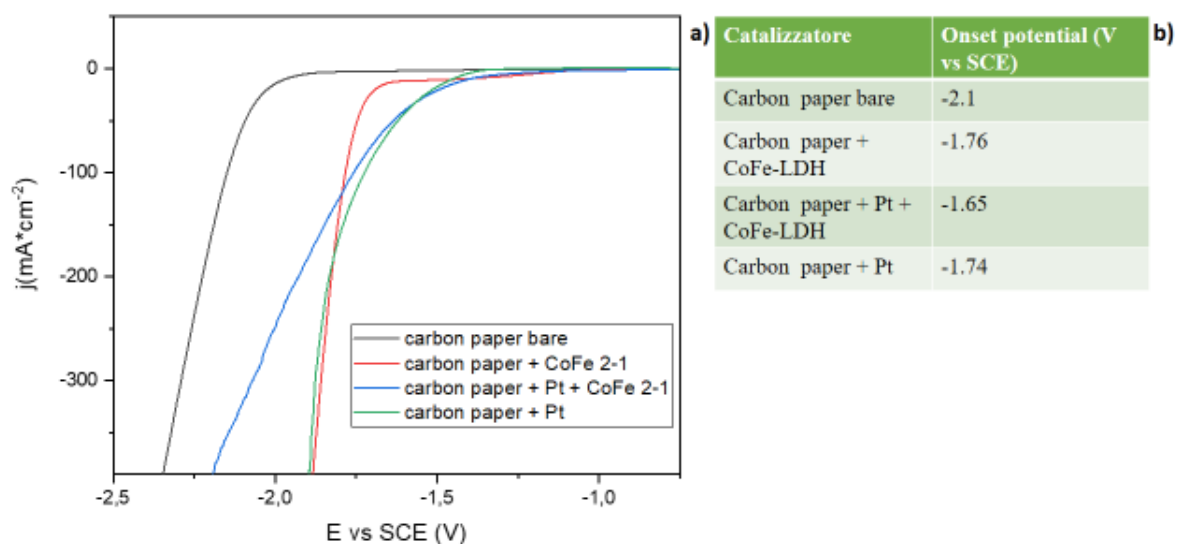


Figura 35 a) voltammogramma di confronto tra: carbon paper bare, carbon paper + Pt, carbon paper + CoFe 2:1, carbon paper + Pt + CoFe 2:1; b) onset potential dei campioni analizzati

Riportando le Tafel slope (*Tabella 10*), si osserva un valore elevato per il catalizzatore CoFe 2:1 depositato su carbon paper in presenza di platino (740 mV/dec). Per questo sistema, la LSV mostra la corrente più alta tra tutti i campioni, indicando le migliori prestazioni globali per l'HER. Tuttavia, il Tafel slope calcolato risulta molto elevato: ciò non riflette la cinetica dei singoli siti attivi. In sistemi complessi costituiti da materiali con differenti cinetiche, il calcolo del Tafel slope può restituire valori alti che non rappresentano la reale velocità della reazione. In altre parole, nonostante l'alto valore apparente della Tafel slope, il catalizzatore CoFe + Pt risulta comunque il più efficiente secondo la LSV.

Tabella 10 Tafel slope confronti con presenza di platino su supporto carbon paper

Campione	Tafel slope (mV/dec)
Carbon paper bare	340
Carbon paper + CoFe-LDH	170
Carbon paper + Pt + CoFe-LDH	290
Carbon paper + Pt	740

3.4 Stabilità operativa dei catalizzatori

3.4.1. Test di riproducibilità

Il catalizzatore CoFe 2:1, depositato su supporto di schiuma di nichel, è stato sintetizzato in tre preparazioni indipendenti al fine di valutare la riproducibilità della sintesi. In

