



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELL'INSUBRIA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE

Sviluppo di materiali nanostrutturati e apparati per applicazioni in catalisi eterogenea.

TESI DI DOTTORATO DI RICERCA DI

LUCA OSTINELLI

XXIV CICLO

TUTOR: PROF. SANDRO RECCHIA

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

Development of nanostructured materials and setup for application in heterogeneous catalysis.

The doctoral research period was devoted to the development of new ideas in the field of heterogeneous catalysis, involving both the realisation of novel apparatus for the study of catalysts and the synthesis of new catalytic materials.

A new apparatus for the study of selectivity in oxidative dehydrogenation reaction was initially setup aiming at studying the performances of new saponite catalysts. These materials have been shown to lead to coke productivity during ODH reaction (1). These data gave us the idea to use saponite materials as polymer flame retardant. The clay material flame retardant effect is due to two synergic effect: the creation of a protective inorganic layer on the surface of the polymer matrix and the formation of char laminar structures (2). Our purpose was to increase the catalytic conversion performances of propene to coke by exploiting both acid saponite sites and vanadium species. The catalytic performances of different saponite materials toward propene ODH reaction was studied. Different metal-free acidic saponites (containing different amount of Brønsted acid sites) and V-containing saponite both acidic and non-acidic were investigated.

We found that the synergic effect of acidic site and Vanadium presence allow to the system (HV-Sap) to reach the highest low temperature activities and it is the only system that still maintain a positive coke production at 773 K.

The second research field is the development of apparatus suitable for planar catalyst libraries tests. A reactor which is able to scan small active catalytic surfaces using very low gas flow was developed and successfully tested in our laboratories. The reactor is designed to allow a continuous scanning test on a reduced circular area without any sealing system. The system consists of two main parts: the sample holder and the reactor head. The sample holder is mounted on a movable XYZ stage to set the relative 3D position with respect the fixed reactor head position. The reactor head

features a little open chamber at the bottom; the reactant gas mixture is fed by a hose in the middle of the chamber, whereas the reaction gases are extracted by a side hose. The entire system (reactor head and sample holder) is located in a controlled argon atmosphere chamber. The product gas mixture is confined and diluted in-situ by a flow of inert leakage gas from the controlled external atmosphere. The product gas mixtures are analysed by a downstream quadrupole-based mass spectrometer. Two model reactions were used to develop the scanning reactor: the hydrogenation of 1-3 butadiene over Pd nano-structured and the CO oxidation reaction over gold supported on titania

Finally, the possibility to obtain hydrogen from the photoproduction of renewable chemicals is investigated. At present, hydrogen is mainly produced from fossil fuels (3); a very interesting hydrogen source is water-splitting but, in spite of the intense research activities registered in the last decades, pure water splitting is still far from any technological application due to the complexity of the process and its inherent drawbacks. In particular, the main issue is the fast recombination between H₂ and O₂ (thermodynamically favourable inverse reaction) or between photogenerated electrons and holes.

A different approach to photoproduction is the use of organic compound as sacrificial agent for the hole sequestration (4): this reaction is accordingly called photoreforming. In particular, the catalytic photoreforming of ethanol and glycerol is investigated in this study. The first is obtained from carbohydrates fermentation and glycerol is the main byproduct of trans-etherification reaction for biodiesel production, being both cheap and widely available chemicals.

We want to study bimetallic gold-platinum systems supported over titania; a number of application of monometallic system in photoreforming are known in the literature (5, 6) and bimetallic systems are known to show optimal performances as catalytic system for a large number of reactions (7) but they have never been used as photocatalysts. The bimetallic system showed the highest activity during the photoreforming reaction of ethanol but during the reactions with glycerol solution the presence of both metal didn't improve the reactivity of the system. Also the activity of photodeposited system were investigated on glycerol photoreforming with UV-A light. The hydrogen production rate of photodeposited gold monometallic system is close to the

impregnated bimetallic system; the photodeposited bimetallic system showed a hydrogen production rate of $3400 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ after 6 reaction hours, $1000 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ higher than bimetallic impregnated system.

1. **Carniato, F, et al.** 2009, Catal. Lett., Vol. 131, pp. 42-48.
2. **Pastore, H O, et al.** 2004, Macromol. Mater. Eng., p. 289.
3. **Ewan, BCR and Allen, RWK.** 8, 2005, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 30, p. 809.
4. **Chen, X, et al.** 2010, Chem. Rev., Vol. 110, pp. 6503-6570.
5. **Joo, S H, et al.** 2001, Nature, Vol. 412, pp. 169-172.
6. **Greaves, J, et al.** 4, 2006, Gold Bulletin, Vol. 39, pp. 216-219.
7. **Jiang, H L and Xu, Q.** 2011, J. Mat. Chem., Vol. 21, pp. 13705-13725.

Sviluppo di materiali nanostrutturati e apparati per applicazioni in catalisi eterogenea.

Tre sono state le linee principali di ricerca seguite durante il dottorato; due di queste hanno avuto come filo conduttore lo sviluppo di sistemi per il test di catalizzatori e il loro utilizzo su sistemi per cui sono stati preparati. Il terzo argomento è stato invece stato portato avanti parallelamente agli altri due ed è più legato allo sviluppo di materiali rispetto che al sistema per il loro test.

Il primo lavoro svolto è stato legato allo sviluppo un sistema che permettesse di indagare la capacità di diversi materiali, appartenenti alla classe delle saponiti e contenenti o meno metalli attivi, di variare la selettività delle reazioni di deidrogenazione ossidativa (ODH) verso la produzione di composti carboniosi (coke), dato che una prima evidenza di questa tipo di selettività è presente in letteratura (1). Avendo visto questi primi dati, si è pensato di poter proporre i materiali saponitici come possibili additivi anti fiamma da utilizzare nei polimeri. L'attività antifiamma dei composti argillosi, di cui la saponite fa parte, è infatti dovuta principalmente a due effetti sinergici (2): la particolare struttura lamellare dei materiali argillosi, che in condizioni di combustione va a formare degli strati protettivi, e il secondo effetto è la produzione di nuovi strati di natura carboniosa mediante la degradazione della matrice polimerica. Durante il lavoro è stato valutato l'effetto sulla quantità di coke formato durante le reazioni condotte a determinate temperature (350-450-500°C), al variare della struttura saponitica; sono stati studiati gli effetti relativi alla presenza di vanadio, metallo largamente utilizzato nelle ODH e all'acidità indotta nei materiali tramite processi di scambio ionico. Per comprendere a pieno l'utilizzabilità del sistema come additivo antifiamma, anche la montmorillonite, un minerale appartenente alla famiglia delle argille e già utilizzato come additivo, è stata testata nella stessa reazione come materiale di riferimento. I risultati ottenuti permettono di affermare che se riconduciamo l'attività antifiamma delle argille alla loro struttura e alla quantità di coke formato durante le reazioni di combustione, i sistemi saponitici contenenti

vanadio e con siti acidi indotti sulla superficie hanno mostrato caratteristiche migliori rispetto al sistema di riferimento.

La seconda tematica di ricerca è legata allo sviluppo di un reattore per il test di sistemi catalitici planari, in grado di compiere scansioni su superfici a diversa reattività. Durante la progettazione sono stati analizzati diversi sistemi già esistenti (3) (4) (5) (6) e successivamente si è cercato di unire i vantaggi di questi sistemi cercando contemporaneamente di eliminare quelli che risultavano essere dei punti deboli. Il primo modello di reattore è stato costruito e testato conducendo due reazioni su altrettanti sistemi catalitici. La prima reazione condotta è stata l'idrogenazione del 1,3-butadiene, questa è stata svolta su catalizzatori planari costituiti da un film sottile di palladio supportato su silice; su questa reazione sono state condotte anche le prime prove di scansione. La seconda reazione testata è stata l'ossidazione del monossido di carbonio condotta su un film di catalizzatore costituito da Au supportato su titania; il film è stato creato spalmando una pasta ottenuta bagnando la titania con alcune gocce di acqua milliQ. Il punto sensibile del prototipo risulta essere la testa di misura e la prima progettata ha dimostrato delle carenze in quanto, non è stata in grado di dare buoni risultati sulle scansioni e non è stata in grado di misurare l'attività del secondo tipo di catalizzatore; questi problemi sono stati ricondotti principalmente a uno scarso riscaldamento dei gas ed a una non perfetta simmetria della zona di aspirazione dei prodotti. Per cercare di supplire alle carenze della prima testa di reazione, è stata progettata una nuova testa ed è stata provata con le stesse reazioni; il nuovo prototipo si è dimostrato molto più sensibile rispetto al primo nella reazione di idrogenazione ed inoltre è stato in grado di misurare un'attività anche nella reazione di ossidazione del CO. Inoltre con una prova di scansione si è riusciti a stimare il diametro sensibile della nuova testa sviluppata che è risultato essere di 6 mm cioè un'area sensibile di 28 mm², confermando che il sistema di confinamento dei gas ideato risulta funzionare.

L'ultimo lavoro seguito ha riguardato la produzione fotocatalitica di idrogeno da fonti rinnovabili. Essendo l'idrogeno considerato un vettore "pulito" di energia è necessario trovare delle fonti per la sua produzione altrettanto "pulite", infatti l'idrogeno oggi prodotto deriva quasi totalmente da fonti non rinnovabili e legate ai combustibili fossili (7). Una risposta molto semplice alla richiesta di una fonte pulita sarebbe il processo di fotodissociazione dell'acqua ma, come vedremo, al momento alcune difficoltà rendono questa reazione poco interessante.

Molto più interessanti risultano i processi in cui ad ossidarsi sono composti organici presenti in soluzione acquosa (8), si parla quindi di processi di fotoreforming. Due sono i composti organici che sono stati studiati il glicerolo e l'etanolo. L'etanolo è facilmente ottenibile dai processi di fermentazione alcolica degli zuccheri mentre il glicerolo è ottenuto come scarto dai processi di produzione del biodiesel; sono quindi entrambe sostanze facilmente reperibile in elevata quantità e a costi modesti.

I sistemi indagati sono costituiti da nanoparticelle di oro e platino supportate da biossido di titanio; la scelta di questi sistemi è da ricondursi alla presenza in letteratura di lavori che presentano l'attività di sistemi monometallici nelle reazioni di fotoreforming (9) (10). Sistemi bimetallici contenenti Pt e Au sono stati utilizzati per diverse reazioni catalitiche (11) ma non sono mai stati indagati gli effetti dovuti alla copresenza dei due metalli. Il sistema bimetallico ha mostrato la maggior attività durante il fotoreforming dell'etanolo ma nella reazione con glicerolo la presenza contemporanea dei due metalli non incrementa la produzione di idrogeno. Anche dei sistemi ottenuti tramite fotodeposizione sono stati testati nella reazione di fotoreforming del glicerolo con irraggiamento di luce UV-A. Il sistema monometallico fotodeposto con oro mostra la stessa attività del sistema bimetallico impregnato; mentre il sistema fotodeposto bimetallico ha una velocità di produzione di idrogeno dopo sei ore di reazione di $3400 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, maggiore di $1000 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ rispetto al sistema bimetallico fotodeposto.

1. **Carniato, F, et al.** 2009, Catal. Lett., Vol. 131, p. 42-48.
2. **Zanetti, M, et al.** 2002, Chem. Mater., Vol. 14, p. 881.
3. **Cong, P J, et al.** 1999, Angew. Chem. Int., Vol. 38, p. 484.
4. **Orschel, M, et al.** 1999, Angew. Chem. Int., Vol. 38, p. 2791.
5. **Roos, M, et al.** 2011, Beilstein J. Nanotechnol., Vol. 2, p. 593-606.
6. **Senkan, S M, et al.** 1999, Angew. Chem. Int., Vol. 38, p. 2794.
7. **Ewan, BCR e Allen, RWK.** , 2005, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 30, p. 809.
8. **Chen, X, et al.** 2010, Chem. Rev., Vol. 110, p. 6503-6570.
9. **Joo, S H, et al.** 2001, Nature, Vol. 412, p. 169-172.
10. **Greaves , J, et al.** 4, 2006, Gold Bulletin, Vol. 39, p. 216-219.
11. **Jiang, H L e Xu, Q.** 2011, Journal of Material Chemistry, Vol. 21, p. 13705-13725.

INDICE

CAPITOLO 1

| | |
|-----------------|---|
| PREFAZIONE..... | 2 |
|-----------------|---|

CAPITOLO 2

Studio di sistemi vanadio-saponite ad acidità modulabile per la conversione del propene a coke: potenziali additivi ritardanti di fiamma.

| | |
|---|----|
| 2.1 INTRODUZIONE..... | 6 |
| 2.1.1 I RITARDANTI DI FIAMMA..... | 7 |
| 2.1.2 TEST DI RESISTENZA ALLE FIAMME | 10 |
| 2.1.2.1 Metodo UL 94..... | 11 |
| 2.1.2.2 Indice limite di ossigeno/Limited Oxygen Index - LOI..... | 12 |
| 2.1.2.3 Calorimetro Conico/Cone Calorimeter | 13 |
| 2.1.3 LE SAPONITI..... | 14 |
| 2.1.4 LE PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE DELLE SAPONITI..... | 17 |
| 2.1.5 SCOPO DEL LAVORO | 19 |
| 2.2 PARTE SPERIMENTALE..... | 21 |
| 2.2.1 PREPARAZIONE DEI MATERIALI | 21 |
| 2.2.1.1 Procedura di scambio cationico..... | 22 |
| 2.2.2 TEST CATALITICI..... | 23 |
| 2.2.3 ANALISI POST CATALISI..... | 25 |
| 2.2.4 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE UTILIZZATE..... | 26 |
| 2.2.5 PROCEDIMENTO DI TEST E TRATTAMENTO DATI..... | 27 |
| 2.3 PRESENTAZIONE DEI RISULTATI..... | 32 |
| 2.3.1 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI PRE-CATALISI | 32 |
| 2.3.1.1 Materiali non drogati con Vanadio..... | 32 |
| 2.3.1.2 Materiali contenenti Vanadio..... | 33 |
| 2.4 DISCUSSIONE DEI RISULTATI..... | 40 |
| 2.5 CONCLUSIONI..... | 45 |
| 2.6 BIBLIOGRAFIA..... | 46 |

CAPITOLO 3

Produzione fotocatalitica di idrogeno con sistemi bimetallici Au-Pt supportati su titanio.

| | | |
|---------|---|----|
| 3.1 | INTRODUZIONE..... | 49 |
| 3.1.1 | PRODUZIONE FOTOCATALITICA DI IDROGENO..... | 54 |
| 3.1.1.1 | Semiconduttori utilizzabili..... | 57 |
| 3.1.1.2 | Biossido di titanio..... | 58 |
| 3.1.2 | SCOPO DEL LAVORO..... | 62 |
| 3.2 | PARTE SPERIMENTALE..... | 63 |
| 3.2.1 | PREPARAZIONE DEI CAMPIONI..... | 63 |
| 3.2.1.1 | Impregnazione..... | 63 |
| 3.2.1.2 | Fotodeposizione..... | 63 |
| 3.2.2 | CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI..... | 65 |
| 3.3 | PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI..... | 68 |
| 3.3.1 | CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI..... | 68 |
| 3.3.1.1 | Microscopia Elettronica in Trasmissione..... | 68 |
| 3.3.1.2 | Diffrazione di Raggi X..... | 69 |
| 3.3.1.3 | Analisi di riduzione a temperatura programmata (TPR)..... | 70 |
| 3.3.1.4 | Analisi Drift di Chemisorbimento di CO..... | 71 |
| 3.3.1.5 | Analisi di Riflettanza Diffusa UV-Vis..... | 72 |
| 3.3.2 | ATTIVITÀ FOTOCATALITICA..... | 74 |
| 3.3.2.1 | Fotoreforming etanolo..... | 74 |
| 3.3.2.2 | Fotoreforming glicerolo..... | 76 |
| 3.3.2.3 | Catalizzatori fotodeposti..... | 80 |
| 3.4 | CONCLUSIONI..... | 82 |
| 3.5 | BIBLIOGRAFIA..... | 84 |

CAPITOLO 4

Sviluppo di un reattore per reazioni di catalisi eterogenea su superfici.

| | | |
|-------|-----------------------------------|----|
| 4.1 | INTRODUZIONE..... | 87 |
| 4.1.1 | STATO DELL'ARTE SUI REATTORI..... | 90 |
| 4.1.2 | SCOPO DEL LAVORO..... | 92 |
| 4.2 | PARTE SPERIMENTALE..... | 93 |
| 4.2.1 | APPARATO SPERIMENTALE..... | 93 |

| | | |
|-------|--|------------|
| 4.2.2 | PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI PLANARI..... | 97 |
| 4.2.3 | TEST CATALITICI..... | 99 |
| 4.3 | PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI..... | 101 |
| 4.3.1 | PROTOTIPO 1..... | 101 |
| 4.3.2 | PROTOTIPO 2..... | 104 |
| 4.4 | CONCLUSIONI..... | 112 |
| 4.5 | BIBLIOGRAFIA..... | 114 |
| | APPENDICE..... | 116 |

CAPITOLO 1

Prefazione

La storia della catalisi ha inizio intorno al 1835, grazie a uno scienziato svedese di nome J.J. Berzelius che riportò con il nome “catalytic power”, “la capacità di alcune sostanze di risvegliare affinità che a quella temperatura sarebbero dormienti semplicemente grazie alla loro presenza”. La parola “catalysis” deriva da una parola che nell’antica Grecia era usata per indicare il collasso della morale o di costrizioni etiche; da qui la decisione di Berzelius di applicare questo termine a quei fenomeni in cui le normali barriere delle reazioni chimiche sono rimosse.

Una visione più moderna ci permette di definire un catalizzatore come: un agente esterno alla reazione che ha però la capacità di modificare i cammini mediante i quali le reazioni chimiche avvengono, rendendo accessibili selettività alte verso i prodotti desiderati e velocità di produzione più elevate rispetto alla reazione chimica lasciata a se stessa.

Il riferimento per lo sviluppo dei sistemi catalitici, come anche in altri campi, è la natura: questo perché i sistemi catalitici naturali, come ad esempio enzimi o proteine, permettono lo svolgimento di reazioni assai complesse a temperatura ambiente, con rese e selettività elevate che arrivano a toccare il 100%.

Uno esempio fra i molti è il processo di fotosintesi: la natura ha creato un sistema perfetto, in grado di assorbire la luce visibile proveniente dal sole, trasformandola in energia utile facendo avvenire la reazione di ossidazione dell’acqua, che porta alla formazione di ossigeno; come vedremo nel capitolo 3, i sistemi catalitici preparabili dall’uomo sono ancora bloccati a causa della difficoltà nel assorbire la luce solare e della lentezza della reazione di ossidazione dell’acqua.

Nonostante l’uomo non sia ancora arrivato a competere con la natura nella messa a punto di sistemi catalitici, è giusto notare quale sia l’importanza dei processi catalitici. Infatti la produzioni di migliaia di prodotti, utilizzati nella vita di tutti i giorni, non sarebbe possibile senza l’esistenza dei catalizzatori.

La maggior parte dei catalizzatori utilizzati a livello industriale è composta da catalizzatori eterogenei, quindi solidi ad alta area superficiale sui quali la componente attiva, solitamente metalli o loro ossidi, è dispersa sotto forma di particelle con dimensioni che vanno da 1 a 20 nm.

Nonostante la loro grandissima importanza, alla maggior parte delle persone il termine catalizzatore ricorda esclusivamente il sistema di “purificazione” dei gas di scarico ad uso automobilistico.

I catalizzatori ad uso automobilistico, possono dare un'idea di quanto possa essere complicato un sistema attivo. Il sistema catalitico delle automobili è composto da un supporto con struttura a nido d'ape, sulla cui superficie è steso uno strato poroso di Al_2O_3 che deve fungere da supporto per i siti attivi. Il supporto viene impregnato con nanoparticelle di platino, rodio, ceria, zirconia, lantania e ossido di bario. Ogni componente ha il suo specifico compito all'interno della marmitta: il platino serve per l'ossidazione degli idrocarburi e del monossido di carbonio e il rodio per la riduzione degli NO_x . La ceria, combinata con la zirconia funge da sistema per lo stoccaggio dell'ossigeno permettendo i processi ossidativi anche quando l'ambiente ne è povero; la lantania agisce da stabilizzante per la superficie di allumina, evitando la perdita di area superficiale e l'ossido di bario agisce da trappola per l' SO_3 .

Durante i tre anni di dottorato sono stati svolti tre principali lavori attinenti al mondo della catalisi; due dei lavori svolti sono accumulati dalla costruzione di apparati sperimentali per il test di catalizzatori eterogenei. Un lavoro che invece ha corso parallelamente agli altri due, si è svincolato dalla costruzione di strumenti ed è stato più legato allo sviluppo di nuovi sistemi catalitici.

Il primo sistema sviluppato è dedicato allo studio di reazioni in flusso e in particolare la reazione che si desidera seguire deriva dalle reazioni di deidrogenazione ossidativa (ODH). I gas alimentati, infatti, sono classici di una ODH (ossigeno e propene) ma mentre normalmente lo scopo di queste reazioni è quello di ottenere prodotti ossigenati, il nostro scopo è quello di indagare la produttività in composti carboniosi dei sistemi. L'impianto è quindi stato costruito per permettere, in primo luogo, di quantificare il coke prodotto durante le reazioni e, in secondo luogo, di monitorare e quantificare i gas che evolvono dalla reazione tramite un analizzatore di massa quadrupolare. Il dato finale della produzione di coke è interessante in quanto la produzione di prodotti carboniosi, per molti composti inerti e specialmente per i composti argillosi, è direttamente legata alla loro capacità di comportarsi come ritardanti di fiamma.

Il secondo sistema che si è voluto sviluppare è dedicato al test di librerie catalitiche supportate su sistemi planari. I catalizzatori planari, sono sistemi catalitici più semplici dei classici catalizzatori eterogenei supportati sono, infatti, costituiti da film metallici o particelle metalliche deposte su superfici; la loro semplicità ne rende interessante

l'utilizzo come sistemi modello. La disponibilità di sistemi molto avanzati di deposizione fisica di metalli consentono la costruzione di librerie catalitiche che quindi permettono di unire lo studio di sistemi planari con tecniche di analisi "high-throughput".

In letteratura, come sarà poi mostrato nel capitolo 4, sono presenti diversi tipi di reattori per il test di sistemi planari; quello che si è cercato di fare è unire i pregi riscontrati in ogni sistema creando un nuovo reattore in grado di compiere scansioni delle superfici.

Parallelamente ai due lavori precedenti una terza linea di ricerca è stata dedicata ai processi di produzione di idrogeno con metodi fotocatalitici. Questa parte di lavoro, diversamente dalle due precedenti, non ha previsto lo sviluppo di impianti per il test dei catalizzatori preparati.

Si è deciso di puntare l'attenzione sui processi di fotoreforming di soluzione acquose di glicerolo ed etanolo che permettono la produzione dell'idrogeno svincolandosi completamente dalle fonti energetiche fossili.

I sistemi indagati sono costituiti da nanoparticelle di oro e platino supportate da biossido di titanio; la scelta di questi sistemi è da ricondursi alla presenza in letteratura di lavori che presentano l'attività di sistemi monometallici nelle reazioni di fotoreforming, ma, non sono mai stati indagati gli effetti dovuti alla copresenza dei due metalli.

Un'introduzione più approfondita sullo stato dell'arte sarà presentata capitolo per capitolo.

CAPITOLO 2

**Studio di sistemi vanadio-saponite
ad acidità modulabile per la
conversione del propene a coke:
potenziali additivi ritardanti di
fiamma.**

2.1 INTRODUZIONE

I materiali polimerici trovano largo utilizzo in numerosi campi grazie alle loro peculiari proprietà, in particolare il loro basso peso specifico e la loro lavorabilità. Per contro, un'altra caratteristica che accomuna molti materiali polimerici è la loro alta infiammabilità, spesso accompagnata dalla produzione di gas tossici e corrosivi. La possibilità di intervenire sui polimeri per migliorarne la resistenza all'infiammabilità è un passaggio necessario per mantenere i materiali al passo con le norme di sicurezza in materia di infiammabilità che stanno diventando sempre più restrittive.

