



Clara Saetta

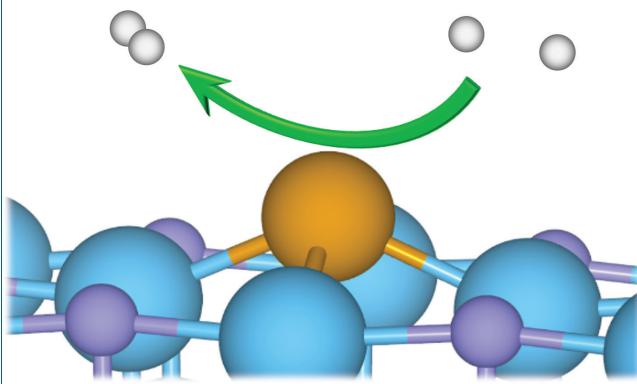
Dipartimento di Scienze Chimiche Geologiche e Ambientali
Università degli Studi Milano-Bicocca
c.saetta@campus.unimib.it

<http://dx.medra.org/10.17374/CI.2026.108.1.52>

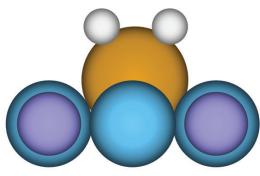
CATALISI A SINGOLO ATOMO: COSA CONTA DAVVERO

La produzione sostenibile di idrogeno richiede catalizzatori efficienti e stabili per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER). In questo contributo viene presentato uno studio teorico basato sulla teoria del funzionale della densità (DFT) su catalizzatori a singolo atomo (SAC) supportati su nitruro di titanio (TiN) e sullo studio del meccanismo della HER sui SAC. Il lavoro evidenzia come la descrizione accurata degli intermedi di reazione e delle condizioni operative sia cruciale per uno screening affidabile di nuovi materiali catalitici.

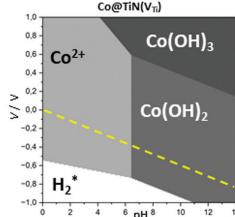
Evoluzione di Idrogeno su TiN



Complessi dell'H₂



Diagrammi di stabilità



Schema riassuntivo del lavoro: illustra l'inclusione di complessi dell'idrogeno e di diagrammi di stabilità per predire l'attività catalitica di Single-Atom Catalyst

a singolo atomo (Single-Atom Catalysts, SACs) [1], composti da atomi metallici singoli dispersi su un supporto solido al momento rappresentano una strategia promettente. Essi, infatti, consentono di massimizzare l'utilizzo del metallo attivo e di ottenere siti catalitici ben definiti, come in catalisi omogenea, rendendo semplice al tempo stesso la separazione dei prodotti, come in catalisi omogenea. Al contempo, la loro progettazione razionale richiede strumenti predittivi affidabili in grado di valutare non solo l'attività, ma anche la stabilità in condizioni operative realistiche; per questo ci si affida a simulazioni che permettono di accedere al livello atomico di questi oggetti.

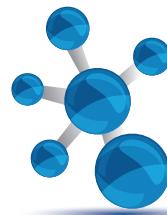
Metodi

Nello studio è stato utilizzato un approccio computazionale basato sulla teoria del funzionale della densità (DFT) per studiare SACs ancorati su nitruro di titanio (TiN) [2], un supporto conduttivo e chimicamente robusto. È stato creato un piccolo database di 16 catalizzatori usando 8 metalli ancorati nelle vacanze di azoto o titanio del nitruro; di questi si è indagata la reattività e la stabilità grazie all'uso dei diagrammi di Pourbaix. Oltre alla descrizione convenzionale dell'intermedio adsorbito H*, lo studio ha messo in evidenza il ruolo di intermedi non convenzionali, come complessi molecolari di idrogeno legati al sito metallico [3]. Particolare attenzione è stata dedicata alla scelta del funzionale di scambio correlazione e alla valutazione della stabilità dei singoli atomi in funzione del pH e del potenziale applicato, aspetti spesso trascurati negli screening teorici semplificati [4].

Introduzione

L'idrogeno è considerato uno dei principali vettori energetici per una transizione verso sistemi a basse emissioni di carbonio. La sua produzione tramite elettrolisi dell'acqua è tuttavia fortemente dipendente dall'efficienza dei catalizzatori coinvolti nella reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER). I catalizzatori

A Clara Saetta è stato conferito il "Premio di laurea Nordio" 2025 dalla Divisione di Chimica teorica e computazione della SCI.