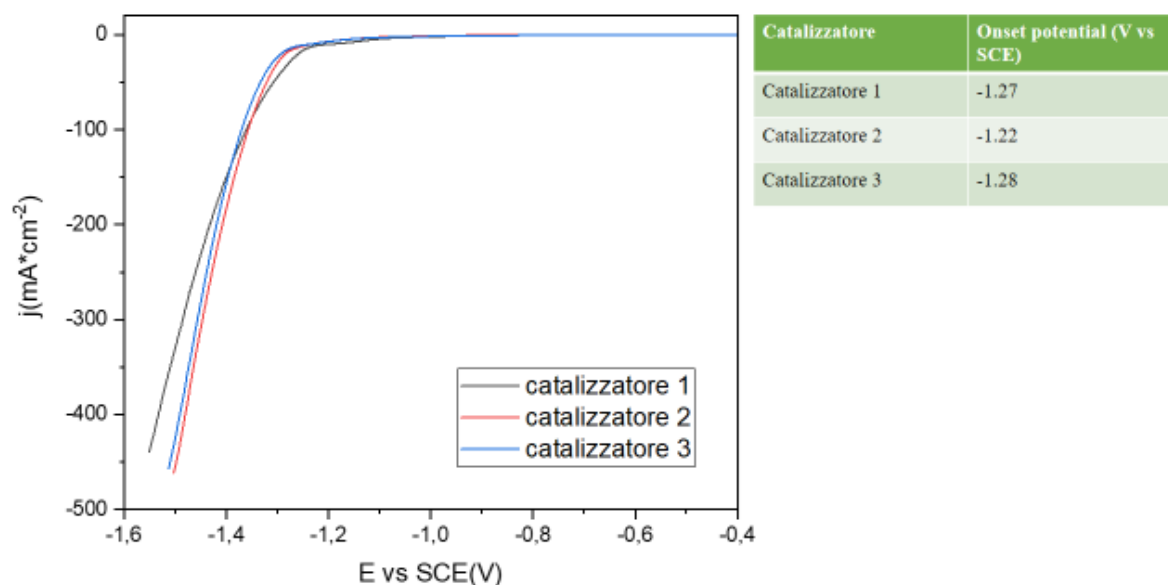


Figura 36 sono riportate le curve di polarizzazione lineare (LSV) dei tre differenti catalizzatori, insieme ai rispettivi valori di onset potential. I risultati evidenziano che il catalizzatore presenta una stabilità elettrochimica elevata e una riproducibilità significativa, mostrando onset potential molto simili tra le tre sintesi. Questa uniformità suggerisce che il metodo di deposizione utilizzato consente di ottenere un catalizzatore con prestazioni costanti, rendendolo promettente per applicazioni in HER su supporti di nichel.