Allo stesso tempo, studi più approfonditi sui composti antifiamma fino ad ora conosciuti stanno dimostrando l'effetto nocivo e tossico che questi hanno verso l'uomo e l'ambiente; la diretta conseguenza di questi risultati è la messa al bando di tali composti: un esempio è il ritiro dal mercato di alcuni composti organici alogenati. L'obiettivo è quindi trovare composti che mostrino buone proprietà antifiamma ma che contemporaneamente siano sicuri per la salute dell'uomo e dell'ambiente.

A questo scopo, si è pensato di applicare le conoscenze del gruppo di lavoro sui materiali inerti e sulla catalisi eterogenea mediata da metalli, per sviluppare un sistema dotato di proprietà antifiamma basato su un supporto inorganico, debitamente funzionalizzato con metalli.

2.1.1 I RITARDANTI DI FIAMMA

In letteratura è possibile trovare un'elevata quantità di efficienti strategie per migliorare la resistenza al fuoco dei polimeri; le strategie possono essere differenti e variano in base alla struttura chimica dei polimeri considerati, al processo di decomposizione, al livello di resistenza desiderato e per ultimo alle proprietà del materiale finale che si vogliono ottenere.

Entriamo ora nel dettaglio di come possono essere classificati i composti usati come antifiamma nei polimeri (1) (2); due sono le principali divisioni che vengono effettuate, una riguardante il meccanismo di azione e una riguardante la via con cui i composti sono inseriti all'interno del polimero.

In base al loro principio di funzionamento, i composti anti fiamma possono agire fisicamente oppure chimicamente. Il meccanismo di funzionamento dei ritardanti di fiamma con azione fisica è legato:

- i) al raffreddamento della zona interessata dalla combustione, quando la decomposizione endotermica dell'additivo porta a un consumo del calore e quindi a una riduzione locale della temperatura che rallenta o, se la temperatura scende al di sotto di quella di combustione del polimero, interrompe il processo di combustione; di questa categoria fa parte l'idrossido di magnesio che alla temperatura di circa 250°C inizia a liberare vapore acqueo;
- ii) alla diluizione dei gas combustibili, quando l'additivo decomponendo produce molecole inerti che hanno la funzione di limitare la concentrazione dei gas reagenti riducendo la possibilità di iniezione;
- iii) alla formazione di strati protettivi, quando l'additivo si dispone all'interno della matrice polimerica come una barriera che limita il trasferimento delle sostanze volatili combustibili, del calore e dell'ossigeno.

Nella categoria dei ritardanti di fiamma ad azione chimica vi sono quegli additivi che agiscono sulle reazioni che avvengono durante la combustione; il procedimento di azione è quello di liberare specie reattive, nella maggior parte dei casi radicali OH^\cdot e H^\cdot , che reagendo con le specie che si sviluppano nelle fiamme, formino molecole inerti o meno reattive.

Per quanto riguarda invece la classificazione dei ritardanti di fiamma in base al processo di inserimento nel polimero, si possono distinguere due categorie:

- **additivi:** sono inglobati nel polimero nella fase di trasformazione e non reagiscono con esso in questa fase, sono generalmente additivi inorganici, composti organici o ibridi.
- **reattivi:** sono inseriti nel polimero in fase di sintesi o in una reazione seguente (per esempio via grafting); alcuni di questi antifiamma sono integrati nella catena polimerica.

Tra i vari composti antifiamma si è deciso di puntare l'attenzione sulla famiglia delle particelle nanometriche e in particolare su quei composti dotati di struttura lamellare che fanno parte della famiglia delle argille, di cui anche la montmorillonite (MMT). L'utilizzo di nano-argille come additivi per polimeri è segnalato in letteratura dalla fine degli anni 60, ad opera di Blumstein, il quale riportò la possibilità di svolgere la polimerizzazione di monomeri vinilici in presenza di montmorillonite (3). Da questo momento in poi le nano-argille hanno riscosso interesse crescente nel campo degli additivi, poiché sono in grado di dare significativi miglioramenti delle proprietà fisiche del polimero finale nonostante la bassa percentuale di carico che viene utilizzata (4) (5). Le proprietà migliorate grazie all'aggiunta di nanoargille sono la resistenza meccanica e quella termica; inoltre la presenza di nano-composti all'interno della trama polimerica aiuta, in caso di combustione, la formazione di strati protettivi che impediscono la propagazione della fiamma (6) (7).

Camino e i suoi collaboratori hanno illustrato un meccanismo per spiegare perché in presenza di nano argille a struttura lamellare il processo di combustione procede con una velocità di rilascio del calore (HRR) che è circa l'80% di quella del polimero non addizionato (6); figura 2.1.

Il comportamento anti fiamma delle nano-argille è dovuto a due effetti sinergici: i) la migrazione dei nano-fogli verso la superficie del polimero, grazie alla diminuzione della viscosità del materiale dovuta al riscaldamento durante la combustione; ii) la formazione di siti di acidità protonica, la cui formazione è promossa dalla decomposizione termica della parte organo-modificata dell'argilla, che è in grado di catalizzare la formazione di composti carboniosi stabili (8) (9).

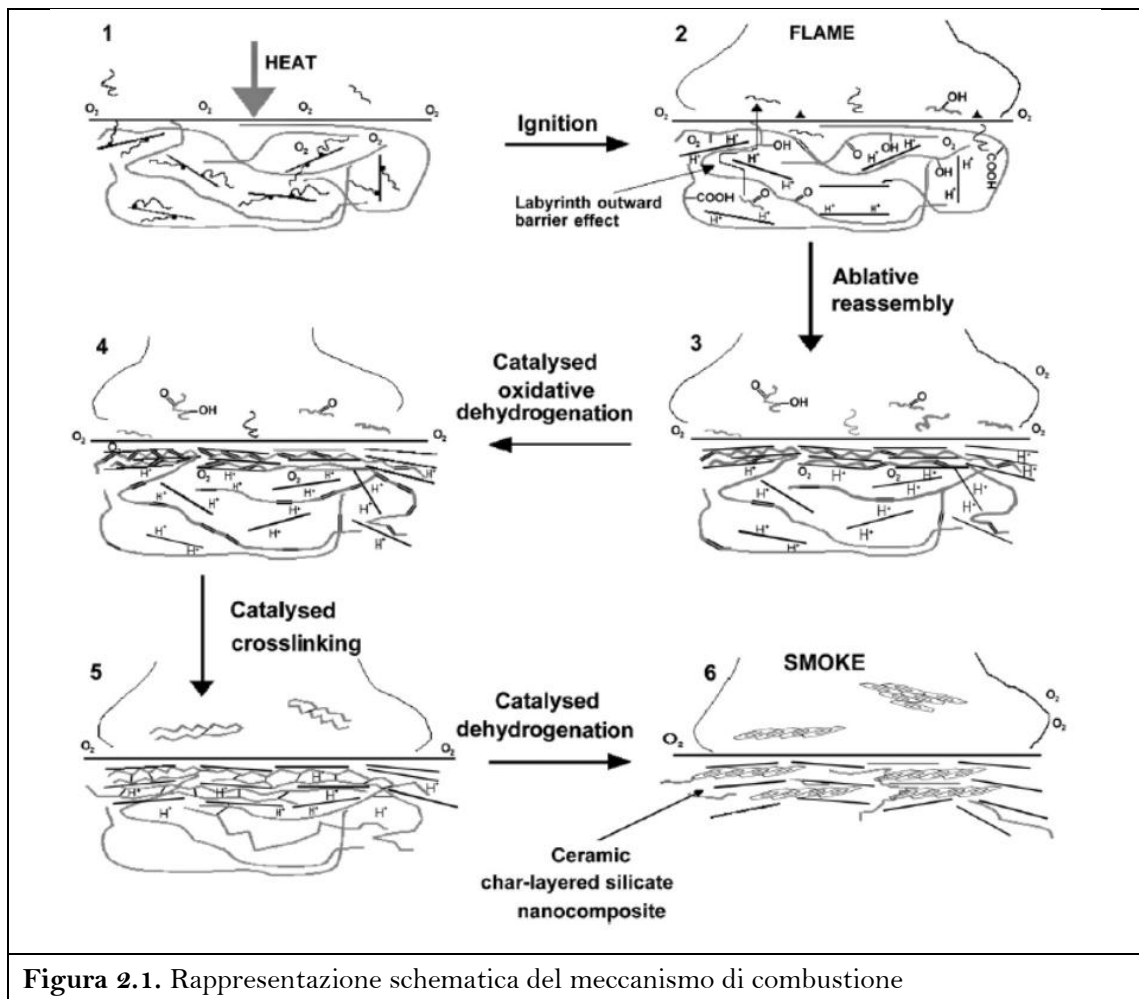


Figura 2.1. Rappresentazione schematica del meccanismo di combustione

L'accumulo di strutture carboniose sulla superficie del materiale funge da ulteriore barriera protettiva che limita il trasferimento del calore all'interno del materiale, la volatilizzazione dei prodotti di degradazione combustibili e la diffusione di ossigeno nel materiale.

2.1.2 TEST DI RESISTENZA ALLE FIAMME

Il comportamento delle materie plastiche all'esposizione a una fiamma è generalmente espresso da numeri ottenuti attraverso dei test di infiammabilità; si presume che tali test riproducano le stesse condizioni che si verificano in caso di un incendio vero e proprio.

Negli ultimi anni sono stati sviluppati diversi metodi di sperimentazione che differiscono tra loro per grado di complessità, dai tipi più semplici (ad esempio ASTM D 2863 e UL 94, con provini da 10 cm di lunghezza), fino ad arrivare a test piuttosto articolati (come ASTM E 84, il quale prevede provini lunghi 750 cm).

Le diverse metodologie di sperimentazione possono svilupparsi sulla base di particolari richieste formulate da un paese o da grossi gruppi industriali. Negli Stati Uniti, i materiali devono rispondere agli standard di performance del Underwriters Laboratory: le composizioni polimeriche dei componenti elettrici devono soddisfare le specifiche del test UL 94; le composizioni dei fili e dei cavi devono rispondere ai test UL 44 o UL 62; per la componentistica televisiva viene richiesto il soddisfacimento delle specifiche previste dal test UL 1410. I prodotti impiegati nelle miniere di carbone della Repubblica Popolare Cinese devono incontrare gli standard previsti dalla ASTM D 2863. Le schiume isolanti destinate al mercato tedesco devono invece essere testate secondo gli standard DIN.

Le varie prove vengono condotte su piccoli campioni piuttosto che su articoli finiti, anche se bisogna tenere presente che differenti geometrie possono alterare i risultati derivanti dai test di infiammabilità condotti sui materiali di prova. Diverse autorità industriali e alcuni enti di normalizzazione hanno evidenziato le deficienze relative i metodi semplicistici, sviluppando così alcuni test su larga scala cui sottoporre i prodotti finiti. A causa degli ingenti costi, soltanto le grosse compagnie sono agevolate nella sperimentazione dei nuovi materiali e nell'esecuzione dei vari test.

Per ovviare a questo problema, recentemente si è avuta la comparsa di laboratori specializzati che hanno intrapreso la via della sperimentazione collaborando in sinergia con piccole società al fine di fornire dati inconfutabili per l'accettazione dei prodotti o allo scopo di produrre una regolamentazione che abbracci tutte le compagnie.

2.1.2.1 Metodo UL 94

Il metodo UL 94 testa i materiali sulla base della loro capacità di resistenza alla combustione derivante dall'esposizione alla fiamma per ripetute applicazioni. Questo test, inoltre, prova la resistenza al gocciolamento dei materiali tramite la naturale

| Condizioni | 94 V-0 | 94 V-1 | 94 V-2 |
|---|--------|--------|--------|
| Tempo di combustione per ogni provino (t1 o t2) | <10 s | <30 s | <30 s |
| Tempo di combustione totale per 5 provini (t1 + t2) | <50 s | <250 s | <250 s |
| Somma del tempo di combustione e del tempo di afterglow (t2 + t3) | <30 s | <60 s | <60 s |
| Combustione completa di ogni provino | No | No | No |
| Cotone bruciato per gocciolamento della fiamma del provino | No | No | Sì |

Tabella 2.1. Classificazione dei materiali in seguito al test UL94

accensione di una sostanza combustibile (come il cotone), innescata dal materiale stillato.

Questa prova è utilizzata per misurare l'accensione e la propagabilità di fiamma in campioni di materiale posti

verticalmente ed esposti a una fiamma. Il test è così condotto: i campioni (12.7 x 12.7 cm x vari spessori) vengono montati verticalmente su un apposito alloggio; i campioni sono poi messi in contatto con una fiamma, posizionata a una precisa distanza al di sotto del provino, per 10 secondi dopo di che è misurato il tempo necessario allo spegnimento della fiamma (t1). Dopo il completo spegnimento, la fiamma è nuovamente applicata sotto il campione per 10 secondi e in seguito un secondo tempo di estinzione è misurato (t2). Inoltre viene misurato come ultimo tempo quello per la completa estinzione del fireglow. I materiali sono quindi classificati secondo quanto riportato nella tabella 2.1.

Le informazioni ottenute da questo test restano limitate a causa della semplicità della tecnica. In ambito accademico, al fine di ottenere una migliore discriminazione dei composti investigati, la tecnica è stata modificata inserendo tre applicazioni della fiamma, ognuna per 5 secondi, invece delle classiche due applicazioni per 10 secondi (10).

2.1.2.2 Indice limite di ossigeno/Limited Oxygen Index - LOI

Questo test fu proposto per la prima volta nel 1966 (11) ed è utilizzato per misurare l'infiammabilità relativa dei materiali (12).

Il valore di LOI è definito come la minima concentrazione di ossigeno, in una miscela azoto ossigeno, necessaria per mantenere la combustione di un provino di polimero mantenuto in posizione verticale per 3 minuti o per la combustione di 5 cm di campione. Più alto è il valore di LOI più il comportamento di auto spegnimento di un materiale sarà spiccato.

Il test LOI può essere utilizzato per caratterizzare l'accendibilità, ossia la resistenza all'infiammabilità di un polimero. Bisogna però evidenziare tre fondamentali limiti di questo test:

- Il test viene svolto a temperatura ambiente e questo porta a una sovrastima del reale valore di LOI, che in realtà diminuisce all'aumentare della temperatura. Questo significa che materiali con alti valori misurati di LOI, sottoposti a fiamme intense, potrebbero bruciare senza mostrare il minimo comportamento di auto-spegnimento.
- La fusione del materiale testato e il suo gocciolamento possono portare a valori errati di LOI in quanto le gocce possono tenere lontana la fiamma dalla superficie e portare allo spegnimento del provino.
- La presenza di materiali argillosi, o più in generale di composti nanometrici, all'interno del polimero porta alla riduzione del valore di LOI misurato (13).

2.1.2.3 Calorimetro Conico/Cone Calorimeter

Il calorimetro conico è attualmente il metodo più attendibile per valutare il comportamento alla fiamma dei materiali polimerici.

Il principio di funzionamento del calorimetro conico è basato sulla relazione esistente tra consumo di ossigeno e calore emesso. La tecnica si basa sulla misura del decremento della concentrazione di ossigeno nei gas di combustione a un dato flusso di calore.

Il calorimetro conico permette di misurare contemporaneamente diversi parametri quali il tempo d'ignizione, l'ampiezza della fiamma, il calore rilasciato (HR), il calore effettivo di combustione (EHC), l'opacità del fumo (SEA), la produzione di CO e la perdita di peso durante la combustione. La tecnica di analisi consiste nell'introdurre il campione in una camera, costruita a forma di tronco conico, riscaldata per irradiazione da serpentine elettriche capaci di irradiare una potenza variabile da 0 a 100 kW/m². I gas sviluppati dalla combustione del provino sono incendiati da una scintilla prodotta da due elettrodi situati sul campione. Nei gas sviluppati l'ossigeno è determinato con un sistema di misura paramagnetico che permette un range di misura 0-25%; mentre l'oscuramento dei fumi è misurato con un sistema laser.

La tecnica richiede l'utilizzo di campioni aventi dimensioni ridotte (100x100x25 mm): questo è un enorme vantaggio nel campo della ricerca poiché le limitate quantità di prodotto necessarie ai test consentono di lavorare su piccola scala.

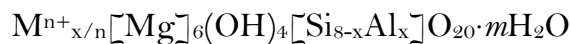
Tra i dati raccolti con il cone calorimeter test, molto interessanti sono i risultati concernenti la velocità di rilascio del calore (HRR) in rapporto al tempo d'irraggiamento, che è direttamente legata alla capacità di resistenza alla fiamma. Infatti, il cone calorimeter test è quello che fornisce i migliori e più completi dati riguardo la resistenza alla fiamma rispetto a tutte le tecniche qui elencate, tanto che ormai la HRR è il parametro più utilizzato per valutare la resistenza dei polimeri alle fiamme.

2.1.3 LE SAPONITI

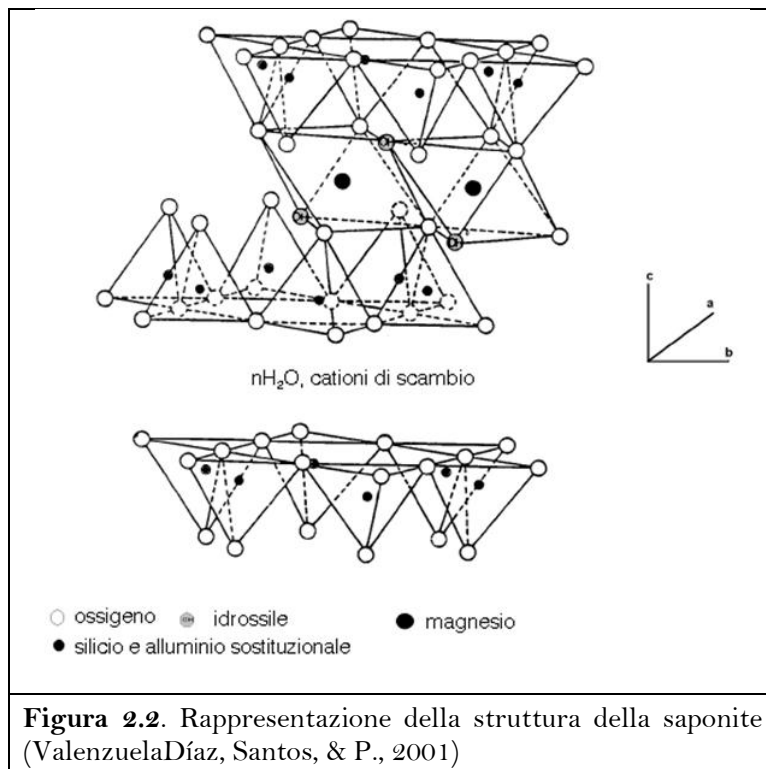
È stato illustrato precedentemente come i composti argillosi, tra cui la montmorillonite, siano utilizzati come composti antifiamma e si è mostrato quali sono i motivi di questa loro proprietà.

Per poter sviluppare un nuovo sistema ritardante di fiamma si è pensato di utilizzare un'argilla facilmente preparabile in laboratorio, alla quale si potessero apportare cambiamenti in fase di sintesi. L'attenzione è stata rivolta alla famiglia delle saponiti poiché se ne conosce approfonditamente il processo di preparazione (14).

Le saponiti sono fillosilicati ed appartengono alla famiglia delle smectiti, sono principalmente degli allumino-silicati idrati e gli elementi costituenti questi minerali sono alluminio, magnesio, silicio ed ossigeno. La formula generale di struttura della saponite è:



dove M è il catione di scambio con carica n che risiede nello spazio interlamellare, x è la frazione di alluminio presente nella struttura ed m è il numero delle molecole d'acqua (15) vedi figura 2.2.

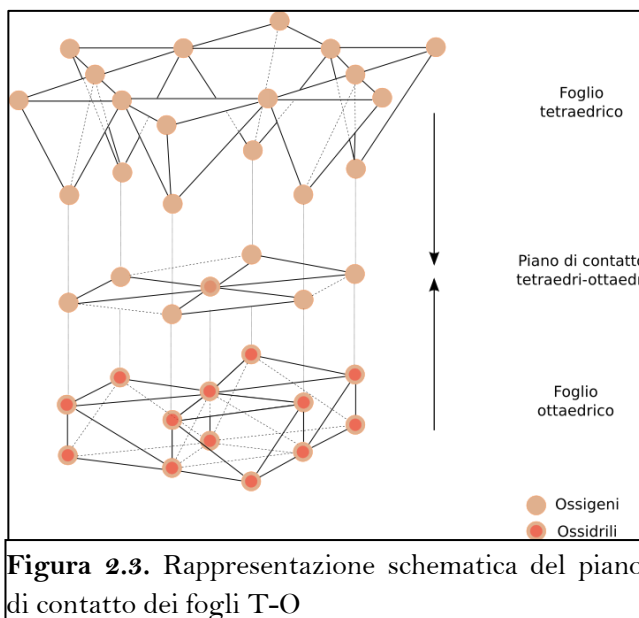


La saponite è un fillosilicato del tipo 2:1 e possiede una struttura lamellare di tipo TOT. I fogli T sono costituiti principalmente da silicio in coordinazione tetraedrica con ossigeno; il foglio O è formato da magnesio in coordinazione ottaedrica con ossigeno ed ossidrili. La ripetizione nel piano xy di queste unità strutturali tetraedriche e

ottaedriche all'interno di ciascuno strato dà origine alla struttura delle lamelle.

Il foglio T ha come unità strutturale un silicato: al centro del tetraedro si posiziona il silicio Si(IV), ai vertici l'ossigeno e rimane una carica negativa residua pari a -1 sull'ossigeno: da ciò deriva la formula bruta $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Ciascun tetraedro si connette poi con altri tre tetraedri tramite i tre vertici co-planari in cui è posizionato l'ossigeno; nel piano planare i tetraedri si dispongono formando un anello esagonale. Il quarto ossigeno, quello apicale, è l'anello di congiunzione con lo strato sovrastante, quello ottaedrico.

Il foglio O è costituito da ottaedri con vertici occupati da quattro ossidrili e due ossigeni e il cui ione centrale è il magnesio Mg(II). Gli ottaedri sono uniti fra loro lungo uno spigolo e poggiano su uno stesso piano con una faccia triangolare; su questo piano tre ottaedri si dispongono in modo da formare un esagono a faccia centrata con sei ossidrili ai vertici e un ossidrile, in comune, al centro dell'esagono. Il foglio O è collegato al foglio T da legami covalenti fra gli ossigeni apicali del foglio T disposti ad esagono e gli ossidrili disposti anch'essi ad esagono del foglio O. Un secondo foglio T si lega al foglio O dalla parte opposta e in maniera parallela al primo, formando la struttura TOT lungo l'asse z (figura 2.3).



La sostituzione isomorfa del Si con Al nel foglio tetraedrico genera uno scompenso di carica nella struttura. Essendo infatti il silicio Si(IV) e l'alluminio Al(III), la sostituzione Al→Si porta ad avere uno scompenso di carica nella struttura per mancata compensazione di una carica negativa localizzata sull'ossigeno del tetraedro. La carica totale negativa può variare fra 0.2 e 0.6 unità di carica per

formula di struttura. La carica negativa delle lamelle viene compensata da ioni detti cationi di scambio.

Data la tendenza delle lamelle ad impaccarsi, questi cationi compensatori (es. Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) si trovano nello spazio fra una lamella e la successiva, detto spazio interlamellare.