Risultati

In questa sezione viene mostrato come la progressiva inclusione di dati che ci fanno avvicinare alla complessità sperimentale, ci guida verso la riduzione di candidati promettenti a partire dal database iniziale. Infatti, i risultati ottenuti mostrano che l'attività catalitica prevista può cambiare significativamente quando si includono intermedi alternativi al classico H^* . In diversi casi, la formazione di complessi dell' H_2 risulta energeticamente competitiva e modifica il meccanismo di reazione, riducendo il numero di catalizzatori attivi da sedici a dodici, considerando il solo H^* , fino a 6, considerando la formazione di complessi. Questa è un'ulteriore evidenza che i SACs presentano similarità con catalizzatori omogenei e complessi di coordinazione, sottolineando la necessità di un proprio approccio di modeling. Inoltre, l'analisi della stabilità evidenzia che non tutti i sistemi teoricamente attivi sono effettivamente sostenibili in condizioni elettrochimiche realistiche, riducendo il numero di candidati realmente promettenti a due sui sedici catalizzatori investigati: Pd e Pt su TiN con vacanza di azoto. Questo risultato è di particolare interesse, in quanto possiamo trovare in letteratura lavori che riportano proprio l'uso di tali metalli supportati su TiN per l'evoluzione di idrogeno. Tutto ciò va a riprova del fatto che l'accuratezza del modello non è fine a sé stessa ma è necessaria a spiegare o addirittura predire le proprietà catalitiche dei materiali. In generale, questi aspetti suggeriscono che il solo descrittore termodinamico basato sull'energia di adsorbimento dell'idrogeno non è sufficiente per una valutazione completa delle prestazioni dei SACs, evidenziando la necessità di un framework teorico unico differente in cui modellare questa particolare classe di catalizzatori. Una discussione più completa esaustiva si può trovare al link <https://doi.org/10.1002/smll.202401058>.



Implicazioni e prospettive

Dal punto di vista applicativo, lo studio fornisce criteri più robusti per lo screening computazionale di catalizzatori per la reazione di evoluzione di idrogeno. L'utilizzo di supporti come il nitruro di titanio (TiN), combinato con una descrizione teorica più realistica, apre la strada allo sviluppo di materiali efficienti e potenzialmente meno costosi rispetto ai catalizzatori nobili tradizionali. L'integrazione sistematica di attività e stabilità nei modelli computazionali rappresenta un passo fondamentale verso una progettazione ra-

zionale di catalizzatori per la produzione sostenibile di idrogeno, guardando a una collaborazione tra mondo sperimentale e mondo computazionale più comunicativa ed efficace.

Conclusioni

Il contributo dimostra come un approccio DFT avanzato, che tenga conto di intermedi di reazione non convenzionali e di condizioni operative realistiche, sia essenziale per valutare in modo affidabile i catalizzatori a singolo atomo per la reazione di evoluzione dell'idrogeno. Ciò si va a contrapporre al tradizionale studio dei Single-Atom Catalysts, che normalmente vengono modellati ispirandosi alla catalisi eterogenea. Tuttavia, questi oggetti sono reminiscenti dei complessi di coordinazione che si usano in catalisi omogenea, suggerendo la necessità dell'approccio ibrido che è stato usato in questo lavoro. I risultati forniscono una "guida" utile per futuri studi teorici e sperimentali nel campo della catalisi elettrochimica a singolo atomo.

Ringraziamenti

Si ringraziano Gianfranco Pacchioni, Livia Giordano, Giovanni Di Liberto e Ilaria Barocco per il supporto scientifico e le preziose discussioni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] X.F. Yang, A. Wang *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**(8), 1740.
- [2] C. Saetta, I. Barocco *et al.*, *Small*, 2024, **20**(37), 2401058, DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.202401058>
- [3] G. Di Liberto, L.A. Cipriano, G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**(48), 20431.
- [4] G. Di Liberto, L. Giordano, G. Pacchioni, *ACS Catal.*, 2024, **14**(1), 45.

Single-Atom Catalysis: What Really Matters

Sustainable hydrogen production relies on efficient and durable catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER). Here we present a density functional theory study on single atom catalysts (SACs) supported on titanium nitride (TiN) with a focus on HER mechanism on SACs. The work highlights the importance of accurately describing reaction intermediates and operating conditions to achieve reliable computational screening of HER catalysts.