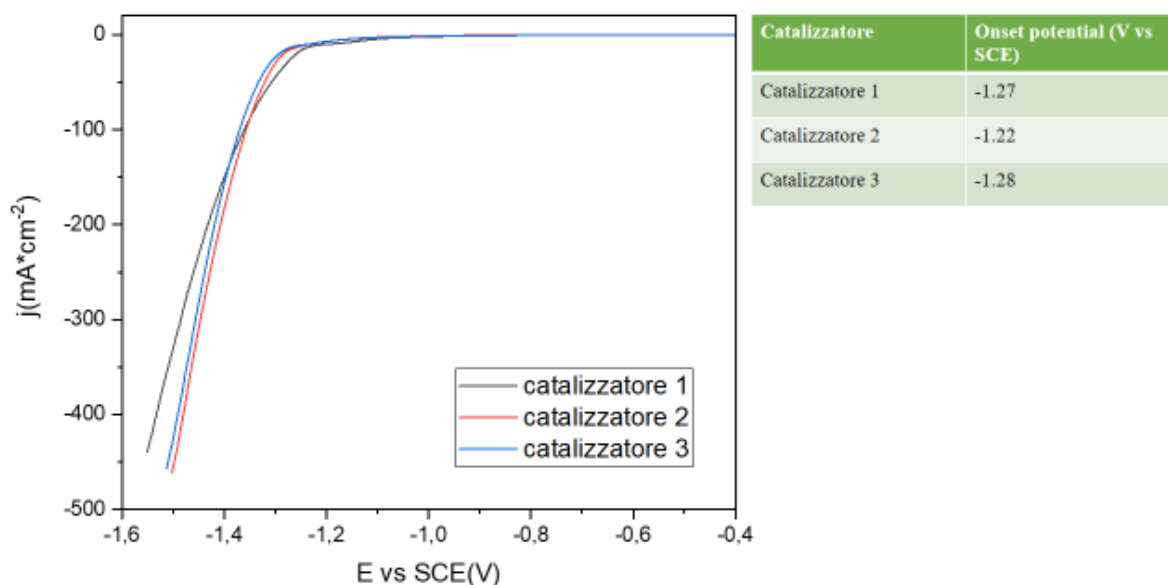


Figura 36 Riproducibilità del catalizzatore CoFe 2:1

3.4.2. Test di stabilità

Il test utilizzato per valutare la stabilità del catalizzatore è stato la cronopotenziometria, che permette di monitorare l'andamento del potenziale nel tempo applicando una corrente costante. Test prolungati forniscono informazioni sulla longevità e resistenza alla degradazione del catalizzatore, permettendo di verificare se mantiene la propria attività durante l'uso prolungato. Per effettuare i test in cronopotenziometria l'elettrodo è stato immerso in 25 ml di una soluzione di KOH 1M e l'analisi è stata condotta per 2 ore consecutive con una corrente costante di -100 mA. Imponendo una corrente negativa, l'elettrodo lavora come catodo, in questo modo è stato studiato il comportamento del catalizzatore per studi HER.

Se il catalizzatore è stabile, il potenziale richiesto per mantenere la corrente rimane stabile e costante, mentre se il catalizzatore degrada il potenziale aumenta poiché l'elettrocatalisi diventa meno efficace. L'andamento del catalizzatore, riportato in *Figura 37*, nelle 2 ore è lineare e stabile mantenendo un potenziale di -1.19 V vs SCE, evidenziando la buona stabilità e adesione del catalizzatore sul supporto e l'assenza di degrado significativo.

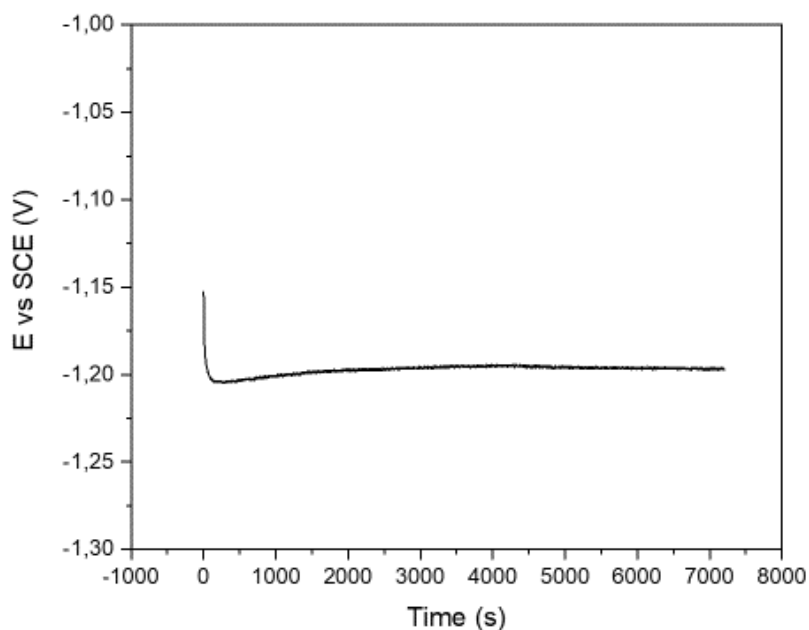


Figura 37 Cronopotenziometria del catalizzatore CoFe 2:1 effettuata per 2 h

3.5 Test in cella

Per valutare le prestazioni dei catalizzatori in condizioni operative reali, sono stati effettuati test elettrochimici in cella a membrana anionica (AEM). Il catalizzatore CoFe (rapporto 2:1) è stato impiegato come materiale attivo sul catodo per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER), mentre il catalizzatore NiFe (rapporto 3:1) è stato utilizzato sull'anodo per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER). Il catalizzatore NiFe (rapporto 3:1), impiegato come anodo per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER), è stato sviluppato e ottimizzato presso l'Università di Bologna nell'ambito di un lavoro di ricerca parallelo svolto da un collega, specificamente incentrato sulla formulazione di materiali attivi per l'OER [48].