Lo spazio interlamellare ha uno spessore che può variare fra 0.10 nm a circa 10 nm a seconda della carica delle lamelle e delle specie presenti in questa regione. Ciascuna lamella è dunque legata alle altre da legami ionici deboli siccome le cariche sono distribuite lungo tutta l'estensione della lamella. Il foglio ottaedrico, invece, solitamente non presenta vacanze anche se l'alluminio può, in linea di principio, sostituire il magnesio, creando anche in questo caso uno scompenso di carica (es. montmorillonite). Le saponiti sono smectiti tri-ottaedriche, ovvero il foglio O è costituito da magnesio. Il carattere del foglio O influenza i parametri strutturali, in particolare il parametro b della cella cristallina. La cella elementare della saponite appartiene al sistema monoclinico, i parametri di cella sono $a \approx 0.53$ nm, $b \approx 0.92$ nm, c con valori variabili attorno 1.5 nm, mentre l'angolo β è compreso fra 97 e 100° (16). Il valore di b, prossimo a 0.196 nm, è proprio di materiali lamellari impaccati in modo disordinato piuttosto che strutturato a cui si associa un b di 0.904 nm (17). Gli strati T ed O si estendono secondo il piano xy e sono descritti dai parametri della cella "a" e "b", lo spessore della lamella coincide con il parametro di cella "c". I fogli TOT si impilano lungo l'asse z con un periodo di ripetizione c; il periodo di ripetizione è la somma degli spessori dei fogli T e O ($c \approx 0.9$ nm (18)) e dello spazio interlamellare. I valori "a" e "b" sono pressoché costanti perché correlati alla natura tri-ottaedrica della struttura, poiché la dimensione dell'ottaedro varia in funzione del raggio ionico dell'elemento coordinato. Il parametro che varia sensibilmente, dando luogo alle numerose famiglie di materiali lamellari naturali, è invece, il periodo di ripetizione "c", in base al numero di strati T ed O e alla presenza di cationi e acqua che entrano nello spazio interlamellare.

2.1.4 LE PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE DELLE SAPONITI

Le saponiti sono principalmente caratterizzate dalla morfologia lamellare, dalla carica elettrostatica posseduta e dall'elevata stabilità termica della struttura.

La morfologia lamellare permette di includere nel materiale specie chimiche con differenti dimensioni. Le saponiti, infatti, possono essere disaggregate in singole unità ottenendo spazi interlamellari maggiori. Le saponiti naturali mostrano aree superficiali specifiche che variano fra 30 e 160m²/g (19) mentre quelle di origine sintetica possono avere superfici specifiche di 300-400m²/g (14). L'area superficiale delle saponiti può essere incrementata con diversi trattamenti, come ad esempio, l'utilizzo di soluzioni acide poco concentrate (20) (21).

Altra caratteristica delle saponiti è la carica elettrostatica delle lamelle che permette l'introduzione e la stabilizzazione di cationi e molecole cariche positivamente nel materiale. La quantità totale di cationi intercalati nelle saponiti, espressa in milliequivalenti per 100 g di materiale, è definita capacità di scambio ionico (CEC). La CEC è correlata alla quantità di sostituzioni Al→Si, che generano degli scompensi di carica controbilanciati dai cationi di scambio. Le sostituzioni Al→Si sono responsabili anche delle proprietà di acidità delle saponiti, in termini di concentrazione e forza dei siti acidi esposti sulla superficie del solido. Tali siti acidi possono avere natura e forza acida variabile. Quando la compensazione della carica negativa generata per sostituzione isomorfa del silicio è effettuata da un protone, tale sito in generale ha un acidità di tipo Brønsted. I siti acidi di Brønsted: sono formati da protoni labili che sono presenti nella struttura sotto forma di idrossili legati all'alluminio tetraedrico, quindi, teoricamente, il numero di siti acidi di Brønsted è di pari numero alla quantità di alluminio presente nel foglio T; l'approssimazione è dovuta al fatto che non tutti i cationi di scambio possono essere sostituiti da protoni (22). Gli stessi idrossili strutturali possono essere considerati degli acidi di tipo Brønsted.

Un secondo tipo di siti acidi sono quelli di Lewis, generati da alluminio extra-strutturale o posizionato in siti difettivi della struttura e dal catione di scambio posizionato in prossimità dell'alluminio tetraedrico. Anche la presenza di cationi bivalenti, come il magnesio strutturale posto in siti difettivi, può agire da sito acido di Lewis (23).

La stabilità termica della saponite è una caratteristica particolarmente interessante ed è una proprietà chiave soprattutto per l'uso di questa tipologia di materiali nel campo della catalisi (24). Le saponiti sottoposte a trattamento termico non subiscono particolari modifiche strutturali fino alla temperatura di 550°C: al di sotto di tale valore si ha perdita dell'acqua adsorbita sulle superficie e di quella presente nello strato interlamellare. Oltre i 550°C invece, inizia la deidrossilazione dello strato ottaedrico e il collasso della struttura con conseguente decremento dell'area superficiale specifica. Vogels e altri (25) correlano la stabilità termica della saponite con la natura del catione ottaedrico: la stabilità termica aumenta nella sequenza Zn^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} rispettivamente a 450°C, 600°C, 700°C, 800°C.

2.1.5 SCOPO DEL LAVORO

Un precedente studio, condotto sulle proprietà catalitiche di diversi sistemi a base di vanadio su reazioni di deidrogenazione ossidativa (ODH), ha evidenziato come il sistema vanadio-saponite durante la reazione sia selettivo verso la produzione di composti carboniosi condensati (coke) e non verso i prodotti ossigenati, classici della reazione di deidrogenazione ossidativa, come invece ci si attendeva (26).

Questi risultati ci hanno condotto a pensare che il sistema vanadio-saponite ha mostrato caratteristiche simili a quelle di un composto antifiamma e che, a sua volta, la reazione di deidrogenazione ossidativa potrebbe essere un buon test per valutare il comportamento di un possibile additivo antifiamma.

Come illustrato nei precedenti paragrafi, i test che oggi vengono maggiormente utilizzati per valutare l'efficacia di un additivo da utilizzarsi come ritardante di fiamma, sono in realtà dei test svolti sul materiale polimerico finito. Non è presente in letteratura un test preliminare che permetta di valutare le caratteristiche di un additivo senza andare a testare il polimero additivato.

Le ODH sono reazioni comunemente utilizzate per ottenere prodotti ossigenati dall'alto valore aggiunto partendo da molecole semplici, come ad esempio propano. In questo caso, l'interesse non è diretto ai prodotti principali della ODH ma, invece a quelli che sono i prodotti della reazione di combustione (27).

Si ritiene che le ODH possono dare indicazioni di come si comporta un additivo al di fuori del polimero, come ad esempio la sua propensione a favorire:

- i) la formazione di composti ossigenati volatili,
- ii) la produzione di coke,
- iii) la combustione totale.

I risultati ottenuti dalle reazioni di ODH su propene sono solo dei dati qualitativi; le ODH rappresentano reazioni modello che non sono in grado di fornire dati quantitativi sulle proprietà antifiamma del polimero finale poiché, numerosi altri parametri, legati alla natura delle differenti matrici polimeriche, possono influenzarle.

I dati preliminari raccolti hanno mostrato inoltre che i composti vanadio-saponite, producendo solo coke durante la reazione potrebbero avere un comportamento anti fiamma non trascurabile. Questa famiglia di composti argillosi sintetici è inoltre molto interessante in quanto durante il processo di sintesi l'acidità del materiale è modificabile e si possono inserire metalli attivi all'interno della struttura (28).

Si è deciso quindi di investigare più a fondo sulle caratteristiche di reattività della famiglia delle saponiti; per determinare l'influenza:

- della presenza di vanadio, che già si è dimostrato attivo nelle reazioni di interesse;
- dell'introduzione di siti acidi all'interno della struttura saponitica.

2.2 PARTE SPERIMENTALE

2.2.1 PREPARAZIONE DEI MATERIALI

Nell'ambito di questo lavoro di tesi sono state preparate saponiti utilizzando la sintesi idrotermale proposta da Bisio et al.

Le saponiti esaminate in questo lavoro di tesi sono state sintetizzate a partire da un gel iniziale di stechiometria $(\text{Na})_{0.81}\text{Mg}_6(\text{OH})_4(\text{Al}_{0.81}\text{V}_{0.07}\text{Si}_{7.11})\text{O}_{20}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ dove il rapporto $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ è 20:1.

Per la preparazione del gel 6.68 g di Silice amorfa (SiO_2 , purezza 99.8%, Aldrich 381268, P.M.=60.09 g/mol) e 3.20g di isopropossido d'alluminio ($[\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3]_3$, 98%, Aldrich 22041-8, F.W. = 20425) vengono dispersi in una soluzione ottenuta dissolvendo 0.63g di idrossido di sodio (NaOH , Carlo Erba 1310-73-1242, P.M.=39.997 g/mol) in una parte di acqua. Il gel ottenuto viene tenuto sotto agitazione magnetica per 1 ora; successivamente si aggiungono 24.86g di acetato di magnesio tetraidrato ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, purezza 99%, Aldrich 22,864-8, P.M.=142.39 g/mol).

In parallelo viene preparata una seconda soluzione aggiungendo in una sospensione, ottenuta dissolvendo 5.6g di tetraetil ortosilicato (TEOS, 98% Aldrich 131903) in alcuni mL di etanolo (99.5%, Aldrich 459844), 0.22g di solfato di vanadio(IV)ossido idrato ($\text{VOSO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ purezza 97%, Aldrich 233706). Alla soluzione ottenuta vengono aggiunte due gocce di HCl 37% per promuovere la condensazione del TEOS con VOSO_4 .

Le due soluzioni vengono quindi unite in un contenitore di teflon da 125 mL di un'autoclave (Anton PAAR 4748) che viene poi portato a una temperatura di 513K per 72 ore. A seguito della cristallizzazione per via idrotermale, il pH delle acque madri si abbassa a 4-5.

Il materiale ottenuto viene filtrato e lavato su filtro Buchner con circa 2 L di acqua demineralizzata fino al raggiungimento di pH neutro. Il materiale viene lasciato essiccare a 120°C per circa 24 ore. Si ottiene in questo modo una V-Sap.

2.2.1.1 Procedura di scambio cationico

La procedura di sintesi descritta precedentemente porta in linea teorica alla formazione di una saponite contenente vanadio e sodio come cationi di scambio; tali materiali però possono contenere delle impurità nello spazio interlamellare.

Per ottenere una saponite che contenga solo ioni Na^+ nello spazio interlamellare, è stata effettuata una procedura di scambio, disperdendo la saponite ottenuta in precedenza (1g) in 100 mL di una soluzione satura di NaCl. Il sistema viene lasciato in agitazione magnetica per 36 ore; il solido viene successivamente filtrato su filtro Buchner e lavato fino alla completa rimozione dei cloruri (l'eliminazione dei cloruri viene accertata utilizzando come test l'aggiunta di AgNO_3 , che causa la precipitazione degli anioni cloruro sotto forma di AgCl , all'interno dell'acqua di lavaggio).

Se durante il primo step di preparazione dei materiali è stato aggiunto vanadio, il campione ottenuto dopo lo scambio sarà denominato NaV-Sap; in assenza di vanadio il campione sarà invece Na-Sap.

Il solido ottenuto dalla sintesi, può subire anche un lavaggio acido che ha lo scopo di attivare l'acidità di superficie sostituendo il catione interlamellare con un protone. L'attivazione della Na-saponite (1g) avviene in una soluzione di HCl a diverse concentrazioni e posta in agitazione magnetica per 36 ore. Il materiale viene successivamente filtrato e poi lavato per eliminare i cloruri; la saponite ottenuta è denominata in base alla concentrazione della soluzione acida utilizzata: SapH01, per lavaggio con soluzione a concentrazione 0.1 mol/L e SapH001 se il lavaggio è condotto con soluzione 0.01 mol/L.

2.2.2 TEST CATALITICI

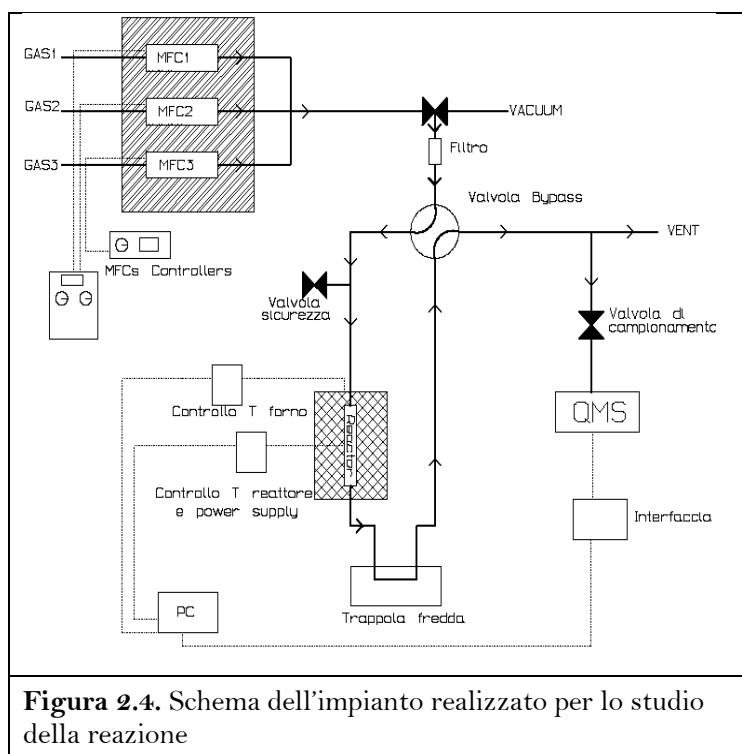


Figura 2.4. Schema dell'impianto realizzato per lo studio della reazione

Le reazioni di deidrogenazione ossidativa (ODH) sono state svolte su un impianto appositamente costruito il cui schema è mostrato in figura 2.3. Le prove sono state svolte a pressione atmosferica in un reattore di quarzo a letto fisso dal diametro di 5 mm. Il campione di catalizzatore ($100 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$) viene introdotto nel reattore e degasato per 20 minuti a

temperatura ambiente con un flusso di argon.

L'alimentazione dei reagenti è composta da una miscela di propene, ossigeno e argon in rapporto molare 3.75/7.5/88.75; il flusso totale è di 40 mL/min. La miscela di reazione è generata grazie a tre mass flow controller calibrati (Brooks Mass Flow controller 5850 TR series): il flusso erogato è stato scelto per lavorare sempre in condizioni differenziali, anche nel caso dei catalizzatori più attivi. I gas di reazione e i prodotti sono stati analizzati tramite uno spettrometro di massa (VG instruments, mod. VG2, 0-200 amu) posizionato online. Inoltre una trappola fredda, mantenuta alla temperatura di 273K, è stata inserita per bloccare i composti condensabili eventualmente prodotti.

Il propilene è stato scelto come molecola sonda perché si vuole testare l'utilizzo dei nuovi materiali come possibili additivi all'interno del polipropilene; infatti, da studi precedentemente svolti, uno dei primi prodotti di degradazione del polipropilene è proprio il propilene (29). Le temperature di reazione sono state scelte per valutare la reattività dei sistemi all'interno di un intervallo che contiene le temperature di decomposizione del polipropilene. Il polipropilene non addizionato di additivi ha una temperatura di decomposizione che si aggira intorno ai 523K che in seguito

all'aggiunta di additivi può arrivare fino a 773K. Le reazioni sono state quindi svolte in condizioni di stato stazionario alle temperature di 623K, 723K e 773K. Inoltre la temperatura limite di 773K è perfetta anche per il supporto saponitico che inizia a decomporsi a 823K.

2.2.3 ANALISI POST CATALISI

I solidi testati in seguito alla reazione sono stati analizzati per valutare la quantità di carbonio depositata sulla superficie del catalizzatore. Il primo tentativo di misura è stato fatto utilizzando un'analisi termogravimetrica con strumento TGA-DSC (NETZSCH STA 409 PC). L'utilizzo di questa tecnica è però stato abbandonato in quanto da un grafico come quello riportato in figura 2.5, è molto difficile, se non impossibile estrapolare la sola perdita di peso dovuta al coke. Si è quindi optato per l'utilizzo di una tecnica molto più specifica per il carbonio come l'analisi elementare CHN (Perkin Elmer Series II CHN analyser 2400). Con questo tipo di analisi si ottengono dei dati molto precisi e soprattutto si è certi di avere quantificato esattamente il carbonio deposto.

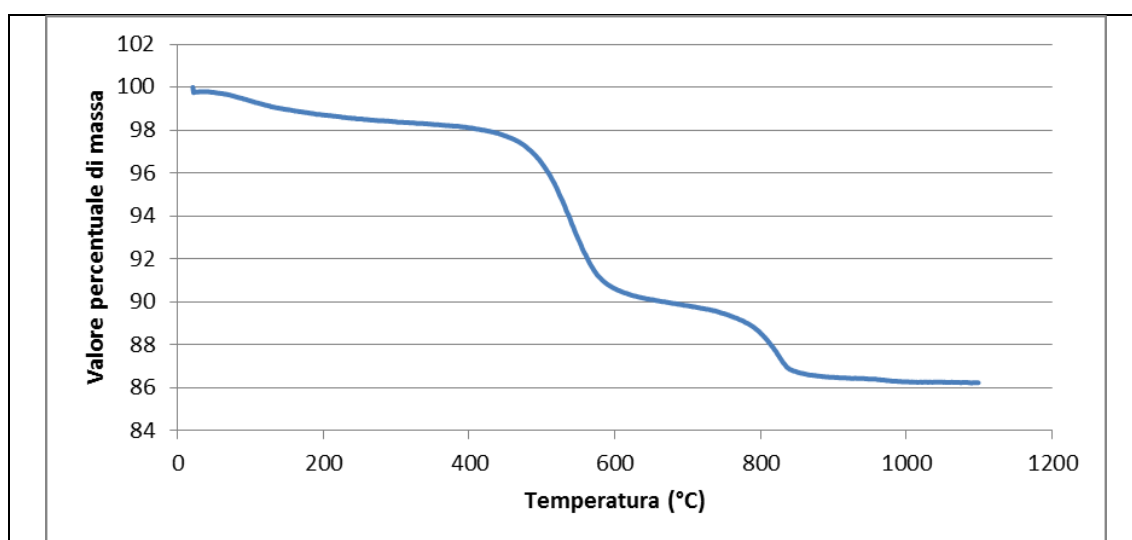


Figura 2.5. Grafico ottenuto da un'analisi TGA in ambiente ossidante (20% O₂ 80% N₂) sul campione HVSap in seguito a una prova di catalisi.

2.2.4 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE UTILIZZATE

Le analisi condotte sui materiali per determinarne il carico metallico sono state condotte con ICP-MS (inductively coupled plasma-mass spectrometry) e tramite spettroscopia di assorbimento atomico.

I dati di diffrazione a raggi X (XRD) sono stati registrati con un diffrattometro Thermo ARL 'xtra-048' usando la radiazione Cu K α = 1.54 Å. Il profilo di diffrazione è stato raccolto a temperatura ambiente da 2° a 65° con una velocità di scansione di 1°/min.

Le analisi di riflettanza diffusa Uv-Vis (DR-UV/Vis) sono state raccolte utilizzando lo strumento Perkin Elmer Lambda 900 equipaggiato con una sfera integratrice e usando una cella di quarzo che permette le analisi sia in vuoto (pressione residua 10⁻⁵mbar) che con atmosfera controllata. Prima dell'analisi i campioni vengono dispersi in BaSO₄ anidro (10% in peso) e degasati a temperatura ambiente per un'ora.

Le analisi FTIR sono registrate con uno spettrofotometro Thermo Electron Corporation FT Nicolet 5700 equipaggiato con un detector piroelettrico (DTGS) con una risoluzione di 4 cm⁻¹. I campioni prima dell'analisi IR vengono preparati in pastiglie; dopo di che i campioni vengono ossidati e ridotti nel seguente modo:

- i campioni ossidati vengono ottenuti trattando il campione in O₂ (80mbar) a 853K per 3 ore.
- i campioni ridotti vengono ottenuti tramite riduzione con H₂ (80mbar) a 773K per 3 ore.

Entrambi i campioni, ossidati o ridotti, vengono alla fine trattati per 30 minuti in vuoto rispettivamente a 523 K e 773 K.

Sia i campioni ossidati che quelli ridotti vengono quindi caratterizzati tramite assorbimento di CO alla temperatura di 100 K.

2.2.5 PROCEDIMENTO DI TEST E TRATTAMENTO DATI

La spettrometria di massa è la tecnica che si è deciso di utilizzare per l'analisi dei gas di reazione e per quantificare i prodotti. L'analisi quantitativa viene effettuata utilizzando una calibrazione esterna a un punto: nel caso di CO e CO₂ è ottenuto utilizzando una miscela standard certificata con concentrazione 1% di CO e 1% di CO₂ in Argon; nel caso del propene e dell'ossigeno il punto di taratura è quello di reattività zero, quindi con valore percentuale rispettivamente di 3.75 e 7.5.

Una problematica relativa all'utilizzo della spettrometria di massa come sistema di analisi è legata alla stabilità dei segnali a lungo termine. Si è infatti riscontrato che spesso durante le reazioni i segnali subiscono una deriva, di cui non si può prevedere la direzione: se verso pressioni parziali maggiori o minori. La variazione è comune per tutti i segnali ed ha una tendenza uguale per tutti i canali, come si può vedere in figura 2.6. Per correggere questo problema si è deciso di pesare il valore dei canali con il valore di un gas che non viene influenzato dalla reazione: la via più semplice è stata quella di utilizzare il valore del gas di trasporto: l'argon. La correzione applicata è di questo tipo:

$$P_{parzCorr X} = \frac{P_{parzX}}{P_{parzAr}} * P_{parz media Ar}$$

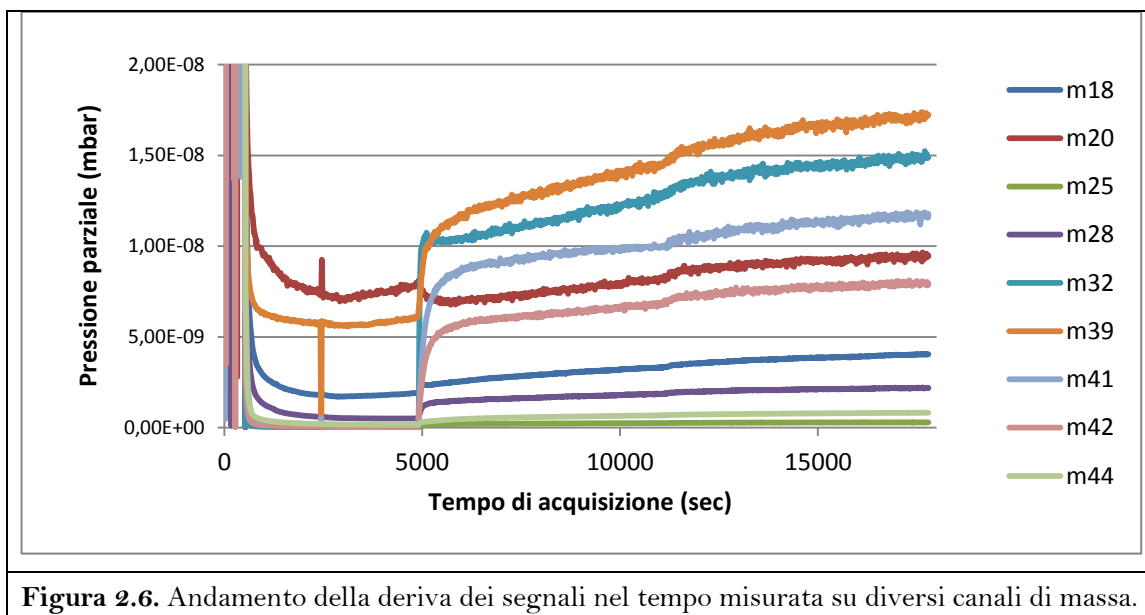


Figura 2.6. Andamento della deriva dei segnali nel tempo misurata su diversi canali di massa.

Se si pone ora l'attenzione su quelli che sono i grafici che si ottengono dalla registrazione dei segnali di massa durante un test completo, figure 2.7 (senza correzione) e 2.8 (con i segnali corretti usando il segnale dell'Ar) è chiaro come

l'introduzione della correzione sia necessaria per avere dei dati stabili e quindi meglio utilizzabili per l'analisi quantitativa.

Una seconda precauzione viene presa per porsi al riparo da errori che potrebbero essere portati alla quantificazione a causa del drift dei segnali: le tarature vengono effettuate sia prima della reazione che al suo termine; la quantificazione viene eseguita andando a pesare le due tarature lungo la durata della reazione. Ciò significa che i primi dati vengono quantificati utilizzando solo i valori del primo blocco di taratura, a metà tempo di reazione la quantificazione verrà effettuata pesando al 50% i valori dei due blocchi fino ad arrivare al termine della reazione dove sarà utilizzato solo il secondo punto di taratura.

La sequenza seguita durante ogni test è così composta:

- solo flusso d'argon e valutazione del "fondo" dei canali
- miscela di taratura CO-CO₂ con concentrazione al 2% in Ar
- miscela di reazione con reattore in by pass
- miscela di reazione in reattore
- reazione
- reattore by pass e seconda taratura con miscela di reazione
- seconda taratura con miscela CO-CO₂

Oltre al drift dei segnali, durante i test è riscontrato un secondo problema legato all'utilizzo dello spettrometro di massa; questo riguarda l'incapacità di distinguere il segnale dovuto alla sovrapposizione di diversi contributi al valore finale di pressione, quindi frammentazioni di una molecola con massa maggiore possono andare a contribuire al segnale di una molecola di peso minore.

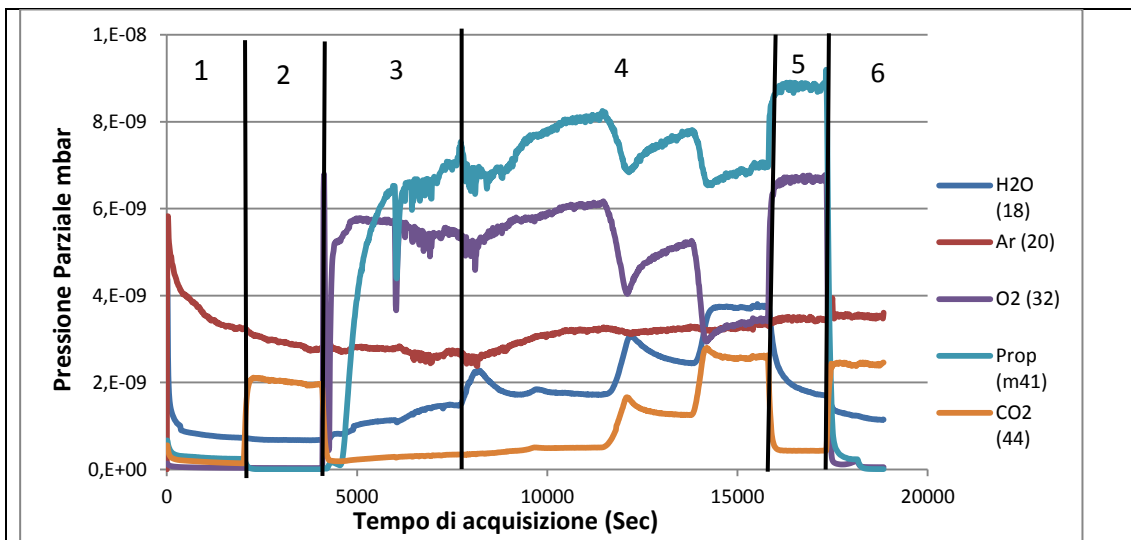


Figura 2.7 Tracciato dell'analizzatore di massa dei dati non trattati. Sono evidenziati tutti gli step dell'analisi: 1) misura dei segnali con solo flusso di Ar, 2) taratura di CO e CO₂ con miscela di taratura certificata al 2%, 3) miscela di reazione e flusso di gas deviato nel reattore, 4) reazione, 5) miscela di reazione con gas in by pass, 6) taratura CO e CO₂.

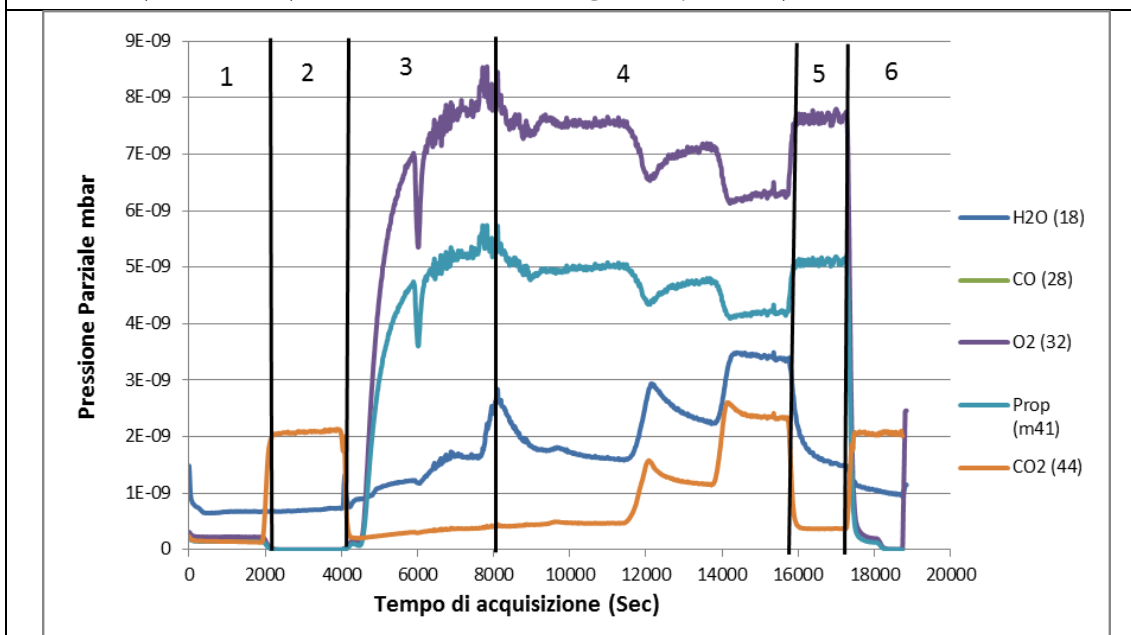


Figura 2.8 Tracciato dell'analizzatore di massa dopo la "normalizzazione" dei dati sfruttando il segnale dell'argon. Sono evidenziati tutti gli step dell'analisi: 1) misura dei segnali con solo flusso di Ar, 2) taratura di CO e CO₂ con miscela di taratura certificata al 2%, 3) miscela di reazione e flusso di gas deviato nel reattore, 4) reazione, 5) miscela di reazione con gas in by pass, 6) taratura CO e CO₂.

Per il sistema che si sta studiando, l'effetto principale si registra nel caso di CO e CO₂. Per quanto riguarda il segnale di CO₂ si ha un contributo dovuto alla frammentazione del propilene; per la CO invece si registrano due contributi: quello dovuto alla frammentazione del propilene e quello dovuto alla frammentazione della CO₂. Il contributo dovuto al propilene viene determinato durante la taratura con la miscela di

reazione e questo segnale di “fondo” viene sottratto ai dati di reazione. Per valutare il contributo della CO_2 al segnale del CO abbiamo registrato i segnali dei due composti al variare della concentrazione di CO_2 in una miscela CO_2/Ar ; questa registrazione è stata condotta per confermare che il rapporto CO/CO_2 rimane costante al variare della concentrazione di CO_2 . Il grafico ottenuto, mostrato in figura 2.9; mostra sull'asse y secondario l'andamento del rapporto CO/CO_2 : il valore resta costante al variare della concentrazione di CO_2 nella miscela gassosa ed è di 0,12.

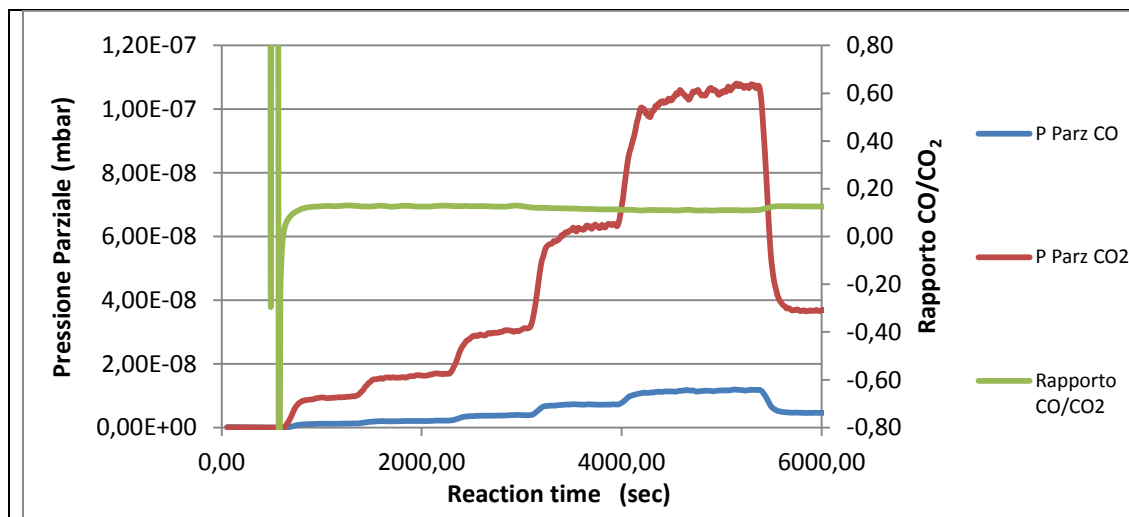


Figura 2.9 Segnali di CO (linea blu) e CO_2 (linea rossa) durante la prova per la stima dell'influenza dei segnali di CO_2 su CO. L'andamento a gradini è dovuto al cambio della concentrazione di CO_2 nella miscela di alimentazione. In verde il rapporto del segnale CO/CO_2 che come si vede rimane costante.

Una volta applicate le correzioni sopra citate ai dati grezzi e quantificata la produzione di gas e il consumo dei reagenti, quello che otteniamo è un grafico, relativo alla sola zona di reazione, come quello mostrato in figura 2.10

Conoscendo il flusso gassoso e avendo calcolato la percentuale di ogni componente nella miscela, si possono calcolare le moli per ogni componente.

Il passo successivo è quello di andare a correggere i dati sopra ottenuti; sapendo esattamente qual è la quantità di carbonio che si deposita sul catalizzatore durante la sua vita, si utilizza questo valore per controllare e correggere i valori.

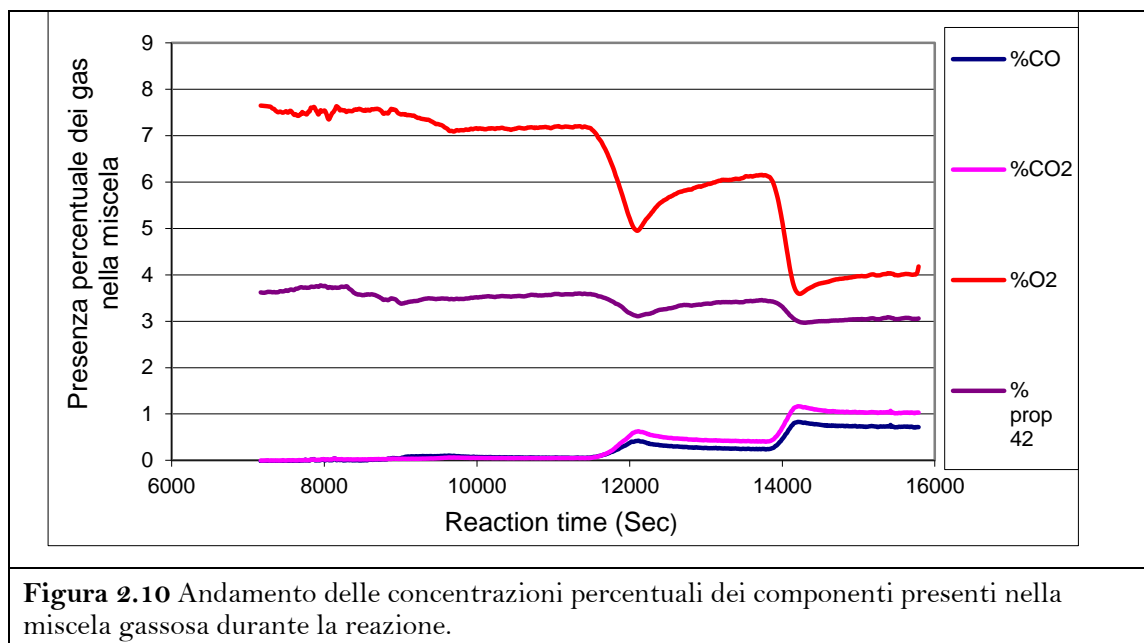


Figura 2.10 Andamento delle concentrazioni percentuali dei componenti presenti nella miscela gassosa durante la reazione.

Il valore integrale di carbonio depositato si ottiene dall'analisi CHN sui catalizzatori recuperati post reazione; i valori integrali di CO e CO₂ prodotti vengono invece determinati dai risultati ottenuti dallo spettrometro di massa. Avendo a disposizione i valori integrali relativi a tutto l'arco della reazione, è possibile impostare il bilancio di massa sul carbonio: la quantità integrale di carbonio alimentata come propilene deve essere uguale alla somma del carbonio misurato tramite CHN e la quantità integrale di carbonio utilizzato per ottenere i prodotti gassosi. Quando il bilancio non risulta corretto, viene introdotto un fattore di correzione che va ad operare sul dato della quantità di propilene consumata, in modo da aumentare o diminuire il valore determinato precedentemente.

Per facilità di comprensione i dati vengono poi espressi come velocità di formazione dei prodotti (V_{fx}), calcolata come:

$$V_{fx} = \frac{mmolx}{gcat * min}$$

Quando il valore di V_{fx} non è costante all'interno dell'isoterma, si prende come dato il valore medio dell'intervallo.

2.3 PRESENTAZIONE DEI RISULTATI

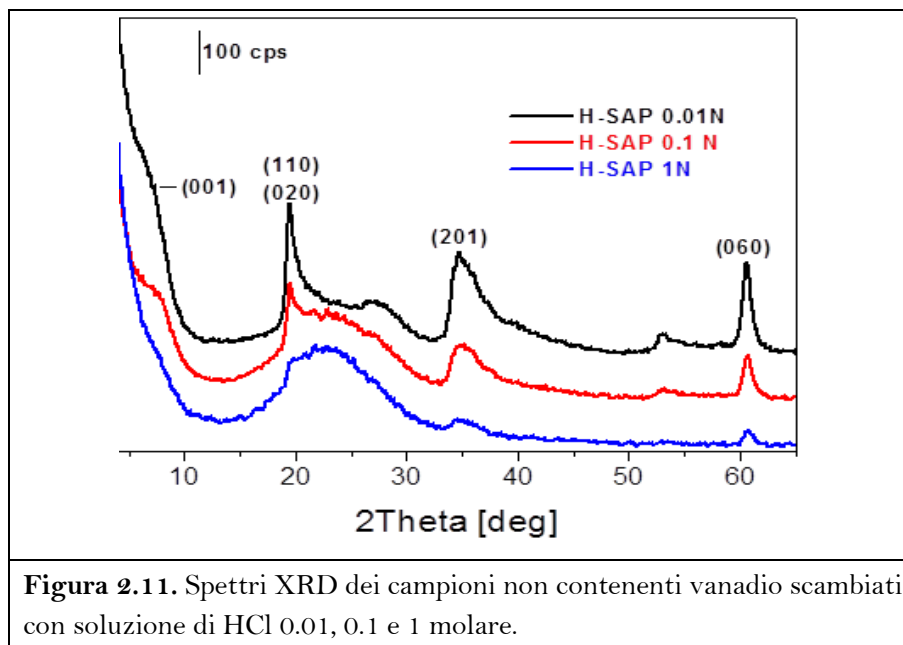
2.3.1 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI PRE-CATALISI

Possiamo dividere i materiali testati in due principali categorie, quelli contenenti vanadio e quelli che non lo contengono; utilizzando questa divisione si illustrano qui a seguire quelle che sono state le analisi condotte per caratterizzare i solidi poi testati.

2.3.1.1 Materiali non drogati con Vanadio

Questa famiglia di materiali viene ottenuta mediante sintesi idrotermale (illustrata precedentemente) e ha il nome di Sap; in seguito al primo scambio ionico con soluzione satura di NaCl otteniamo quella che è la Na-Sap. Da quest'ultima, per scambio ionico con soluzioni acide di HCl 0.01mol/L e 0.1 mol/L otteniamo rispettivamente i campioni SAPH001 e SAPH01. E' stato preparato anche il materiale scambiato con HCl 1 molare ma, a causa della completa destrutturazione di questo materiale e della sua completa inattività, non è stato inserito nel gruppo dei materiali mostrati.

In figura 2.11 sono riportati i dati XRD ottenuti per i campioni privi di vanadio, scambiati con soluzione acida.



Come si vede dagli spettri XRD, sopra riportati, il lavaggio con soluzioni acide più concentrate di 0.01 mol/L causa una perdita della cristallinità del sistema; lo scambio

con soluzione 1 mol/L comporta la completa destrutturazione della saponite. Le immagini ottenute con microscopia elettronica in trasmissione, figura 2.12, confermano i dati raccolti.

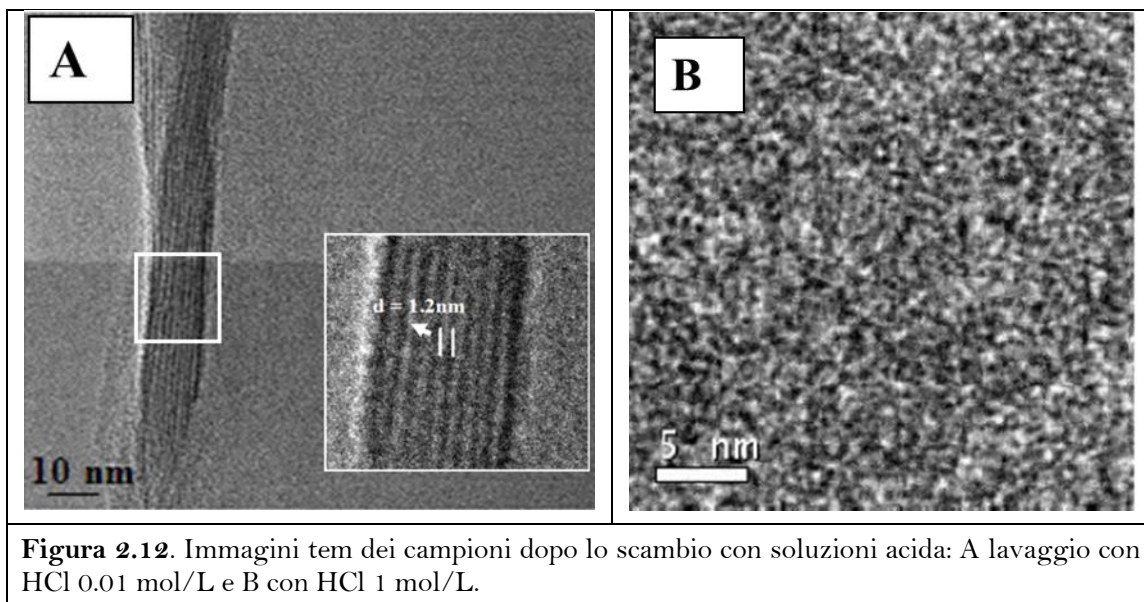


Figura 2.12. Immagini tem dei campioni dopo lo scambio con soluzioni acida: A lavaggio con HCl 0.01 mol/L e B con HCl 1 mol/L.

2.3.1.2 Materiali contenenti Vanadio

La composizione chimica dei materiali vanadio-saponitici è riportata in tabella 2.2

| | V-sap | NaV-Sap | HV-SAP |
|----|-------|---------|--------|
| Na | 0.015 | 0.5 | 0.04 |
| V | 0.06 | 0.05 | 0.05 |

Tabella 2.2. Tenore di Na e V (mmol/g) nei campioni V-Sap, Na/V-Sap, H/V-Sap

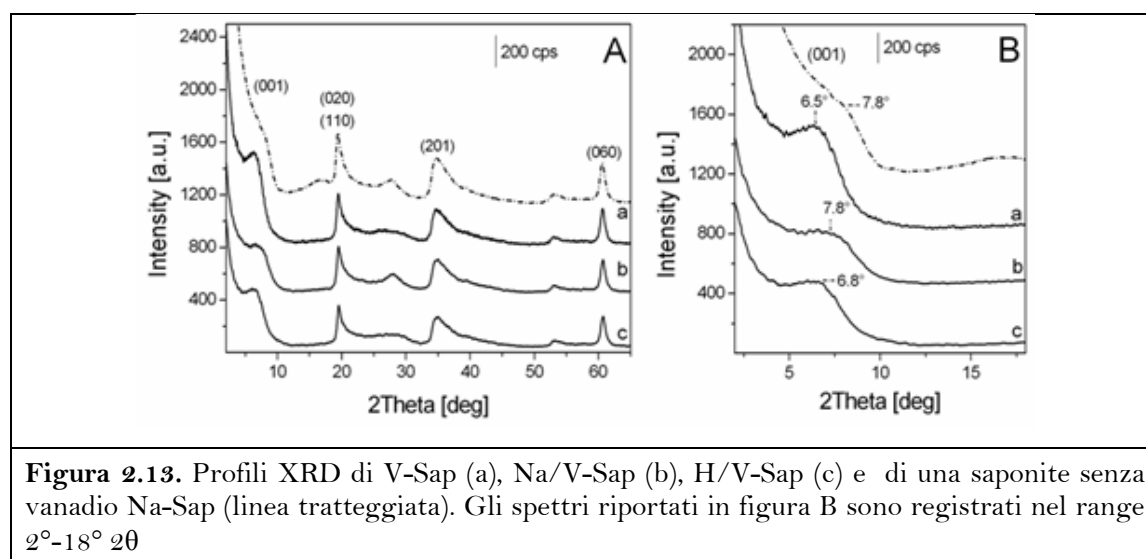
Il campione V-Sap è caratterizzato da un basso contenuto di Na, 0.015 mmol/g, rispetto al gel di sintesi preparato, il cui contenuto era di circa 1 mmol/g; questo dato suggerisce che, oltre al sodio, anche altri ioni positivi (Mg^{2+} , Al^{3+} e H^+) contribuiscono al bilanciamento delle cariche negative delle lamelle della struttura saponitica. Il vanadio nel campione V-Sap è invece stimato 0.06 mmol/g.

La presenza di specie contenenti vanadio nello spazio interlamellare è verificata anche dai risultati del tenore di vanadio contenuto nel campione NaV-Sap, preparato dallo scambio di V-Sap con soluzione satura di NaCl. In questo campione (NaV-Sap) il

tenore di sodio è decisamente maggiore di quello del campione da cui deriva, questo significa che le specie interlamellari Mg^{2+} e/o Al^{3+} sono state sostituite da Na^+ . Inoltre anche il tenore di vanadio è diminuito in seguito allo scambio, da 0.06 a 0.05 mmol/g, ciò suggerisce che durante la sintesi usata nella preparazione delle vanadio saponiti, una piccola parte del vanadio introdotto nel gel di reazione va a posizionarsi nella zona interlamellare.

Il secondo step di scambio ionico, fatto in condizioni acide, per preparare il campione HV-Sap (scambio con HCl 0.01mol/L) porta a una significativa diminuzione del contenuto di Na^+ , che arriva a 0.04 mmol/g da 0.5 mmol/g iniziali. Questo decremento indica una quasi completa sostituzione degli ioni Na^+ con ioni H^+ . Da notare è che questo secondo scambio non va a intaccare per nulla il contenuto di vanadio nella saponite.

Anche la diffrazione a raggi x è stata utilizzata per caratterizzare i materiali V-saponite. In accordo con i dati di letteratura (30), i segnali di diffrazione del campione V-SAP mostra i tipici segnali di riflessione di una struttura argillosa triottaedrica (figura 2.13 A).



Dalla stessa figura vediamo come l'inserimento di vanadio nel gel di sintesi non va a modificare la struttura cristallina della saponite. La posizione del riflesso (001) a 6.5° indica che la distanza interlamellare del campione V-Sap è circa 13 Å, leggermente maggiore rispetto allo spazio desunto per Na-Sap che risulta di circa 11 Å. Il riflesso basale di V-Sap appare intenso e ben definito rispetto ai materiali simili contenenti ioni Na^+ ; ciò evidenzia un migliore impilamento delle lamelle. Questo fenomeno è da

imputarsi alla presenza di ioni vanadio nello spazio interlamellare: come già mostrato in letteratura, cationi grossi possono bloccare contemporaneamente due facce del materiale, conducendo all'ordinamento della struttura (31).