I test sono stati condotti in soluzione di KOH 6 M con un flusso costante di 80 mL min^{-1} , condizioni che garantiscono un adeguato trasporto di massa ed evitano l'accumulo di gas sulle superfici elettrodiche. Per valutare la stabilità operativa dei catalizzatori, è stata eseguita una cronopotenziometria mantenendo la corrente operativa della cella a -100 mA cm^{-2} per 30 min, monitorando l'andamento del potenziale in funzione del tempo sotto condizioni di corrente costante (Figura 38).

I risultati mostrano un potenziale relativamente elevato, coerente con la presenza di resistenze interne della cella che non sono state ancora ottimizzate. Questo suggerisce che, sebbene i catalizzatori mostrino buona attività e stabilità, l'efficienza complessiva del dispositivo può

essere ulteriormente migliorata agendo sulla progettazione della cella e sulla riduzione delle perdite ohmiche.

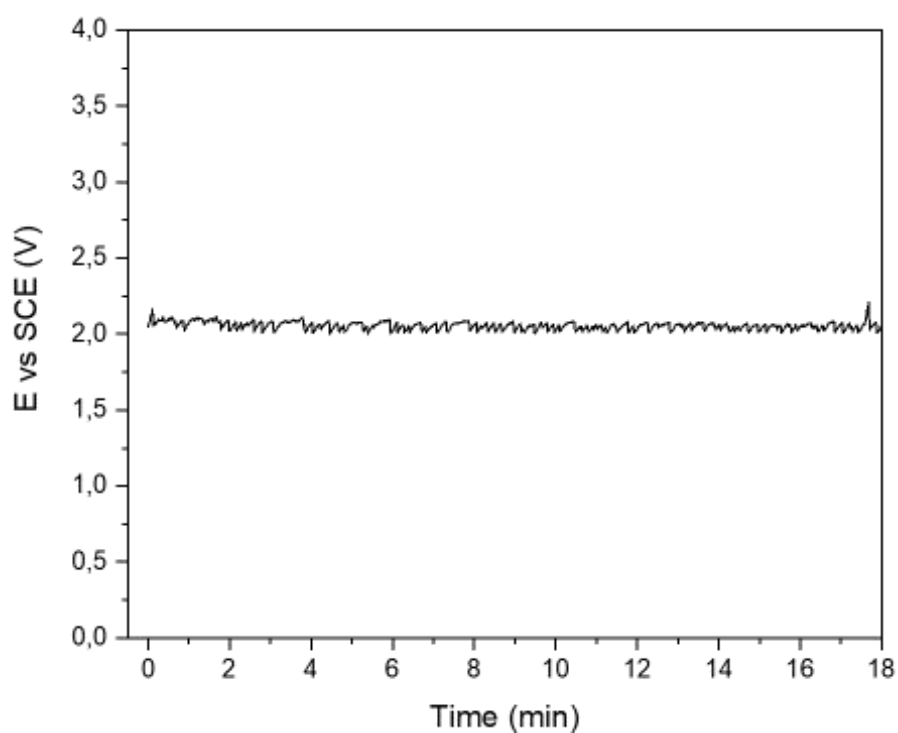


Figura 38 Cronopotenziometria della cella in flusso con corrente impostata a $-100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

4. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha affrontato lo sviluppo e la caratterizzazione di elettrocatalizzatori basati su idrossidi misti a doppio strato (LDH) per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) in elettrolisi alcalina con membrana a scambio anionico (AEM). L'obiettivo principale è stato la sintesi di elettrodi efficienti e stabili attraverso approcci di elettrodeposizione potenziodinamica, combinati con successive fasi di attivazione elettrochimica, al fine di ottimizzare l'attività catalitica e la robustezza dei materiali.