Sostituendo i cationi contenenti V con ioni sodio, si ottiene una struttura più disordinata, come nel caso del campione NaV-Sap (figura 2.13 A, curva b). In questo campione il riflesso basale diminuisce di intensità e diventa più largo. Inoltre, il riflesso basale (001) è spostato ad angoli maggiori e passa da 6.5° a 7.8° , indicando una diminuzione dello spazio interlamellare (figura 2.13 B, curva b).

Il successivo trattamento con soluzione leggermente acida, HCl 0.01mol/L, non va ad alterare la struttura lamellare del materiale; lo spettro XRD di HV-Sap (figura 2.13 A, curva c) è molto simile a quello di NaV-Sap. Dopo lo scambio ionico con H^+ il riflesso basale è osservato a 6.8° di 2θ , questo indica un'ulteriore cambiamento della distanza interlamellare stimata a 0.17 nm.

La coordinazione e lo stato di ossidazione del vanadio nei campioni V-sap e nei campioni scambiati, sono stati investigati in dettaglio tramite spettroscopia DR-Uv/Visibile. Lo spettro Uv/Vis di ogni campione, registrati in vuoto e a temperatura ambiente, sono riportati in figura 2.14.

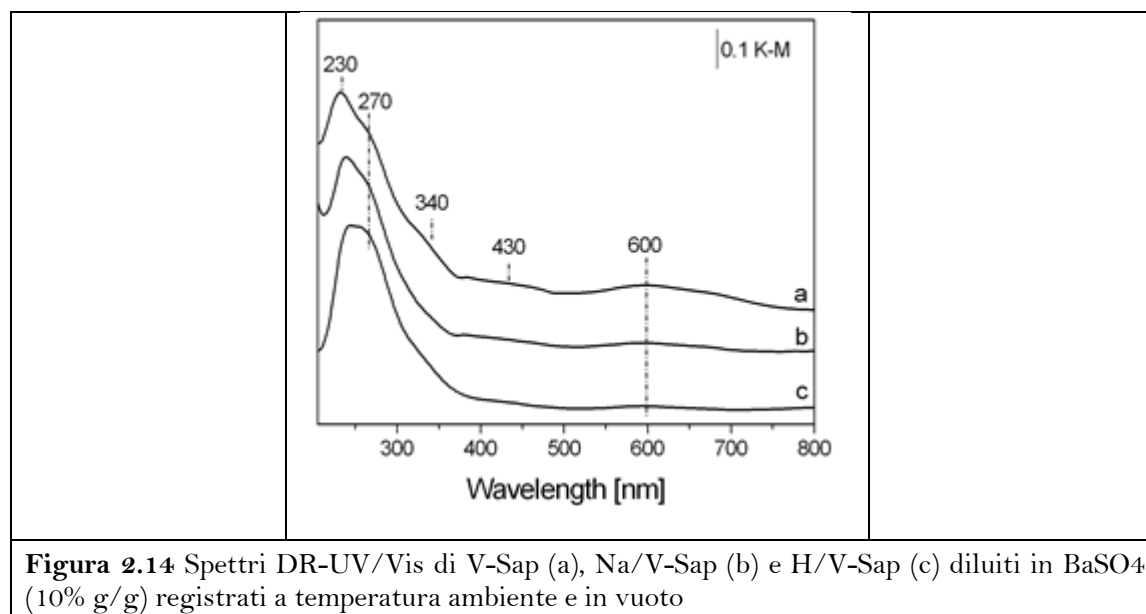


Figura 2.14 Spettri DR-UV/Vis di V-Sap (a), Na/V-Sap (b) e H/V-Sap (c) diluiti in BaSO₄ (10% g/g) registrati a temperatura ambiente e in vuoto

Come si può osservare nella figura sopra riportata, il sistema V-Sap è caratterizzato da un largo picco di assorbimento nella regione 200-350 nm, da un secondo picco di assorbimento a 230 nm e da una spalla a 270 nm. Queste bande sono assegnate al trasferimento di carica (CT), transizioni che avvengono dall'ossigeno al V^{5+} presente in specie ossovanadio $(SiO)_3V=O$ di geometria (pseudo) tetraedriche distorta.

Sono presenti altre tre larghe bande a circa 340, 430 e 600 nm; le prime due bande sono legate alla presenza di oligomeri V_2O_5 probabilmente localizzati nello spazio interlamellare. Il largo assorbimento osservato a 600 nm è dovuto a transizioni d-d dei cationi V^{4+} ; il solido quindi contiene specie sia V^{4+} che V^{5+} .

L'intensità della banda a 600 nm decresce drasticamente dopo lo scambio ionico in NaCl, campione NaV-Sap (figura 2.14, b): ciò suggerisce che la specie V^{4+} è locata principalmente nello spazio intralamellare della V-Sap, in accordo con quanto mostrato dai risultato dell'analisi elementare. Inoltre, anche le bande attribuite alla specie V_2O_5 subiscono una diminuzione nel campione NaV-Sap.

Lo spettro del campione HV-Sap (figura 2.14, c) non differisce molto da quello del campione NaV-Sap; si nota però una leggera diminuzione delle bande a 230 nm e 270 nm; questa diminuzione è stata imputata all'effetto del lavaggio con soluzione acida sull'organizzazione locale dei siti V^{5+} .

Il comportamento REDOX degli ioni vanadio presenti in NaV-Sap e HV-Sap è stato monitorato tramite spettroscopia IR con assorbimento di CO a 100K.

Gli spettri IR registrati subito dopo l'assorbimento di CO a 100K sui campioni ossidati NaV-Sap e HV-Sap sono riportati in figura 2.15

Nel caso del campione NaV-Sap ossidato, l'interazione con il CO porta allo spostamento delle bande dovute alla presenza di gruppi OH superficiali. Le bande che originariamente erano a 3740 e 3700 cm^{-1} (bande negative in figura 2.15 A) subiscono uno spostamento di 115 e 75 cm^{-1} rispettivamente, diventando un solo largo assorbimento a circa 3625 cm^{-1} . Lo spostamento osservato nel valore di stretching dell'ossidrile è legato all'interazione tra CO e i gruppi SiOH superficiali.

Lo spettro del CO assorbito, registrato nella regione dello stretching (figura 2.15 B) è dominato da un intenso assorbimento localizzato a 2170 cm^{-1} con una spalla a circa 2160 cm^{-1} . La banda a 2170 cm^{-1} può essere assegnata alle molecole di CO che vengono adsorbite (o polarizzate) dagli ioni Na^+ presenti nello spazio interlamellare mentre, l'assorbimento centrato a 2160 cm^{-1} è dovuto allo stretching del CO che ha interazione con le specie silanoliche (30).

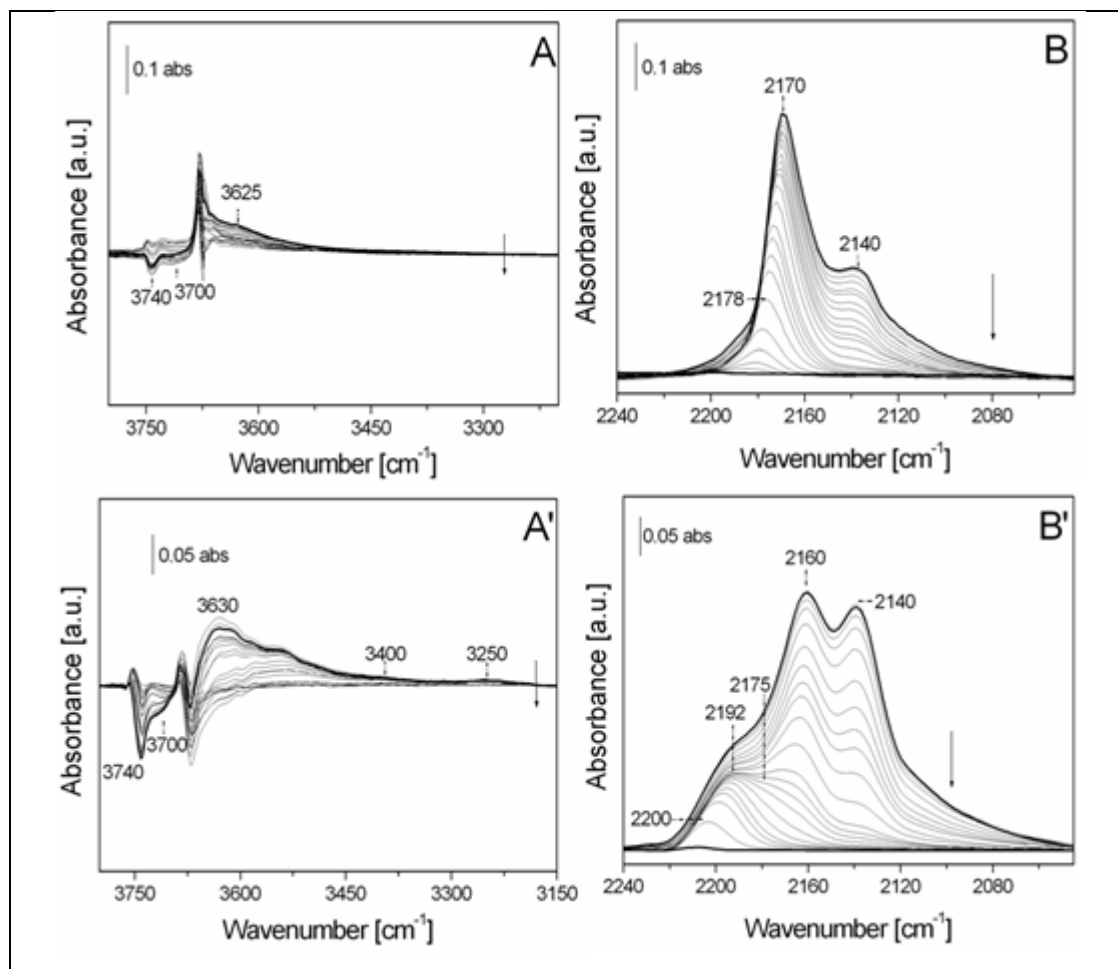


Figura 2.15. Spettri IR del CO assorbito a 100K (pressione massima di CO 60 mbar) sui campioni NaV-Sap (A-B) e HV-Sap (A'-B') ossidati. Gli spettri nella regione $3800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ sono riportati in A e A'; gli spettri nella zona $2240\text{--}2045\text{ cm}^{-1}$ sono riportati in B e B'. La freccia indica la direzione di diminuzione della pressione di CO.

In aggiunta, si osserva una larga banda a 2140 cm^{-1} che è dovuta allo stretching del CO liquido che si forma nei pori della saponite (26).

Andando a diminuire la pressione del CO nella cella di misura, tutti gli assorbimenti vanno progressivamente diminuendo; nel frattempo compare una debole componente localizzata a 2178 cm^{-1} . Questo ultimo assorbimento può essere assegnato allo

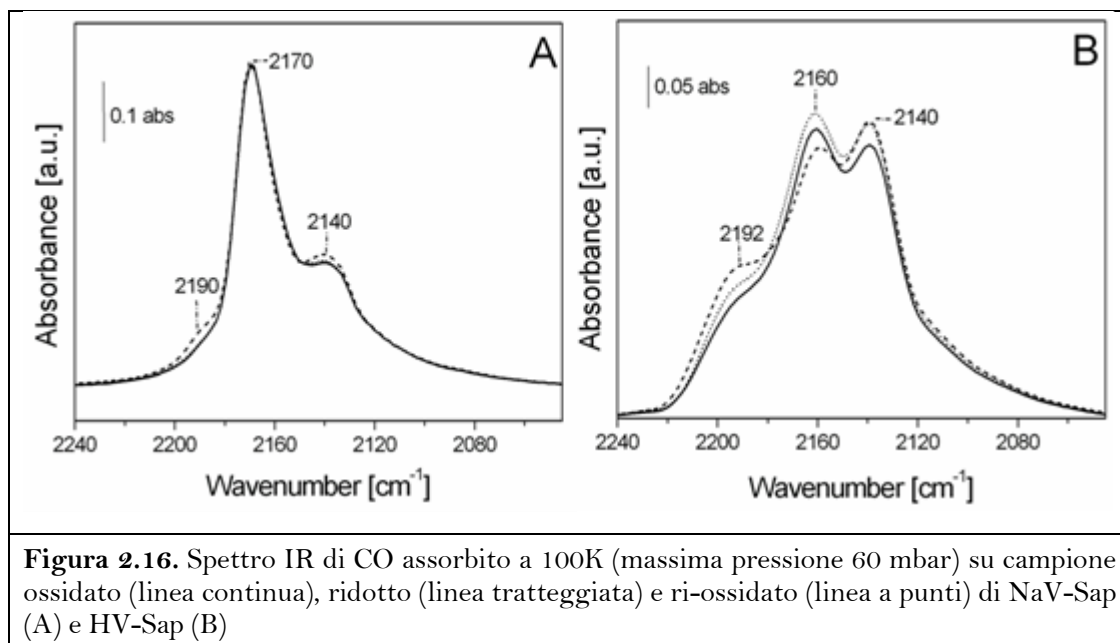
stretching delle molecole di CO che interagiscono con i siti Si(OH)Al e Si(OH)V^{5+} che hanno un comportamento da acidi di Brønsted (26).

Lo stesso tipo di analisi è stata effettuata su un'aliquota di campione NaV-Sap ridotto (figura 2.16 A); lo spettro mostra bande simili al campione ossidato; l'unica differenza è la presenza di una banda a 2190 cm^{-1} : tale banda sparisce quando il campione viene ri-ossidato. La banda è imputata alla CO che interagisce con gli ioni V^{4+} che si formano durante la riduzione dagli ioni V^{5+} .

Lo stesso procedimento di studio è stato seguito per il campione HV-Sap; il risultato dello spettro di assorbimento IR in seguito all'assorbimento di CO è riportato in figura 2.15 A' B'. Vicino all'assorbimento a 3630 cm^{-1} , già osservato per il campione NaV-Sap ossidato che diventa più intenso, altri due assorbimenti, a 3400 e 3250 cm^{-1} appaiono nello spettro di HV-Sap a frequenze alte.

La larga banda a 3400 cm^{-1} è attribuita allo stretching delle molecole del CO che interagiscono con le specie Al-OH e $\text{V}^{5+}\text{-OH}$, specie di media acidità; in queste specie Al e V sono parzialmente coordinati alla struttura delle saponiti. La componente a 3250 cm^{-1} è assegnata alla presenza nella saponite di siti ad alta acidità di Bronsted. In dettaglio, in accordo con i dati riportati in letteratura per i sistemi V-Sap (26) questa banda può essere assegnata allo stretching dei gruppi idrossilici generati dalla presenza di V^{5+} (Si(OH)V^{5+}) e Al(OH)Si che interagiscono con la molecola sonda.

Nel range $2240\text{-}2045\text{ cm}^{-1}$ (figura 2.15 B'), lo spettro registrato dopo assorbimento di CO sul campione ossidato mostra oltre alle bande a 2140 e 2160 cm^{-1} , già osservate per il campione NaV-Sap ossidato, vi è anche un'intensa banda di assorbimento a 2175 cm^{-1} la quale viene assegnata allo stretching del CO in interazione con i siti acidi Si(OH)V^{5+} e Al^{3+} .

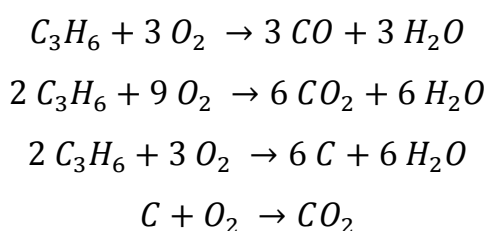


Per quanto riguarda il campione ridotto la banda a 2192 cm⁻¹ cresce di intensità grazie all'interazione di CO con gli ioni V⁴⁺ che si formano durante la riduzione (figura 3.16). La ri-ossidazione di HV-Sap permette di ripristinare in larga parte il profilo vibrazionale del campione ossidato.

2.4 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

I grafici di attività inerenti le prove di catalisi condotte sui materiali presi in considerazione per spiegare l'attività dei materiali saponitici sono riportati in appendice, mentre i dati rilevanti sono riportati in tabella 2.3 e figura 2.17.

Iniziamo ora a considerare il sistema di reazioni che avvengono durante le nostre prove; dai risultati ottenuti delle prove di catalisi possiamo affermare che durante i test sono quattro le reazioni che avvengono:



(dove C è una semplificazione di composti carboniosi)

Il sistema è composto da 4 reazioni competitive, si è però visto che la reazione di combustione del coke (iv) subentra nel sistema solo ad alte temperature. Si è visto inoltre, che qualora durante le prove la quarta reazione entrasse a far parte del sistema, la quantità di propilene consumato non bilancia la quantità di CO e CO₂ che viene prodotta.

Come affermato nel capitolo 2.2.4 i dati delle reazioni verranno esposti come velocità di formazione dei prodotti; se si mostrassero i valori come selettività, sarebbero presenti valori di selettività negativi, nel caso del coke, e selettività superiori al 100% nel caso dei prodotti gassosi (CO+CO₂).

Inoltre l'esprimere il dato come selettività sarebbe un errore in quanto non siamo in grado di determinare da quale reazione derivino i prodotti gassosi, se dalla combustione del propilene o dalla combustione del coke.

Per mettere in evidenza però che durante le prove si può avere sia accumulo che consumo di coke la velocità di produzione potrà essere non solo di valore positivo ma avrà segno negativo nel caso in cui il coke precedentemente depositato si stia consumando. Detto questo possiamo valutare i risultati riportati in tabella 2.3

Il primo passo è stato quello di testare un campione di montmorillonite (Mont); allo scopo di avere un riferimento: la montmorillonite infatti è stata testata in qualità di ritardante di fiamma già noto. Come si può vedere dalla tabella 2.3, la montmorillonite è il sistema che ha mostrato la più alta reattività a tutte le temperature. Nonostante l'attività molto elevata, al contrario di quello che ci si sarebbe dovuto aspettare, la quantità di coke che si produce durante la reazione non risulta essere la maggiore tra i sistemi testati; infatti guardando il dato sperimentale ottenuto dall'analisi CHN, alcuni sistemi saponitici producono una quantità maggiore di C.

Questo è facilmente spiegabile andando a osservare quelli che sono i valori della velocità di formazione/consumo di coke: la montmorillonite, infatti, mostra sempre la velocità più bassa verso la formazione di coke; ed è l'unico sistema per cui il coke inizia a diminuire già alla temperatura di 723K. Rispetto quindi al dato della velocità di produzione di coke, i materiali saponitici sono potenzialmente più interessanti della montmorillonite come ritardanti di fiamma, se il meccanismo come ritardanti è dominato dalla produzione di coke.

Per quanto concerne le differenze rilevate tra i vari materiali saponitici: per facilitare la comprensione dei dati, quelli di principale interesse sono stati estratti dalla tabella 2.3 e riportati in figura 2.17.

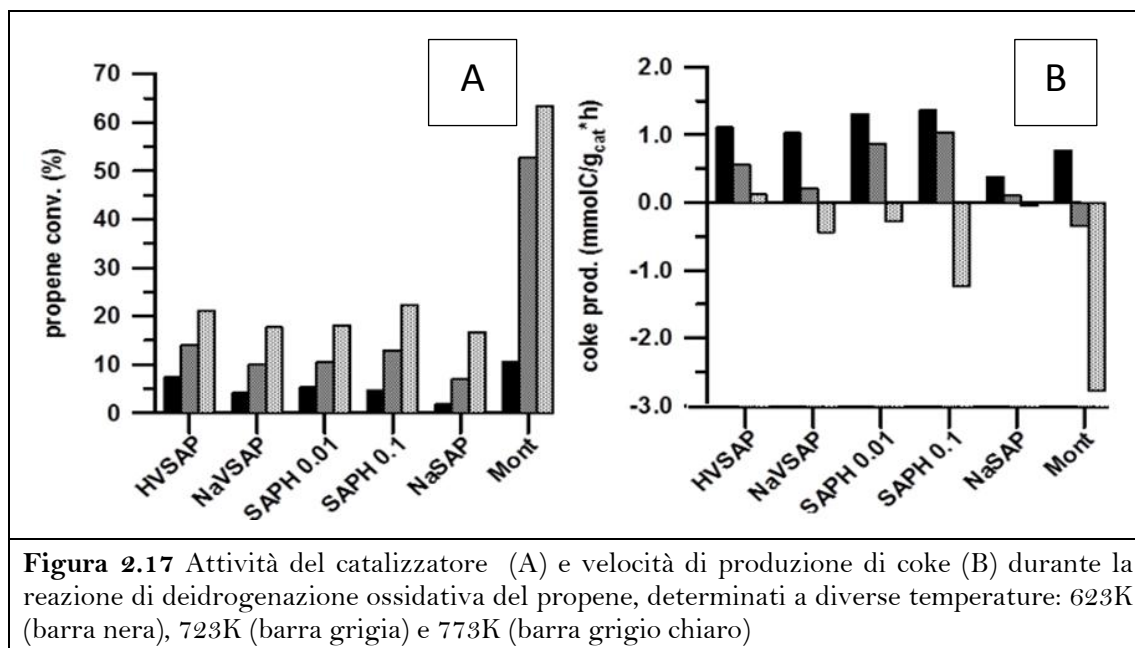
Le caratteristiche di reattività dei diversi materiali sono meglio comprensibili se prendiamo in considerazione i tre principali fattori che agiscono sulla reattività:

- i) la geometria della saponite, che con la sua struttura lamellare è fondamentale per promuovere la formazione di coke con struttura a fogli;
- ii) la presenza di siti acidi, sia di Brønsted che di Lewis, che durante la combustione catalizzano le reazioni di trasferimento di idrogeno (9) (8);
- iii) la presenza di vanadio che è risaputo essere un metallo attivo nelle reazioni di ODH sul propene (32) (33).

| | Conversione % | | | Velocità formazione coke $\left(\frac{\text{mmolC}}{\text{gcat}\cdot\text{min}}\right)$ | | | Velocità formazione CO $\left(\frac{\text{mmolCO}}{\text{gcat}\cdot\text{min}}\right)$ | | | Velocità formazione CO2 $\left(\frac{\text{mmolCO}_2}{\text{gcat}\cdot\text{min}}\right)$ | | | Coke deposto |
|----------|---------------|------|------|--|-------|-------|---|-------|-------|--|-------|-------|--------------|
| | 623K | 723K | 773K | 623 K | 723 K | 773 K | 623 K | 723 K | 773 K | 623 K | 723 K | 773 K | %w/w |
| HV-SAP | 7 | 14 | 21 | 0.22 | 0.11 | 0.02 | 0.015 | 0.036 | 0.061 | 0.016 | 0.049 | 0.078 | 5.46 |
| NaV-SAP | 4 | 10 | 18 | 0.2 | 0.04 | -0.09 | 0.004 | 0.029 | 0.060 | 0.006 | 0.034 | 0.065 | 2.04 |
| SAPH0.01 | 5 | 11 | 18 | 0.26 | 0.17 | -0.06 | 0.006 | 0.022 | 0.052 | 0.007 | 0.034 | 0.073 | 6.10 |
| SAPH0.1 | 5 | 13 | 22 | 0.27 | 0.21 | -0.25 | 0.003 | 0.021 | 0.051 | 0.005 | 0.048 | 0.118 | 3.39 |
| Na-SAP | 2 | 7 | 17 | 0.08 | 0.02 | -0.01 | 0.002 | 0.021 | 0.052 | 0.003 | 0.024 | 0.061 | 1.55 |
| Montmor. | 11 | 53 | 63 | 0.16 | -0.07 | -0.57 | 0.032 | 0.219 | 0.303 | 0.027 | 0.147 | 0.177 | 3.82 |

Tabella 2.3 Risultati dei dati raccolti durante la reazione di deidrogenazione ossidativa del propene

Il campione più semplice di saponite è il campione Na-Sap che è stato semplicemente scambiato con soluzione satura di NaCl dopo la preparazione; questo campione è stato testato per valutare l'effetto portato dal supporto. Il campione mostra la minore attività (fig. 2.17 A) a tutte le temperature e anche la minore velocità di formazione di coke; è però necessario evidenziare come anche il supporto saponitico ha un'attività catalitica non trascurabile.



Sono stati successivamente studiati gli effetti del lavaggio con soluzioni a diversa acidità: come ci si attendeva, l'aumento dell'acidità aumenta la velocità di formazione di coke a basse temperature. Invece, per quanto riguarda i risultati ottenuti alla temperatura di 773K, il lavaggio con soluzione acida non ha l'effetto di inibire la combustione di coke, anzi il campione SAPH0.1 mostra la velocità di consumo di coke più elevata. Inoltre in accordo con quanto mostrato nella descrizione dei materiali (capitolo 2.3.1.1) la completa perdita di struttura dovuta al lavaggio con soluzione di HCl 1 mol/L, si traduce in una completa perdita di attività catalitica.

Per quanto riguarda le saponiti contenenti vanadio abbiamo testato due materiali. Nel primo campione il vanadio interlamellare è scambiato con ioni Na⁺ (NaV-Sap) mentre il secondo campione è ottenuto dal campione scambiato con Na⁺ tramite lavaggio con soluzione di HCl 0.01 mol/L (HV-Sap).

Guardando i risultati dei due sistemi si può dire che la semplice presenza di vanadio nella struttura saponitica (NaV-Sap) non porta benefici alle caratteristiche di nostro

interesse, infatti la conversione di propilene non è maggiore dei sistemi privi di vanadio e nemmeno il consumo di coke ad alte temperature viene inibito.

Il sistema HV-Sap, in cui si ha un effetto sinergico della contemporanea presenza di siti acidi e di vanadio, invece, mostra a tutte le temperature la maggiore attività tra i sistemi saponitici. Inoltre tra questi sistemi è l'unico che ad alte temperature (773K) mantiene ancora una velocità di formazione di coke positiva.

2.5 CONCLUSIONI

Il lavoro svolto ci ha portato ad applicare le conoscenze della catalisi eterogenea allo sviluppo di possibili ritardanti di fiamma.

Una reazione di catalisi eterogenea, come la deidrogenazione ossidativa di molecole insature, è stata utilizzata per uno screening di base dei possibili composti da utilizzarsi come additivi per il ritardo di fiamma.

I sistemi saponitici che abbiamo messo a confronto hanno mostrato interessanti caratteristiche di produzione di coke se confrontati con il sistema di riferimento scelto, la montmorillonite. Abbiamo mostrato come la presenza di siti acidi e la loro induzione tramite lavaggi con soluzione acida è collegata ad una variazione della reattività del sistema.

Considerando che il meccanismo di azione dei sistemi anti fiamma basati su argille è principalmente indotto dalla struttura lamellare del materiale e dalla quantità di coke formato durante il processo di combustione; il sistema che al termine del lavoro si è mostrato essere il più promettente è quello in cui si ha la contemporanea presenza di siti attivi di vanadio e di siti acidi, cioè quello denominato HV-Sap. Questo sistema infatti oltre a mostrare la classica struttura lamellare si è dimostrato l'unico in grado di accumulare coke anche ad elevate temperature; temperature a cui gli altri sistemi già iniziano a consumare il coke precedentemente accumulato.

Si deve però, ancora una volta, ricordare che i dati raccolti da questo tipo di test devono essere considerati solo come qualitativi; infatti il reale comportamento antifiamma dei sistemi è legato a fattori diversi, spesso collegati con il tipo di matrice polimerica in cui vengono inseriti.

Da questa considerazione parte quello che sarà il secondo passo da compiere per unire i dati quantitativi a quelli qualitativi che sarà quello di andare a valutare il reale comportamento del sistema da noi individuato come il più promettente, dopo l'incorporazione nella matrice polimerica del polipropilene.

2.6 BIBLIOGRAFIA

1. Harrocks, A R e Price, D. 2001, CRC press.
2. Troitzsch, J. 1990.
3. Blumstein, A, Blumstein , R e Vanderspurt, T H. 1969, J. Coll. Int. Sci., Vol. 31, p. 236.
4. Ray, S S e Okamoto, M. 2003, Prog. Polym. Sci., Vol. 28.
5. Laoutid, F, et al. 2009, Mat. Sci. Eng., Vol. 63, p. 100.
6. Zanetti, M, et al. 2002, Chem. Mater., Vol. 14, p. 881.
7. Lewin, M. 2006, Polym. Adv. Technol., Vol. 17, p. 758.
8. Jang, B N, Costache, M e Wilkie, C A. 2005, Polym., Vol. 46, p. 10678.
9. Song, R, et al. 2007, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 106, p. 3488.
10. Weil, E D. BCC Publications, 2004, Flame Retardancy news.
11. Fenimore, C. M. e Martin, F. J. 1966, *Mod. Plast.*, Vol. 44.
12. Camino, G, et al. 1988, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 35.
13. Clerc , L., Ferry, L e Leroy, E. 2005, Polym. Degrad. Stab., Vol. 88, p. 504.
14. Kloprogge, J.T., Breukelaar, J. e Jansen, J. B. H. 1993, Clays and Clay Minerals, p. 8.
15. Kloprogge, J.T., Komarneni, S. e Amonette, J. E. 1999, Clays and Clay Minerals, p. 25.
16. Brindley, G.W. e Brown, G. 1980, Mineralogical Society,.
17. Farmer, V. C., et al. 1994, Clays and Clay Minerals, p. 7.
18. Suquet, H, Iiyama, J T e Kodama, H. 1977, Clays and Clay Minerals, p. 11.
19. Prieto, O., Vicente, M.A. e Banarez-Munoz, M.A. 1999, Journal of Porous Materials, p. 10.
20. Branner, S., Emmett, E. e Teller, E. 1938, J Am Chem Soc.
21. Bergaya, Theng, Lagaly. *Hanbook of Clay Science*. s.l. : Elsevier, 2006.
22. Zanjanchi, M.A. e Mohammadi, M. 2001, Journal of Sciences Islamic Republic of Iran, p. 7.
23. Lercher, J.A., Gründling, C. e Eder-Mirth, G. 1996, Catalyst Today, p. 24.
24. Zhang, D., et al. 2010, Applied Clay Science, p. 11.
25. Vogels, R.J.M.J., et al. 2005, American Mineralogist, p. 9.
26. Carniato, F, et al. 2009, Catal. Lett., Vol. 131, p. 42-48.

27. **Argyle, M D, et al.** 2002, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, p. 5421.
28. **Bisio, C, et al.** 2008, *Langmuir*, Vol. 24, p. 2808.
29. **Fina, A, Carniato , F e Tabuani, D.** 2008, *Nanotechnology*, Vol. 19.
30. **Bisio, C, et al.** 2008, *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 107, p. 90.
31. **Breu, J, et al.** 2003, *Allg. Chem.*, Vol. 639, p. 503.
32. **Knotek, P, et al.** 2007, *Topic in catalysis*, Vol. 45, p. 51-55.
33. **Evans, O R, Bell, A T e Tilley, T D.** 2, 2004, *J. of Catal.*, Vol. 226, p. 292-300.
34. **Centi, G.** 1988, *Chem. Rev.*, Vol. 88, p. 554.
35. **Ballistreri , A, Montaudou , G e Puglisi , C.** 1983.

CAPITOLO 3

**Produzione fotocatalitica di
idrogeno con sistemi bimetallici
Au-Pt supportati su titania.**

3.1 INTRODUZIONE

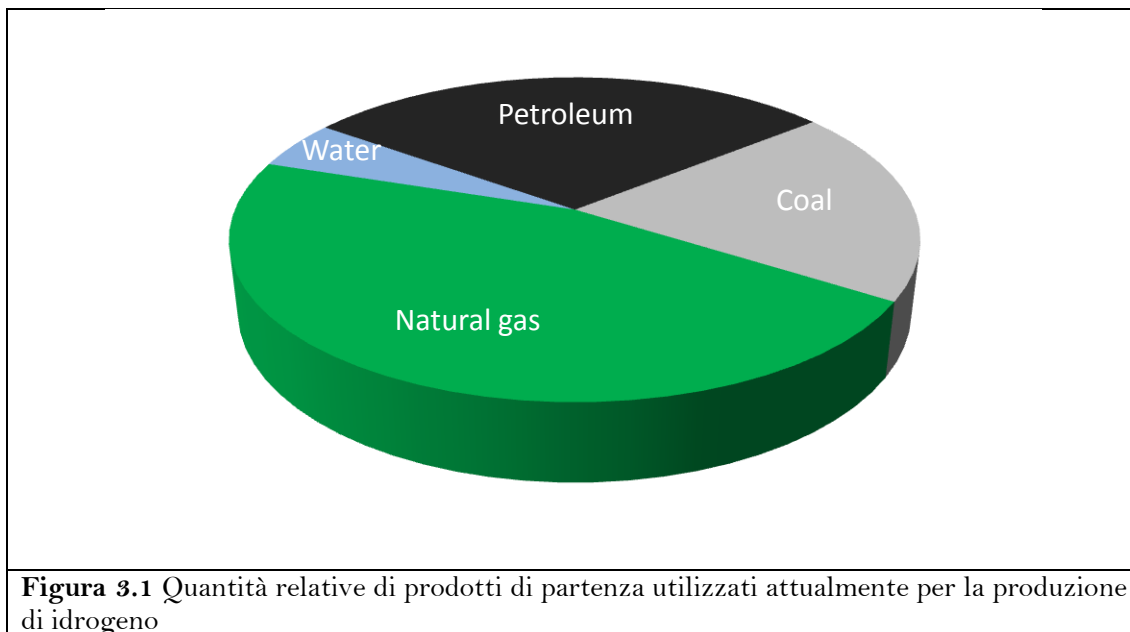
L'idrogeno è l'elemento più presente nell'universo e quindi anche sul nostro pianeta, sfortunatamente questo elemento non si trova, se non in piccolissime quantità, libero nella sua specie molecolare. Da qui deriva la necessità di utilizzare processi di produzione industriale dell'idrogeno.

La quantità di idrogeno che viene prodotto annualmente si aggira sui 450 miliardi di m³; la fetta preponderante di questi viene utilizzata per la sintesi dell'ammoniaca. Il secondo principale utilizzo è nell'industria petrolchimica, che lo utilizza sia per la rimozione dei solfuri dalla benzina sia nel processo di cracking che porta alla produzione di benzina e gasolio (1) (2). In parte minore l'idrogeno viene inoltre usato per la produzione di metanolo e dall'industria alimentare per l'idrogenazione dei grassi insaturi. I consumi dell'idrogeno da parte dell'industria sono rappresentati nella tabella 3.1.

| Categoria | Consumo di idrogeno | |
|---------------------------|----------------------------|----------------------|
| | Miliardi di m ³ | Utilizzo percentuale |
| Produzione di ammoniaca | 273.7 | 61 |
| Raffinamento del petrolio | 105.4 | 23 |
| Produzione di metanolo | 40.5 | 9 |
| Altri | 13.6 | 3 |
| Commercio | 16.1 | 4 |
| Totale | 449.3 | 100 |

Tabella 3.1. Volume di idrogeno consumato dall'industria.

Attualmente circa il 95% dell'idrogeno è prodotto tramite processi che prevedono l'impiego di combustibili fossili (3); la provenienza dell'idrogeno è divisa, per prodotto di partenza, come riportato in figura 3.1. Per ogni tonnellata di idrogeno, prodotta tramite combustibili fossili (gas naturale e petrolio), approssimativamente 2.5 tonnellate di carbonio vengono rilasciate in atmosfera sotto forma di CO₂; utilizzando come fonte il carbone, le tonnellate di carbonio rilasciate per ogni tonnellata di idrogeno prodotto, salgono a cinque (1) (4).



Basandosi sulla quantità di CO_2 liberata nel processo di produzione dell'idrogeno, al netto dell'energia richiesta dal processo, si possono dividere le attuali tecnologie di produzione in tre categorie:

- a) con positiva emissione di CO_2 e CO ,
- b) senza emissione di CO_2 ,
- c) con neutra emissione di CO_2 .

Della categoria "a" fanno parte tutti i processi che sfruttano gli idrocarburi o il gas naturale, quindi: steam reforming, ossidazione parziale, autothermal reforming e inoltre la reazione di *shift* dei prodotti di gassificazione del carbone.

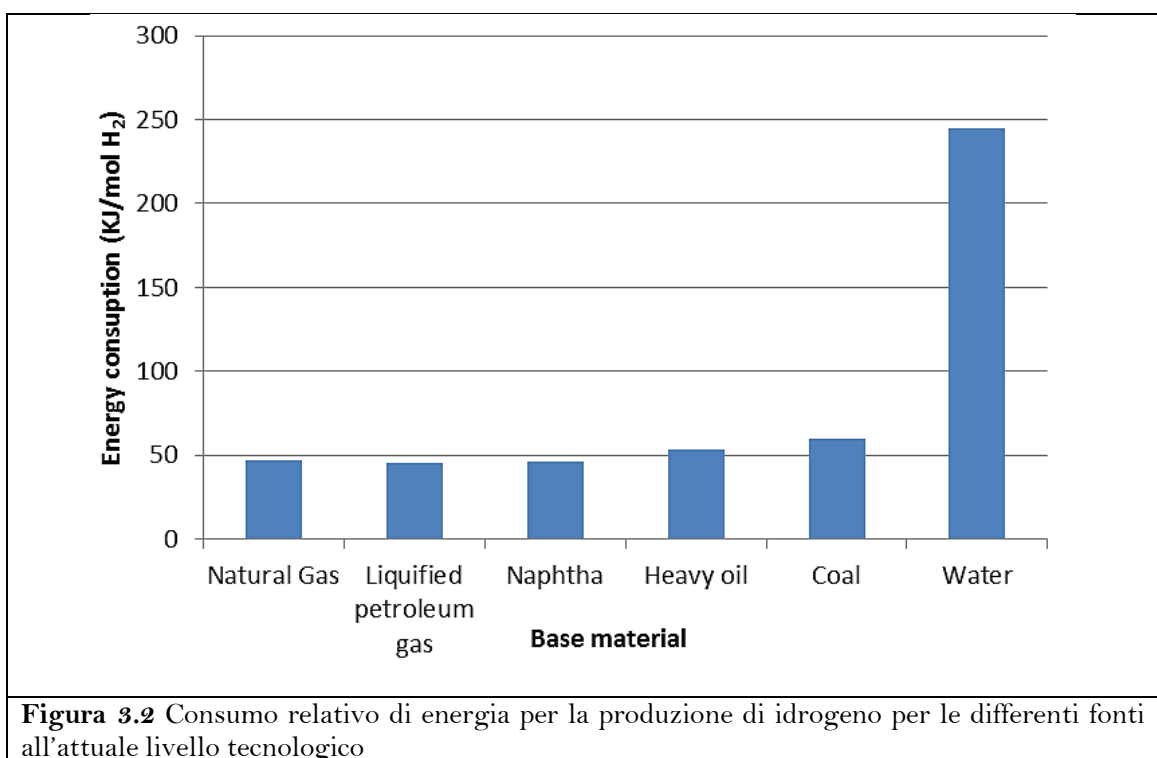
La produzione di idrogeno senza emissione di CO_2 , gruppo "b" può essere svolta tramite le reazioni di water-splitting e di idrolisi dell'acqua.

Della categoria dei metodi di produzione "c", con neutra produzione di CO_2 , fanno parte quei processi che utilizzano la biomasse quindi: gassificazione (6), pirolisi dei bio-oli, steam reforming degli idrocarburi e degli alcoli derivanti da biomasse (7) e dal reforming in ambiente acquoso degli idrocarburi ossigenati (8).

È facilmente capibile come, dal punto di vista della "rinnovabilità" del processo, il metodo di produzione dell'idrogeno più interessante sia quello non basato sull'utilizzo di fonti fossili. In aggiunta questo processo prevede emissioni di CO_2 nulle, quindi questo sistema, cioè la produzione di idrogeno dall'acqua, è la soluzione alla maggior parte dei problemi. Teoricamente questo potrebbe essere vero ma la situazione non è così facile. Alla produzione nulla di CO_2 e al nullo utilizzo delle fonti fossili, si

contrappone il grosso problema che la produzione di idrogeno tramite water-splitting richiede una grande quantità di energia, come si può vedere in figura 3.1 è il processo che richiede la maggior quantità di energia.

Quindi, fino a quando non saranno disponibili tecnologie meno dispendiose per la produzione di idrogeno tramite water-splitting, l'attenzione ricade sulla produzione di idrogeno a partire da biomasse. Questo tipo di processo è considerato a emissione neutra di carbonio in quanto la CO₂ rilasciata durante il processo di produzione dell'idrogeno è consumata dalle biomasse in fase di crescita.



Le biomasse comprendono vari materiali di origine biologica; si tratta generalmente di scarti dell'agricoltura, dell'allevamento e dell'industria:

- legname da ardere
- residui agricoli e forestali
- scarti dell'industria agroalimentare
- reflui degli allevamenti
- rifiuti urbani
- specie vegetali coltivate per lo scopo

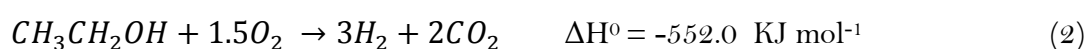
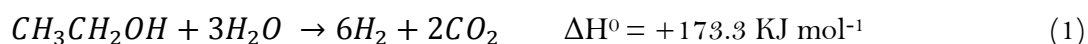
Trarre energia dalle biomasse consente di eliminare rifiuti prodotti dalle attività umane e contemporaneamente di recuperare energia riducendo la dipendenza dalle fonti di natura fossile.

I prodotti ligneo-cellulosici possono essere direttamente gassificati e/o pirolizzati, oppure attraverso processi enzimatici/fermentativi possono generare diversi prodotti ossigenati che a loro volta trovano impiego, tra le varie possibilità, nella produzione di idrogeno attraverso il processo di steam reforming.

Tra tutti i possibili composti che fanno parte della grande famiglia delle biomasse, l'etanolo e il glicerolo sono substrati che attraggono l'attenzione di numerosi gruppi di ricerca, come possibili fonti rinnovabili di idrogeno.

L'etanolo è una molecola molto interessante in quanto è facilmente ottenibile dalla fermentazione dei carboidrati oppure, dalla degradazione enzimatica o termochimica della cellulosa (9) (10). Visto che stiamo parlando di quantità di CO₂, è importante notare che il processo di fermentazione però non è a bilancio di CO₂ nullo, infatti nel processo di fermentazione per ogni mole di etanolo prodotta, una mole di CO₂ viene liberata.

L'idrogeno è ottenibile direttamente dall'etanolo tramite due processi: steam reforming (equazione 1) e ossidazione parziale (equazione 2).



Come già detto, un altro precursore dell'idrogeno, che prenderemo in considerazione come fonte rinnovabile, è il glicerolo (C₃H₈O₃). Il glicerolo infatti, viene ottenuto in grandi quantità come prodotto di scarto nel processo di produzione del biodiesel tramite la trans-esterificazione degli oli vegetali (11). Attualmente la produzione di glicerolo viene assorbita dall'industria farmaceutica, da quella alimentare e da quella cosmetica. Se la tendenza attuale resterà costante, l'utilizzo e quindi la produzione di biodiesel continueranno ad aumentare rapidamente; ciò significa che grandi quantità di glicerolo diventeranno disponibili sul mercato andando a saturare l'attuale mercato. La conseguenza diretta di tutto ciò sarà una sostanziale riduzione del prezzo del glicerolo grezzo. L'ipotesi di grandi disponibilità e il basso costo lo rendono molto interessante per la produzione di idrogeno.

È interessante notare, inoltre, che la molecola di glicerolo presenta un maggior numero di atomi di idrogeno, per esempio, rispetto a quella di etanolo; ciò si traduce in una miglior efficienza in termini di resa di moli di idrogeno prodotto.

La reazione complessiva di reforming del glicerolo in condizioni ideali risulta quindi essere la seguente:



La reazione è endotermica, quindi per favorire la conversione deve essere condotta ad alte temperature, basse pressioni e con un elevato rapporto molare acqua/glicerolo. In assenza di sistemi catalitici si è appurato che la conversione del glicerolo si ferma all' 1.6%: molto lontano da quello che si è potuto osservare con l'utilizzo di catalizzatori metallici.

Come già detto precedentemente l'utilizzo di biomasse è considerato a impatto di CO₂ neutro solo se si esclude il biossido di carbonio che viene immesso per produrre l'energia necessaria al processo. L'unico modo per ottenere un processo che sia completamente sostenibile, è necessario trovare una via di produzione che si svincoli dalle fonti di energia classiche; l'unica strada possibile in questo senso è quella di sfruttare la luce solare come fonte di energia per il reforming delle biomasse. Possiamo quindi parlare di fotoreforming.

3.1.1 PRODUZIONE FOTOCATALITICA DI IDROGENO

La situazione ambientale del nostro pianeta era oggetto di interesse scientifico già agli inizi del secolo XX. Tra gli studiosi, uno scienziato italiano, Giacomo Ciamician, era convinto che l'energia solare sarebbe stata l'unica via per svincolarsi dai combustibili fossili. In una sua opera del 1912 "La fotochimica dell'avvenire" Ciamician già esprimeva la preoccupazione per il possibile esaurimento delle fonti energetiche fossili e inoltre, nello stesso scritto, proponeva l'utilizzo dell'energia solare come valida alternativa ai combustibili fossili.

In effetti, la quantità di energia che ci proviene dal sole è immensa: l'energia irradiata dal sole in un'ora è di circa $4.3 \cdot 10^{20}$ J maggiore del consumo energetico planetario stimato nel 2001 che era di $4.1 \cdot 10^{20}$ J (12); il grosso problema resta il come poterla sfruttare e considerando che la maggior parte di essa va persa, la grossa sfida è trovare una via per poterla accumulare.

Una delle possibilità potrebbe essere quella di "fissare" l'energia solare tramutandola in energia chimica; ad esempio sfruttando la luce solare per la produzione di un vettore energetico. Il vettore energetico "pulito" per eccellenza è senza ombra di dubbio l'idrogeno. Quindi una delle vie possibili è quella di utilizzare l'energia solare per la produzione di idrogeno. Le reazioni che sfruttano la luce solare per il loro decorso passano sotto il nome di reazioni fotochimiche. Per lo svolgimento di reazioni fotochimiche può essere necessario l'utilizzo di catalizzatori, si entra quindi nel mondo delle reazioni fotocatalitiche.

La caratteristica fondamentale di un processo fotocatalitico è la presenza di un materiale semiconduttore che permetta l'assorbimento della luce, dando una separazione di carica elettrone-buca; le reazioni fotocatalitiche che avvengono sono guidate dalle caratteristiche ossidative delle buche e da quelle riducenti degli elettroni. Le reazioni fotocatalitiche possono essere classificate in processi "down-hill" e "up-hill" (vedi figura 3.3)

Le due classi di reazioni comprendono rispettivamente le reazioni di degradazione di composti organici e quelle di foto-splitting dell'acqua. Come mostrato, il ΔG della reazione up-hill separazione dell'acqua è maggiore di zero, dato che chiaramente indica una reazione non spontanea; è però spontanea la reazione inversa di ricombinazione di H_2 e O_2 . Le reazioni catalogate come "down-hill" sono invece reazioni spontanee e irreversibili.

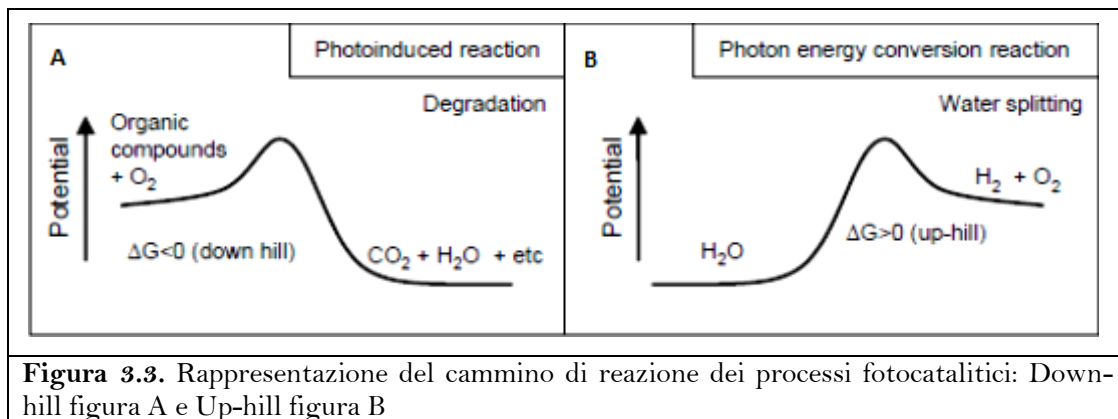


Figura 3.3. Rappresentazione del cammino di reazione dei processi fotocatalitici: Down-hill figura A e Up-hill figura B

I primi a condurre studi sulla reazione di water splitting tramite irraggiamento con luce UV di un semiconduttore furono Fujishima e Honda (13); dopo di essi numerosi altri lavori sono stati condotti su questo argomento ma nonostante i numerosi sforzi, per ora non sono ancora possibili applicazioni della reazione di water-splitting (14) (15).