Nella fase di screening preliminare sono stati valutati diversi sistemi LDH binari a base di ferro contenenti Mn, Co e Ce, con differenti rapporti stechiometrici (3:1 e 2:1). Non sono state osservate differenze significative nell'attività catalitica tra le stechiometrie, per cui il rapporto 2:1 è stato scelto come riferimento, ottimizzando l'efficienza del materiale e riducendo l'impiego complessivo di metallo. L'introduzione del Ni nella sintesi di sistemi ternari NiMnFe ha evidenziato che concentrazioni elevate di Ni compromettevano la formazione di strutture lamellari ordinate, riducendo la superficie attiva e peggiorando le prestazioni. Analogamente, i sistemi binari NiCo hanno mostrato attività inferiore rispetto ai sistemi Fe-based, confermando che il Ni da solo non garantisce prestazioni elevate per l'HER.

Lo studio della doppia deposizione di CoFe 2:1 e MnFe 2:1 ha mostrato un miglioramento dell'attività elettrocatalitica su supporto inerte (carbon paper), grazie a una maggiore sinergia tra gli strati e all'esposizione dei siti attivi. Su Ni foam, supporto conduttivo e già attivo, la doppia deposizione non ha apportato benefici significativi, confermando che, in termini pratici, il CoFe 2:1 su Ni foam rappresenta la soluzione più semplice ed efficace.

Successivamente, sono state esplorate modifiche alla procedura di sintesi e attivazione del CoFe 2:1 per valutarne l'impatto sulle prestazioni. L'attivazione riduttiva ha peggiorato significativamente l'attività catalitica, confermando che la formazione di specie ossidate superficiali è essenziale per generare siti attivi efficienti. La calcinazione a 200°C ha causato un decremento delle prestazioni, probabilmente dovuto alla perdita di gruppi OH, al collasso parziale della struttura lamellare e a possibili alterazioni del supporto. L'aumento del numero di cicli di elettrodeposizione ha invece mostrato che film più spessi tendono a distaccarsi e a ridurre il contributo sinergico del supporto, determinando onset potential più negativi, rendendo la procedura standard con due cicli e attivazione ossidativa la più efficace per CoFe 2:1 su Ni foam.

L'aggiunta di PtNPs sul supporto in carbon paper ha evidenziato un effetto sinergico tra queste e il CoFe-LDH 2:1 elettrodepositato, migliorando l'onset potential rispetto ai singoli

componenti e suggerendo che la combinazione di LDH con metalli nobili in piccole quantità può incrementare l'attività catalitica senza compromettere la struttura del catalizzatore.

I test di riproducibilità e di stabilità operativa hanno confermato la consistenza dei risultati e la robustezza del CoFe 2:1 su Ni foam, mentre le prove in cella hanno dimostrato che il catalizzatore mantiene elevate prestazioni anche in condizioni operative realistiche, confermandone l'applicabilità in elettrolizzatori AEM sostenibili ed efficienti.

In conclusione, il CoFe 2:1 su Ni foam si è confermato il catalizzatore più performante e versatile tra i sistemi studiati, rappresentando un punto di riferimento per futuri studi volti all'ottimizzazione di LDH e alla loro applicazione in sistemi elettrochimici su larga scala. Il lavoro svolto fornisce indicazioni preziose per la progettazione di catalizzatori efficienti, stabili e facilmente preparabili, contribuendo allo sviluppo di soluzioni sostenibili per la produzione di idrogeno mediante elettrolisi alcalina.