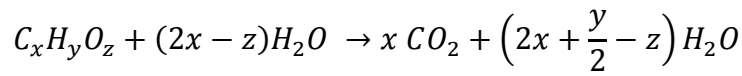
Due sono i principali problemi che limitano l'utilizzo della reazione di water splitting:

- la veloce ricombinazione dei prodotti di reazione
- il difficile processo di ossidazione dell' H_2O che non riesce a colmare le buche che si formano con l'irraggiamento.

Una soluzione per risolvere il primo problema è quella di dividere le due zone di reazione; una parte in cui avviene la reazione di riduzione dell'acqua a idrogeno e una seconda parte dove avviene l'ossidazione a ossigeno. Le due zone sono in collegamento tramite un apposito setto.

Per quanto riguarda il secondo problema l'alternativa fino ad ora adottata è quella di porre all'interno della soluzione, per evitare il problema dell'ossidazione di O_2 , dei composti, noti come agenti sacrificali, che si ossidino più facilmente dell'ossigeno. Numerosi agenti sacrificali sono fino ad ora stati testati, sia inorganici: H_2S , Br^- , I^- , CN^- , Fe^{2+} , Ce^{3+} che organici alcoli: aldeidi, acidi, aldeidi, zuccheri (16) (17). I composti organici, in particolare sono molto studiati perché alcuni di essi risultano disponibili sul mercato a bassi prezzi e in abbondanza; quando la reazione principale diventa quella di reforming del composto organico e non più quella di water-splitting, la reazione prende il nome di foto-reforming.

La reazione di foto-reforming è un esempio di reazione della classe “up-hill” ed è rappresentata dalla reazione:



mentre il grafico energetico è riportato in figura 3.4 (18)

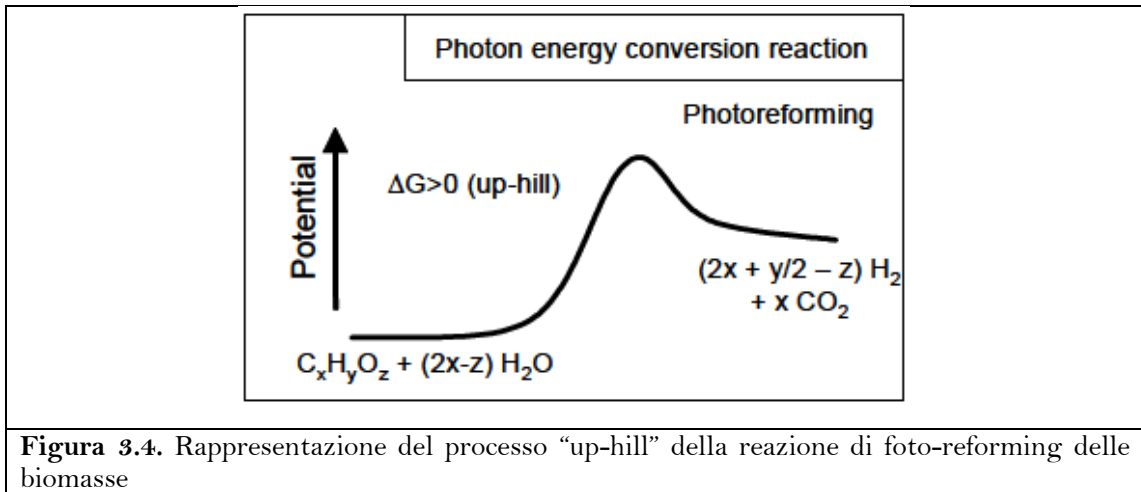


Figura 3.4. Rappresentazione del processo “up-hill” della reazione di foto-reforming delle biomasse

Lo schema di una reazione di fotoreforming condotta su una soluzione deossigenata di acqua e composto organico ossigenato è riportato in figura 3.5 (19).

Come si vede chiaramente, la reazione di fotoreforming è composta dall’unione della reazione di water splitting e di ossidazione del composto organico presente.

Come già detto, la presenza del composto organico permette una maggiore velocità di produzione di idrogeno, in quanto la reazione di ossidazione del composto organico ha un’efficienza maggiore nel sequestrare le buche rispetto alla reazione di ossidazione dell’acqua.

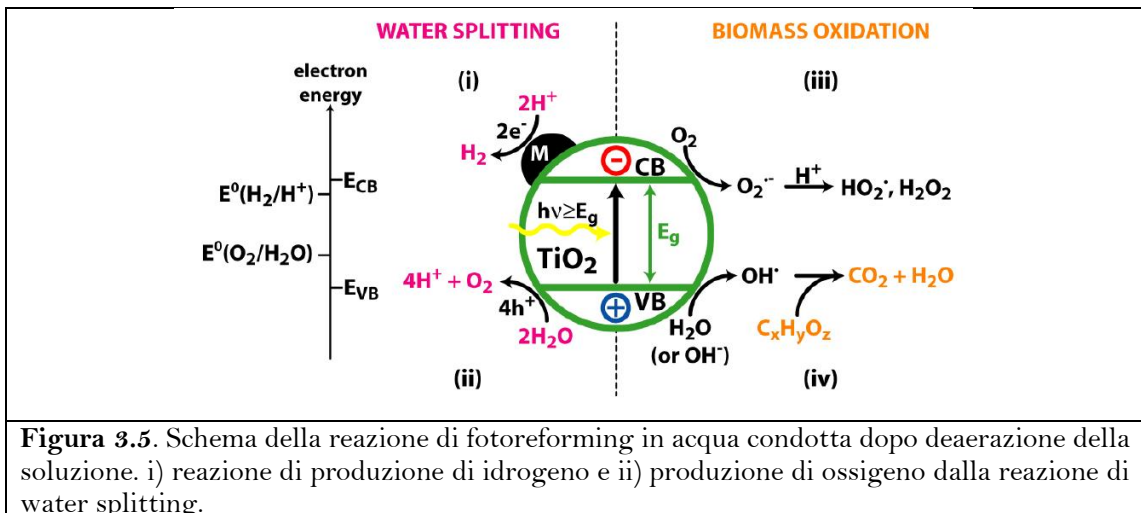


Figura 3.5. Schema della reazione di fotoreforming in acqua condotta dopo deaerazione della soluzione. i) reazione di produzione di idrogeno e ii) produzione di ossigeno dalla reazione di water splitting.

3.1.1.1 Semiconduttori utilizzabili

La caratteristica principale di un processo fotocatalitico è la presenza di un materiale semiconduttore che abbia un band gap (E_g) nel quale, in seguito ad irraggiamento con luce con energia maggiore o uguale a quella di E_g , si ha la promozione di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione. In concomitanza di questo processo si ha la formazione di una buca positiva nella banda di valenza del materiale. Gli elettroni e le buche fotogenerate possono migrare verso la superficie del materiale, dove potrebbero reagire con le specie adsorbite oppure andare incontro a una indesiderata ricombinazione.

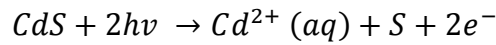
Le reazioni superficiali sono guidate dalle caratteristiche ossidative delle buche e da quelle riducenti degli elettroni fotogenerati che sono direttamente coinvolti nella produzione di idrogeno.

Perché la reazione di riduzione dell'acqua avvenga però è necessario che il potenziale della banda di conduzione sia minore del potenziale $E(H^+/H_2)$ che è di 0.00 V rispetto all'elettrodo normale a idrogeno (NHE). Anche per le reazioni di ossidazione si ha un vincolo, infatti perché la reazione avvenga il potenziale della banda di valenza deve essere maggiore del potenziale di ossidazione del composto che si vuole ossidare.

Numerosi semiconduttori sono conosciuti e studiati, i principali sono riportati in figura 3.6 con le loro energie di band-gap. Tra quelli rappresentati però, solo alcuni sono utilizzabili per la reazione di nostro interesse. Principalmente due sono i motivi che impediscono l'utilizzo di tutti i semiconduttori indistintamente, in primo luogo i potenziali delle bande di valenza e conduzione non sono per tutti i semiconduttori abbastanza elevati (o a sufficienza negativi) per permettere le reazioni di nostro interesse; in secondo luogo, per alcuni semiconduttori il band-gap è troppo elevato per permettere l'assorbimento della luce. Il semiconduttore ideale avrebbe un band-gap sufficientemente piccolo per permettere l'eccitazione degli elettroni tramite l'irraggiamento della luce solare; ciò significa che il band-gap deve essere minore di 3.0 eV.

L'unico semiconduttore rappresentato in figura 3.6 che risponde, tal quale, ad entrambi i parametri richiesti è il CdS; questo semiconduttore soffre però di un grosso problema.

Quando viene posto in soluzione acquosa e irraggiato, si foto-corrode tramite la reazione di decomposizione foto-anodica:



Scartata quindi la possibilità di utilizzare il CdS, il semiconduttore che più si avvicina ai parametri richiesti è il biossido di titanio.

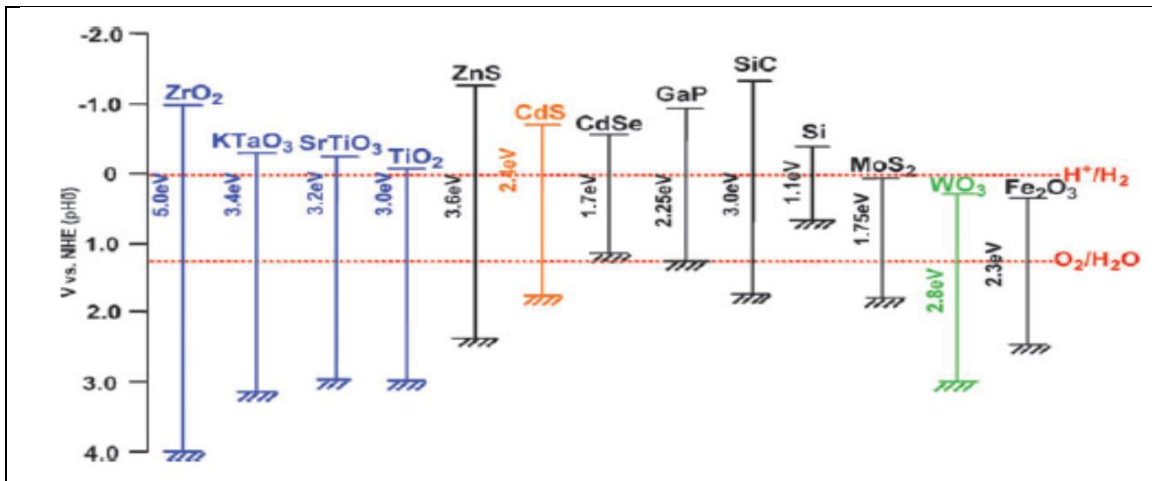


Figura 3.6. Rappresentazione dei potenziali dei principali semiconduttori conosciuti. Le righe rosse tratteggiate rappresentano i potenziale di ossidazione dell'acqua e riduzione dell'idrogeno.

3.1.1.2 Biossido di Titanio

Il biossido di titanio è un solido cristallino che può cristallizzare in diverse forme polimorfiche: rutilo (sistema cristallino tetragonale, gruppo spaziale P4₂/mnm), anatasio (sistema tetragonale I4₁/amd) e brookite (sistema ortorombico, gruppo spaziale Pbca). L'anatasio è costituito da siti ottaedrici TiO₆ distorti che dividono tra loro quattro spigoli, mentre la struttura del rutilo è costituita da catene di ottaedri TiO₆ con un vertice in comune lungo l'asse c (figura 2.1).

Fra i vari polimorfi solo il rutilo è quello termodinamicamente stabile; se sottoposte ad appropriate temperature, le due fasi metastabili si trasformano in rutilo.

La trasformazione brookite–rutilo avviene nell'intervallo 500°C – 600°C (20), mentre l'anatasio si trasforma in rutilo da 600°C a 1100°C (21).

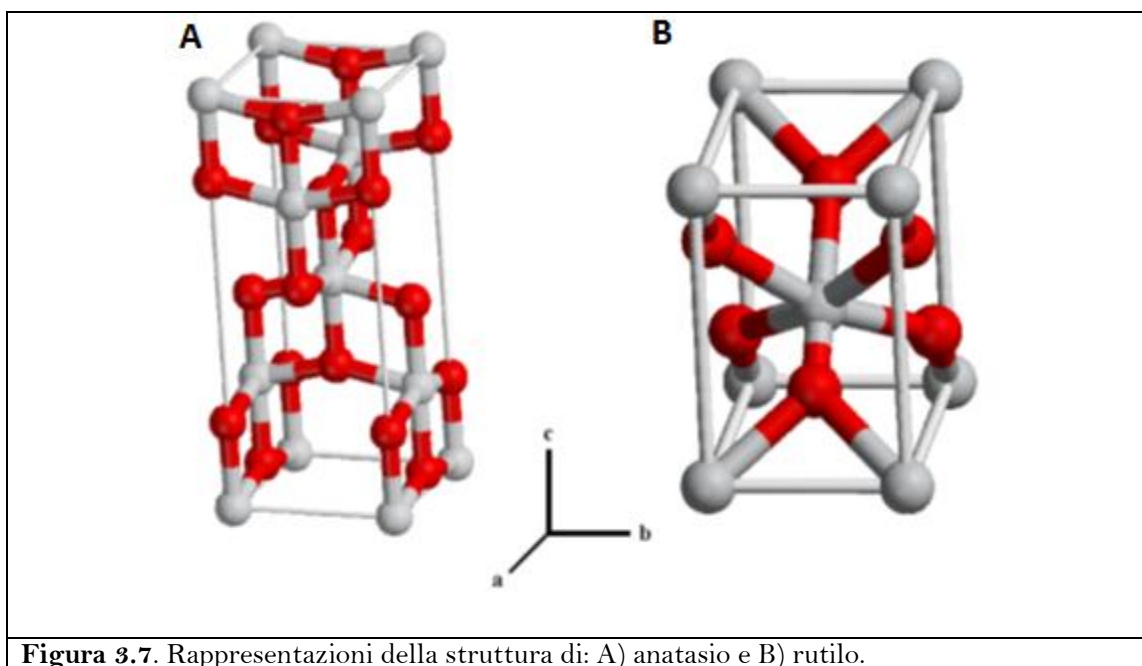
Le fasi attive sfruttabili in fotocatalisi sono l'anatasio e il rutilo; misure di assorbimento ottico hanno dimostrato che l'anatasio ha una soglia di assorbimento più alta del rutilo.

In particolare, per il rutilo l' E_g è pari a 3.03 eV, mentre per l'anatasio è pari a 3.18 eV. Se si considera l'equazione:

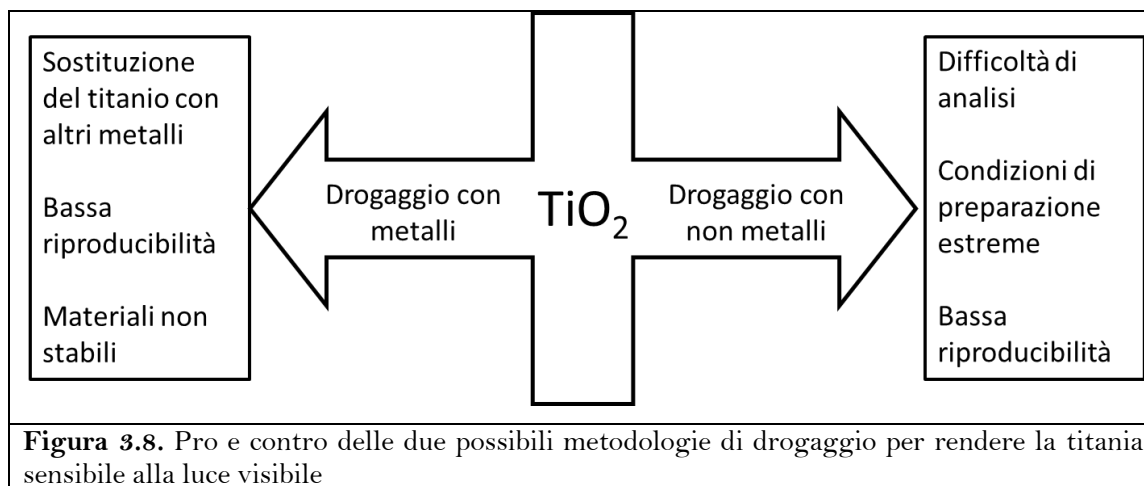
$$E_g = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

dove h è la costante di Planck, v la frequenza della radiazione incidente e c la velocità della luce nel vuoto; si calcola che l'anatasio è sensibile a luce avente lunghezza d'onda $\lambda \leq 388$ nm, quindi dalla porzione UV A dello spettro elettromagnetico, mentre il rutilo è eccitato da luci con $\lambda \leq 413$ nm.

Questa differenza di energia in realtà non si traduce in una maggiore attività della fase rutilo: in letteratura è riportato infatti come la fase anatasio sia ritenuta quella più attiva (22) (23).



Come detto precedentemente, l'attività fotocatalitica della fase più attiva del biossido di titanio è dovuta all'irraggiamento di luce UV; questa risulta essere una grossa limitazione nell'uso della titania con la luce solare che è composta per solo il 4% da luce UV. Le ricerche attualmente in corso per cercare di rendere la titania sensibile alla luce visibile si muovono su due approcci complementari (figura 3.8)



Oltre alle due possibilità qui sopra riportate, esiste anche un terzo metodo di “drogaggio” che consiste nel depositare particelle metalliche nanometriche sulla superficie del biossido di titanio. Al contrario del normale processo di drogaggio, in cui il metallo entra a far parte della struttura del semiconduttore, in questo caso il metallo è in una fase separata e in contatto con il semiconduttore.

I metalli che vengono depositati sulla superficie devono essere il più possibile inerti verso la reazione di foto-ossidazione, questo per permettere di ottenere materiali stabili e durevoli. I metalli che meglio rispondono a queste caratteristiche e di conseguenza sono quelli più studiati, sono i così detti metalli nobili.

Tra questi sono da notare gli studi sulla fotoreattività dei sistemi Pt/TiO_2 . (24) (25) (26) (27) anche espressamente dedicati al reforming delle biomasse (19).

Oltre al platino, un altro metallo che sempre di più sta attirando l'attenzione e l'interesse dei ricercatori è l'oro, metallo che fino agli anni 80 era ritenuto non attivo in catalisi. È stato però dimostrato come nanoparticelle d'oro siano buoni catalizzatori di reazioni organiche (28) (29) (30), inoltre sono in grado di assorbire luce nel campo del visibile. Infatti le nanoparticelle di oro mostrano una banda di assorbimento nella regione visibile dello spettro, attorno ai 560 nm; questo assorbimento è responsabile dei colori che assumono i colloidi di oro (31); ciò ci riporta al passato dove le nanoparticelle d'oro erano utilizzate come pigmenti.

La banda di assorbimento delle nanoparticelle d'oro è da ricondursi alle bande di risonanza plasmonica che derivano dalla vibrazione collettiva degli elettroni di valenza confinati all'interno delle nanoparticelle (32). La posizione esatta e la larghezza delle bande di risonanza plasmonica dipendono da molti fattori tra cui: la costante dielettrica

del supporto, la dimensione delle particelle e dalla loro forma (33).

Per quanto riguarda gli impieghi fotocatalitici in letteratura sono presenti, per quanto riguarda Au e Pt, solo applicazioni di sistemi monometallici; ciò però non significa che questi sistemi non siano già stati studiati per altre applicazioni. Sistemi bimetallici Pt/Au sono largamente utilizzati come catalizzatori eterogenei con buoni risultati (34); alcuni esempi sono le reazioni di ossidazione del CO (35), di water gas shift (36), di epossidazione del propilene (37), di ossidazione selettiva di alcoli (38) (39).

3.1.2 SCOPO DEL LAVORO

In base alle considerazioni espresse finora il processo di fotoreforming risulta essere la via più “pulita” per la produzione di idrogeno.

Avendo trovato in letteratura numerosi riscontri dell'utilizzo di sistemi monometallici a base di Pt e Au per le reazioni di fotoreforming, si è pensato di studiare l'eventuale effetto sinergico di questi due metalli quando supportati contemporaneamente su un supporto fotoattivo come la titania. Dalle ricerche svolte, ci si aspetta che la presenza contemporanea dei due metalli, volta a formare particelle nanometriche possibilmente sotto forma di leghe, porti ad un aumento della reattività fotocatalitica del sistema.

Infatti è già riportato in letteratura che la formazione di bande di risonanza plasmonica superficiali, permettano di migliorare il fenomeno di assorbimento della luce visibile.

Lo scopo del nostro lavoro sarà quello di indagare sull'influenza dei pretrattamenti effettuati sulla titania commerciale utilizzata come supporto, sulla struttura delle particelle metalliche depositate e la loro interazione e da ultimo sulla reattività dei sistemi preparati sulle reazioni di reforming di etanolo e glicerolo sfruttando sia luce UV-A che luce visibile.

3.2 PARTE SPERIMENTALE

3.2.1 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni utilizzati nei test sono stati preparati partendo da una titania commerciale amorfa ad alta area superficiale (Nanoactive TiO₂, Nanoscale -USA). Due sono stati i metodi utilizzati per la preparazione dei campioni: l'impregnazione e la fotodeposizione.

3.2.1.1 Impregnazione

L'impregnazione è il metodo più semplice per depositare dei metalli sulla superficie di un materiale poroso.

Le giuste quantità dei sali precursori dei metalli che si desidera depositare, nel nostro caso (NH₄)₂PtCl₆ e HAuCl₄, vengono sciolti in acqua ultrapura (milliQ Millipore), viene aggiunta una goccia di HCl 37% per facilitare la solubilizzazione dei sali. Alla soluzione ottenuta viene aggiunta la titania e il tutto viene mantenuto sotto agitazione per tre ore. Successivamente il solvente viene evaporato con l'ausilio di un rotavapor e il solido viene essiccato in vuoto per una notte. In seguito viene effettuato un processo di ossidazione, il campione viene mantenuto in flusso di O₂ alla temperatura di 200°C, questo passaggio ha lo scopo di allontanare i cloruri presenti sul catalizzatore. L'ultimo step è quello di riduzione: i campioni utilizzati sono stati ridotti in flusso di H₂ alle temperature di 250°C e 500°C.

3.2.1.2 Fotodeposizione

Il processo di fotodeposizione è applicabile nel momento in cui il supporto su cui si intende depositare il metallo è un semiconduttore, come nel nostro caso il biossido di titanio. Vi è però un vincolo riguardante il potenziale di riduzione dei metalli: la fotodeposizione è possibile solo se il potenziale di riduzione del metallo è maggiore di quello dell'elettrone eccitato nella banda di conduzione della titania, cioè se il potenziale del metallo è maggiore di -0.3 eV. (40)

La figura 3.9 mostra il potenziale di riduzione di alcune coppie metalliche rispetto alla posizione delle bande della titania.

Il processo di fotodeposizione è basato sulla riduzione di un sale metallico presente in

soluzione da parte degli elettroni fotogenerati nella titania, il metallo si deposita direttamente sulla superficie del supporto. Nella soluzione insieme ai precursori metallici è necessario anche un composto capace di assorbire le buche elettroniche ossidandosi; nel nostro caso viene utilizzata una soluzione H₂O/MeOH 1:1. L'irraggiamento della soluzione avviene con una lampada a mercurio a media pressione con potenza di 125W.