Bibliografia

- [1] Y. Zhu, L. Li, H. Cheng, e J. Ma, «Alkaline Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalysts for Anion Exchange Membrane Water Electrolyzers: Progress and Perspective», *JACS Au*, vol. 4, fasc. 12, pp. 4639–4654, dic. 2024, doi: 10.1021/jacsau.4c00898.
- [2] M. Filonchyk, M. P. Peterson, L. Zhang, V. Hurynovich, e Y. He, «Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO₂, CH₄, and N₂O», *Sci. Total Environ.*, vol. 935, p. 173359, lug. 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.173359.
- [3] O. F. Noyan, M. M. Hasan, e N. Pala, «A Global Review of the Hydrogen Energy Eco-System», *Energies*, vol. 16, fasc. 3, Art. fasc. 3, gen. 2023, doi: 10.3390/en16031484.
- [4] H. Irshad *et al.*, «Electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions under neutral/near-neutral conditions: Summary and challenges», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 137, pp. 1009–1041, giu. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.02.246.
- [5] «UtilizziDeIdrogeno.pdf». Consultato: 18 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: <https://eniscuola.eni.com/assets/documents/ita/eniscuola/energia/idrogeno/UtilizziDeIdrogeno.pdf>
- [6] S. Shiva Kumar e H. Lim, «An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production», *Energy Rep.*, vol. 8, pp. 13793–13813, nov. 2022, doi: 10.1016/j.egy.2022.10.127.
- [7] «Hydrogen demand – Global Hydrogen Review 2024 – Analysis», IEA. Consultato: 27 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024/hydrogen-demand>
- [8] «Hydrogen», IEA. Consultato: 18 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: <https://www.iea.org/energy-system/low-emission-fuels/hydrogen>
- [9] A. I. Osman *et al.*, «Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review», *Environ. Chem. Lett.*, vol. 20, fasc. 1, pp. 153–188, feb. 2022, doi: 10.1007/s10311-021-01322-8.
- [10] «Types of hydrogen fuel - Energy Education». Consultato: 16 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Types_of_hydrogen_fuel
- [11] Q. Xu *et al.*, «Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer: Electrode Design, Lab-Scaled Testing System and Performance Evaluation», *EnergyChem*, vol. 4, fasc. 5, p. 100087, set. 2022, doi: 10.1016/j.enchem.2022.100087.
- [12] «Idrogeno green, carburante futuro: utilizzo di potenziostati per sviluppare nuovi catalizzatori per la produzione di idrogeno». Consultato: 11 maggio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.metrohm.com/it_it/discover/blog/20-21/green-hydrogen--future-fuel--using-potentiostats-to-develop-new-.html
- [13] «(PDF) Synthesis of Polysulfone and Zirconium Oxide Coated Asbestos Composite Separators for Alkaline Water Electrolysis», ResearchGate. Consultato: 18 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.researchgate.net/publication/317418102_Synthesis_of_Polysulfone_and_Zirconium_Oxide_Coated_Asbestos_Composite_Separators_for_Alkaline_Water_Electrolysis
- [14] M. Amirsalehi *et al.*, «Low-cost, high-performance electrodes for PGM-free AEM water electrolyzers: Structural optimization of NiMo-based cathodes», *Appl. Catal. B Environ. Energy*, vol. 378, p. 125558, dic. 2025, doi: 10.1016/j.apcatb.2025.125558.
- [15] Y. Zhong, X. Xia, F. Shi, J. Zhan, J. Tu, e H. J. Fan, «Transition Metal Carbides and Nitrides in Energy Storage and Conversion», *Adv. Sci. Weinh. Baden-Wurt. Ger.*, vol. 3, fasc. 5, p. 1500286, mag. 2016, doi: 10.1002/advs.201500286.

- [16] A. M. Ahmed, A. M. Abdelrahim, M. G. Abd El-Moghny, W. M. Morsi, e M. S. El-Deab, «Exceptional electrocatalytic performance of NiMoO₄@in-situ functionalized graphite felt towards hydrogen evolution reaction utilizing a facile electrodeposition process», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 98, pp. 708–718, gen. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.12.083.
- [17] «Electrochemically embedded heterostructured Ni/NiS anchored onto carbon paper as bifunctional electrocatalysts for urea oxidation and hydrogen evolution reaction», *RSC Adv.*, vol. 15, fasc. 1, pp. 14–25, gen. 2025, doi: 10.1039/d4ra07418a.
- [18] L. Xiao, P. Yao, T. Xue, e F. Li, «One-step electrodeposition synthesis of Ni/NiS_x@NF catalyst on nickel foam (NF) for hydrogen evolution reaction», *Mol. Catal.*, vol. 511, p. 111694, lug. 2021, doi: 10.1016/j.mcat.2021.111694.
- [19] M. Lee, J. Won, H. Shin, J. Lee, M. H. Lee, e S. Oh, «Porous Ni–Fe–Cr electrocatalyst for the oxygen and hydrogen evolution reaction via facile one-step electrodeposition», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 51, pp. 536–544, gen. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.10.112.
- [20] Z. Zhang, Y. Wu, e D. Zhang, «Potentiostatic electrodeposition of cost-effective and efficient Ni–Fe electrocatalysts on Ni foam for the alkaline hydrogen evolution reaction», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 47, fasc. 3, pp. 1425–1434, gen. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.150.
- [21] Y. Wu, Y. Zhang, Y. Wang, Z. He, Z. Gu, e S. You, «Potentiostatic electrodeposited of Ni–Fe–Sn on Ni foam served as an excellent electrocatalyst for hydrogen evolution reaction», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 46, fasc. 53, pp. 26930–26939, ago. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.189.
- [22] S. Wang *et al.*, «3D hierarchical nanostructured NiCo-LDH/Cu electrode for efficient alkaline hydrogen evolution», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 972, p. 118611, nov. 2024, doi: 10.1016/j.jelechem.2024.118611.
- [23] I. Gualandi, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, V. Prevot, e C. Mousty, «Electrodeposition of Layered Double Hydroxides on platinum: Insights into the reactions sequence», *Electrochimica Acta*, vol. 152, pp. 75–83, gen. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.096.
- [24] I. Gualandi *et al.*, «Ni/Al Layered Double Hydroxide and Carbon Nanomaterial Composites for Glucose Sensing», *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, fasc. 1, pp. 143–155, gen. 2019, doi: 10.1021/acsanm.8b01765.
- [25] H. S. Jadhav, A. Roy, B. Z. Desalegan, e J. G. Seo, «An advanced and highly efficient Ce assisted NiFe-LDH electrocatalyst for overall water splitting», *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, fasc. 1, pp. 312–323, dic. 2019, doi: 10.1039/C9SE00700H.
- [26] C. Liu *et al.*, «NiFe-LDH/co/C@NF composite electrocatalyst with enhanced oxygen evolution reaction performance», *Solid State Commun.*, vol. 401, p. 115939, lug. 2025, doi: 10.1016/j.ssc.2025.115939.
- [27] G. Tsotridis e A. Pilenga, *EU harmonized protocols for testing of low temperature water electrolysis*. Publications Office of the European Union, 2021. Consultato: 26 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: <https://data.europa.eu/doi/10.2760/58880>
- [28] A. Raveendran, M. Chandran, e R. Dhanusuraman, «A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts», *RSC Adv.*, vol. 13, fasc. 6, pp. 3843–3876, gen. 2023, doi: 10.1039/D2RA07642J.
- [29] T. B. Ferriday, P. H. Middleton, e M. L. Kolhe, «Review of the Hydrogen Evolution Reaction—A Basic Approach», *Energies*, vol. 14, fasc. 24, Art. fasc. 24, gen. 2021, doi: 10.3390/en14248535.

- [30] M. Chatenet *et al.*, «Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 51, fasc. 11, pp. 4583–4762, giu. 2022, doi: 10.1039/D0CS01079K.
- [31] S. Chen *et al.*, «Advances of layered double hydroxide electrocatalysts for high-current-density alkaline water/seawater splitting», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 510, p. 215832, lug. 2024, doi: 10.1016/j.ccr.2024.215832.
- [32] G. Arrabito *et al.*, «Layered Double Hydroxides: A Toolbox for Chemistry and Biology», *Crystals*, vol. 9, fasc. 7, Art. fasc. 7, lug. 2019, doi: 10.3390/cryst9070361.
- [33] F. Dionigi *et al.*, «In-situ structure and catalytic mechanism of NiFe and CoFe layered double hydroxides during oxygen evolution», *Nat. Commun.*, vol. 11, fasc. 1, p. 2522, mag. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-16237-1.
- [34] A. A. Altalhi, E. A. Mohamed, e N. A. Negm, «Recent advances in layered double hydroxide (LDH)-based materials: fabrication, modification strategies, characterization, promising environmental catalytic applications, and prospective aspects», *Energy Adv.*, vol. 3, fasc. 9, pp. 2136–2151, set. 2024, doi: 10.1039/D4YA00272E.
- [35] R. C. Rohit, A. D. Jagadale, S. K. Shinde, e D.-Y. Kim, «A review on electrodeposited layered double hydroxides for energy and environmental applications», *Mater. Today Commun.*, vol. 27, p. 102275, giu. 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102275.
- [36] E. Musella *et al.*, «Electrosynthesis and characterization of Layered Double Hydroxides on different supports», *Appl. Clay Sci.*, vol. 202, p. 105949, mar. 2021, doi: 10.1016/j.clay.2020.105949.
- [37] «X-Cell – The Most Flexible Electrolysis Cell for R&D», Redox Flow. Consultato: 21 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: <https://redox-flow.com/product/x-cell/>
- [38] H. H. Willard, A. c. di, *Instrumental methods of analysis*, 7. ed., 6. pr. Belmont, Calif: Wadsworth, 1993.
- [39] D. A. Skoog, J. F. Holler, S. R. Crouch, e L. Sabbatini, *Chimica analitica strumentale*, Seconda edizione. Napoli: Edises, 2009.
- [40] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, e T. F. Jaramillo, «Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, fasc. 45, pp. 16977–16987, nov. 2013, doi: 10.1021/ja407115p.
- [41] A. J. Bard, L. R. Faulkner, e H. S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Third edition. Hoboken, NJ, USA Chichester, West Sussex, UK: Wiley, 2022.
- [42] E. Musella *et al.*, «Newly developed electrochemical synthesis of Co-based layered double hydroxides: toward noble metal-free electro-catalysis», *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, fasc. 18, pp. 11241–11249, mag. 2019, doi: 10.1039/C8TA11812D.
- [43] D. Tonelli, I. Gualandi, E. Musella, e E. Scavetta, «Synthesis and Characterization of Layered Double Hydroxides as Materials for Electrocatalytic Applications», *Nanomaterials*, vol. 11, fasc. 3, Art. fasc. 3, mar. 2021, doi: 10.3390/nano11030725.
- [44] «AEM di Enapter», Enapter. Consultato: 18 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://enapter.com/it/aem-di-enapter/>
- [45] O. Aalling-Frederiksen *et al.*, «Structural Changes of NiFe Layered Double Hydroxides During the Oxygen Evolution Reaction: A Diffraction and Total Scattering Operando Study», *Small*, vol. 21, fasc. 12, p. 2411211, 2025, doi: 10.1002/smll.202411211.
- [46] X. Hu, X. Tian, Y.-W. Lin, e Z. Wang, «Nickel foam and stainless steel mesh as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and overall water splitting in alkaline media», *RSC Adv.*, vol. 9, fasc. 54, pp. 31563–31571, 2019, doi: 10.1039/C9RA07258F.
- [47] V. Mastronardi *et al.*, «Ultrasmall, Coating-Free, Pyramidal Platinum Nanoparticles for High Stability Fuel Cell Oxygen Reduction», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, fasc. 32, pp. 36570–36581, ago. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c07738.

- [48] «Sviluppo e caratterizzazione di sistemi catalitici per il comparto anodico di un elettrolizzatore AEM - Davide Bigoni».