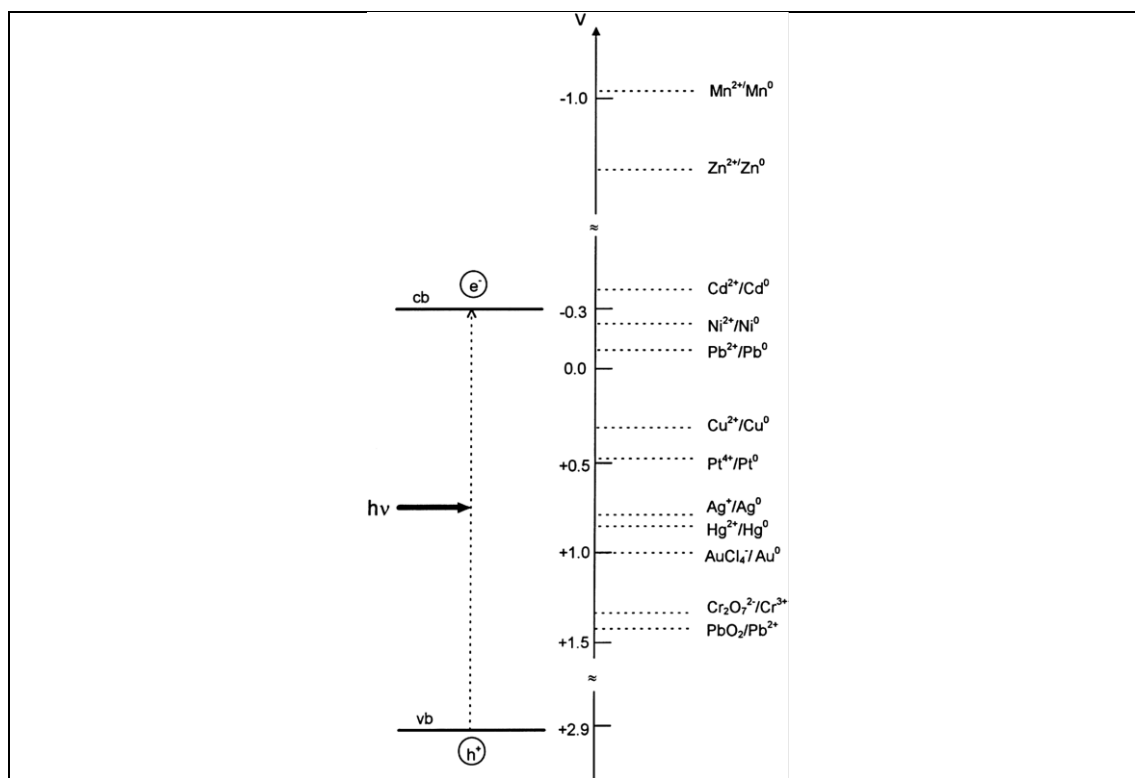


Figura 3.9. Posizione dei potenziali redox di diverse coppie metalliche rispetto alle energie della banda di conduzione e della banda di valenza di TiO₂ P-25 Degussa a pH 0.

La titania prima di subire il processo di fotodeposizione viene ridotta a 500°C in flusso di H₂, i precursori metallici che vengono utilizzati sono HAuCl₂ e Pt(NO₃)₂. Dopo il processo di fotodeposizione si filtra la soluzione per recuperare il materiale e lo si lava con 100 mL di acqua deionizzata e acetone. Il catalizzatore viene poi lasciato per circa 12 ore in aria aperta per permettere l'allontanamento dei composti volatili.

3.2.2 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI

I carichi metallici di Pt e Au sono stati determinati tramite ICP-OES (ICAP 6300 Thermo Electron). Le soluzioni per la determinazione dei metalli sono ottenute tramite mineralizzazione dei campioni mediante dissoluzione acida con miscela HCl/HNO₃ 3:1 assistita da microonde; le soluzioni acquose ottenute vengono filtrate per rimuovere le particelle di titania presenti che potrebbero creare problemi allo strumento di analisi e quindi diluite.

Gli spettri DR-UV-Vis sono stati registrati nel range 200-800 nm sui campioni puri utilizzando un sistema Praying-Mantis Diffuse reflectance Accessory (Harrick Sci, USA) montato su uno spettrofotometro Evolution 600 (Thermo). Un disco Spectralon® è stato utilizzato come materiale di riferimento per la registrazione del fondo. Gli spettri dei campioni sono stati tutti registrati a condizione ambiente.

La morfologia dei campioni e la distribuzione delle dimensioni delle particelle metalliche supportate sono stati studiati tramite microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM). I campioni in polvere sono stati prima dispersi in isopropanolo con l'ausilio di un bagno ad ultrasuoni, dopo di che una goccia della soluzione viene deposta su un film di carbone supportato su una griglia di rame con spaziatura di 300 mesh. Il supporto porta-campione, dopo l'evaporazione del solvente, viene inserito all'interno della colonna dello ZEISS LIBRA 200FE HRTEM. Le micrografie TEM sono state registrate su più punti del campione per trarre informazioni il più possibile rappresentative. Gli istogrammi di distribuzione dei diametri delle particelle sono state valutate su circa 150 misurazioni per campione.

I test di chemisorbimento di CO sono stati registrati in una camera Drifts home-made (41). Il sistema utilizzato durante le prove è riportato in figura 3.10

Prima delle prove i campioni vengono ridotti in-situ alla temperatura di 250°C per un'ora. I chemisorbimenti di CO vengono condotti a temperatura ambiente e in flusso di CO fino a completa saturazione dei siti metallici. Prima di registrare gli spettri, la cella DRIFT viene degasata con un flusso di He.

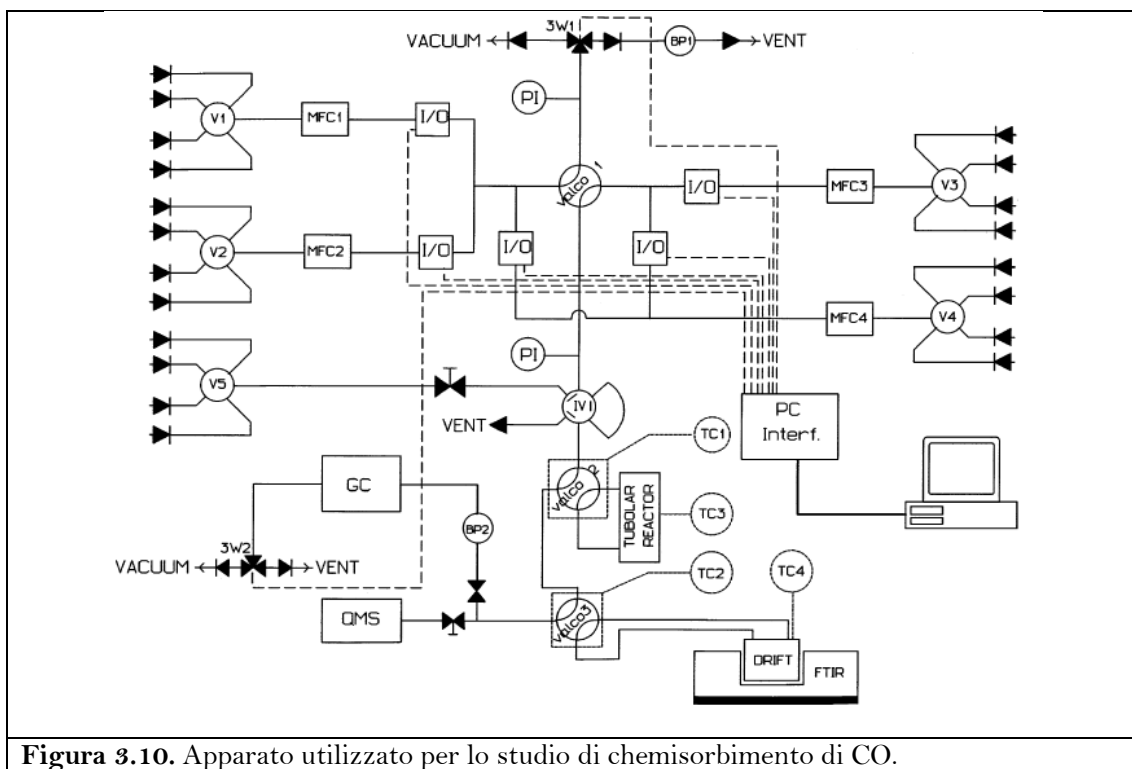


Figura 3.10. Apparato utilizzato per lo studio di chemisorbimento di CO.

Gli spettri di diffrazione di raggi X (XRD) vengono registrati con un diffrattometro Rigaku D III-Max con sorgente Cu-K α . I dati ricavati sono stati analizzati tramite Eva software e comparati con il database.

Le analisi di riduzione a temperatura programmata (TPR) sono state svolte utilizzando uno strumento Micromeritics Pulse Chemisorb 2700. Circa 25 mg di campione vengono caricati in un reattore di quarzo a U. Il campione è preventivamente calcinato a 200°C in flusso di O₂; la riduzione è condotta con un flusso di 15 mL/min di miscela di H₂ all'8% in Ar; la velocità di riscaldamento è stata di 8°C/min.

I test fotocatalitici sono stati condotti sospendendo la polvere fotoattiva in una soluzione di acqua e agente sacrificale; nel caso dell'etanolo la soluzione è composta H₂O/MeOH 1:1 v/v mentre nel caso del glicerolo si utilizza una soluzione 1 mol/L in acqua. Per gli esperimenti con illuminazione UV-A la sospensione di 500mg di fotocatalizzatore in 240 mL di soluzione viene irraggiata usando una lampada a mercurio a media pressione da 125 W (Helios). Per le prove condotte con luce visibile si utilizza una sospensione di 125 mg di fotocatalizzatore in 80 mL di soluzione. L'irraggiamento è effettuato utilizzando un simulatore solare (Lampada allo Xe da 150 W con filtro atmosferico che permette di simulare l'assorbimento dell'aria).

Le soluzioni di reazione vengono costantemente termostatate: per il test con luce UV-A la soluzione è mantenuta alla temperatura di 20°C mentre per le prove con luce visibile la soluzione è termostatata a 25°C.

Dopo il processo di degasamento del campione, che viene effettuato con un flusso di Ar per 30 minuti, le lampade vengono accese e i prodotti che sono trasportati da un flusso di Ar di 40 ml/min, vengono analizzati: tramite TCD (detector a conducibilità termica) connesso a una colonna molsieve 5A per quantificare l'H₂ prodotto e tramite un detector a ionizzazione di fiamma (FID) connesso a una colonna PoraPLOT Q e a un metanatore per la quantificazione dei prodotti carboniosi.

La fase liquida dopo la reazione è stata analizzata utilizzando un GC/MS con colonna DB-225ms per determinare i prodotti secondari.

3.3 PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI

3.3.1 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI

I sistemi che si è deciso di preparare e testare sono sistemi contenenti i metalli oro e platino. Sono stati preparati sia sistemi monometallici che sistemi bimetallici, il carico metallico dei sistemi è stato dell' 1% per i sistemi monometallici e dell'1%+1% per i sistemi bimetallici. I sistemi sono stati trattati termicamente a 200°C in ossigeno e successivamente divisi in due parti, una ridotta alla temperatura di 250°C e l'altra a 500°C. I sistemi sono stati caratterizzati e quindi testati nelle reazioni di reforming di etanolo e glicerolo con irraggiamento di luce visibile e luce UV-A.

Per i sistemi fotodeposti sono solo stati determinati i carichi metallici che confermano il carico dell'1% per i sistemi monometallici e di 1%+1% per i sistemi bimetallici. I catalizzatori sono inoltre stati testati nella reazione di fotoreforming di glicerolo con luce UV-A.

3.3.1.1 Microscopia Elettronica in Trasmissione

Per quanto riguarda i sistemi ottenuti tramite la metodica di preparazione con impregnazione, le analisi TEM dei sistemi più attivi mostrano interessanti dati riguardanti la distribuzione di grandezze delle particelle metalliche. Su tutti i campioni analizzati sono presenti nanoparticelle metalliche omogeneamente disperse sulla superficie. Come è possibile notare dalla figura 3.11, le particelle metalliche hanno dimensione compresa tra 0.4 e 2 nm: nei sistemi monometallici la distribuzione ha un picco sulla dimensione di 1 nm mentre nel sistema bimetallico è presente anche un picco di nanoparticelle della dimensione di 2 nm.

Le micrografie HRTEM mostrano inoltre come le particelle di titania inizialmente amorfe, dopo il trattamento di riduzione ad alta temperatura mostrano una struttura completamente cristallina. La maggior parte delle particelle di titania mostrano una

forma cubica, della dimensione di 10-15 nm. Inoltre non è presente sullo strato esterno della titania una fase disordinata, che viene invece riportata nel lavoro di Chen (42).

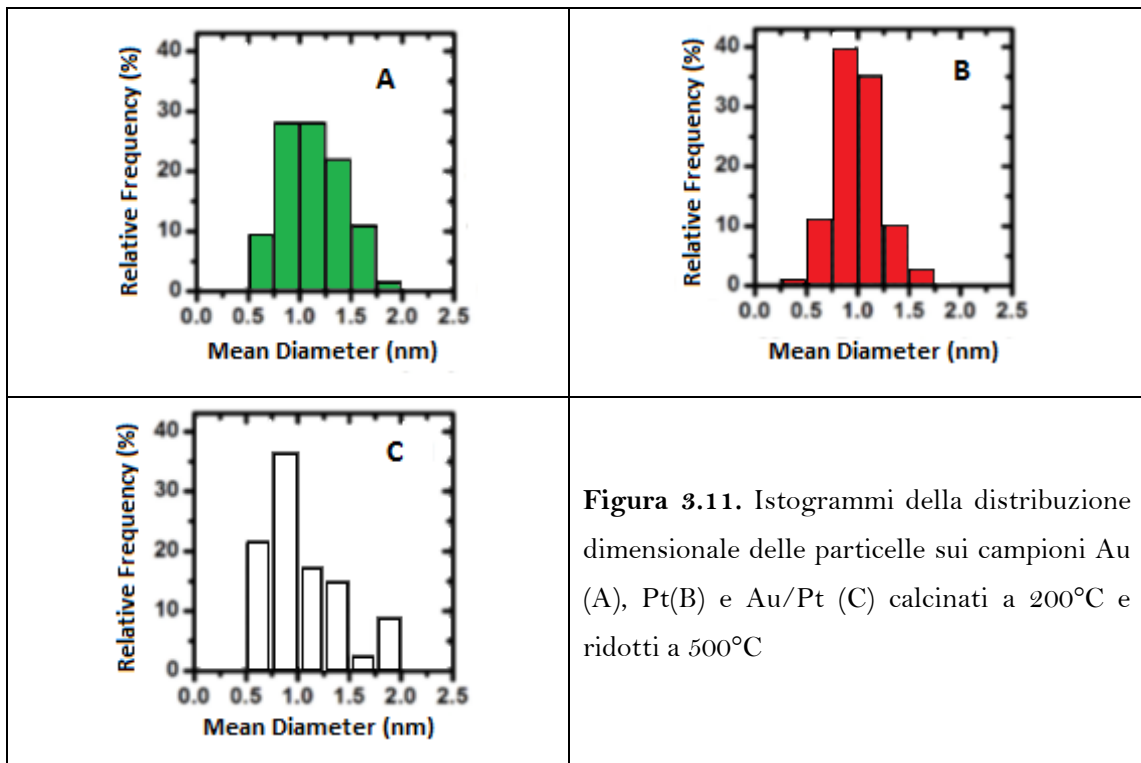


Figura 3.11. Istogrammi della distribuzione dimensionale delle particelle sui campioni Au (A), Pt(B) e Au/Pt (C) calcinati a 200°C e ridotti a 500°C

3.3.1.2 Diffrazione di Raggi X

La natura delle fasi cristalline è stata studiata prima sulla sola titania trattata a due diverse temperature di riduzione, dopo di che i sistemi trattati a più alta temperatura di riduzione sono stati anch'essi sottoposti ad analisi XRD per confermare la fase cristallina. I risultati sono riportati in figura 3.12.

La titania commerciale è risultata essere completamente amorfa, segnale A; il processo di riduzione alla temperatura di 250°C permette l'inizio del processo di cristallizzazione, che si ripercuote nella formazione dei primi segnali XRD: per comparazione i segnali sono attribuiti alla fase anatasio, segnale B.

La fase cristallina di anatasio invece risulta completamente formata in seguito al processo di riduzione a 500°C come mostrato dalla traccia C.

In modo simile i segnali relativi ai sistemi contenenti i metalli, calcinati a 200°C per un'ora e successivamente ridotti a 500°C per un'altra ora, mostrano una completa formazione di cristalli con struttura anatasio, tracciati (D, E, F).

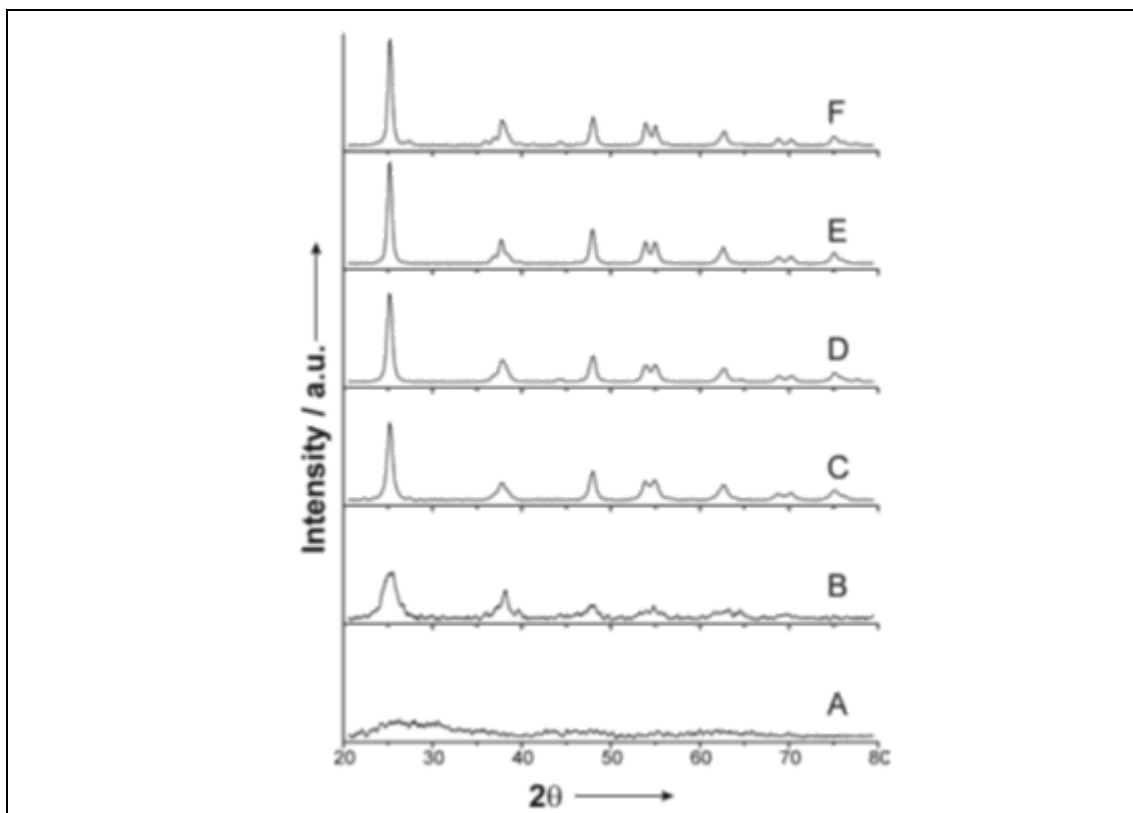


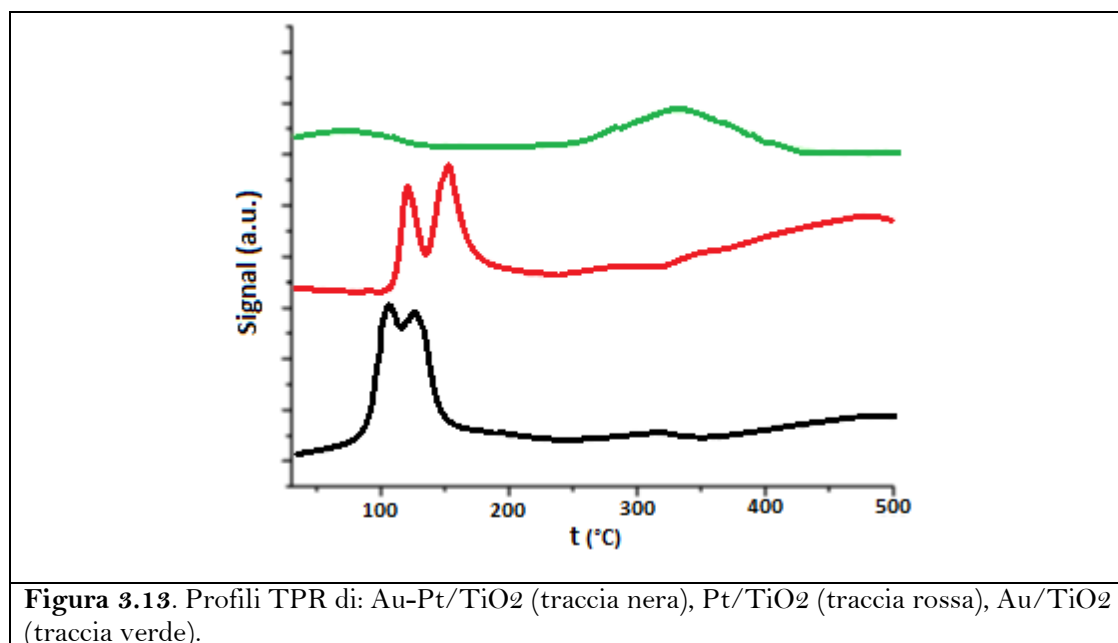
Figura 3.12. Pattern dei segnali XRD di: TiO₂ commerciale nanoactive (A), TiO₂ ridotta a 250°C (B), TiO₂ ridotta a 500°C (C), Au/TiO₂ ridotta a 500°C (D), Pt/TiO₂ ridotta a 500°C (E), Pt-Au/TiO₂ ridotta a 500°C (F).

Solo nel tracciato (F), del sistema bimetallico Au-Pt/TiO₂ si può notare la presenza di una minima quantità della fase rutilo; tale presenza è rivelata dal segnale che si osserva al valore di circa 27° di 2θ.

3.3.1.3 Analisi di riduzione a temperatura programmata (TPR)

Un fattore molto importante per la caratterizzazione di sistemi bimetallici è la distribuzione dei metalli sulla superficie del supporto che ci permette anche di capire se i metalli risultano essere in contatto oppure disposti in sistemi isolati: per fare questo sono state utilizzate le tecniche di riduzione a temperatura programmata (TPR) e di Chemisorbimento di CO (CO-Drift).

La figura 3.13 mostra il grafico risultante dalle prove TPR condotte sui sistemi metallici dopo il primo processo di ossidazione a 200°C.



Confrontando i tracciati del sistema bimetallico (traccia nera) con i due sistemi monometallici la prima differenza che si nota è l'assenza del picco di riduzione dell'oro.

Ciò indica che nel sistema bimetallico la riduzione dei due metalli avviene contemporaneamente e, in particolare, la presenza del Pt sembra funzionare da catalizzatore per la reazione di riduzione dell'oro. Questo meccanismo ci permette di affermare che la maggior parte dei sistemi metallici è composta da sistemi in cui, i due metalli posizionati sulla superficie disponibile della titania sono in intimo contatto.

3.3.1.4 Analisi Drift di Chemisorbimento di CO

La seconda evidenza della formazione di sistemi bimetallici è data dagli spettri DRIFT. Dopo l'assorbimento del CO, diverse bande di assorbimento possono essere registrate nel range 1750-2200 cm⁻¹ e la loro posizione dipende dal modo di coordinazione del CO sui siti metallici (43) (44). Si possono distinguere tre principali categorie di coordinazione:

- i) bande di assorbimento tra 2184-2120 cm^{-1} assegnate al CO su siti $\text{Pt}^{\text{n+}}$;
- ii) bande localizzate tra 1950-2100 cm^{-1} assegnate al CO adsorbito linearmente su Pt metallico;
- iii) CO adsorbito a ponte tra 2 o 3 siti metallici per le bande localizzate tra 1950-1750 cm^{-1} . Nei nostri campioni sono presenti solo bande assegnabili a CO adsorbito linearmente su siti metallici, come si può vedere in figura 3.14.

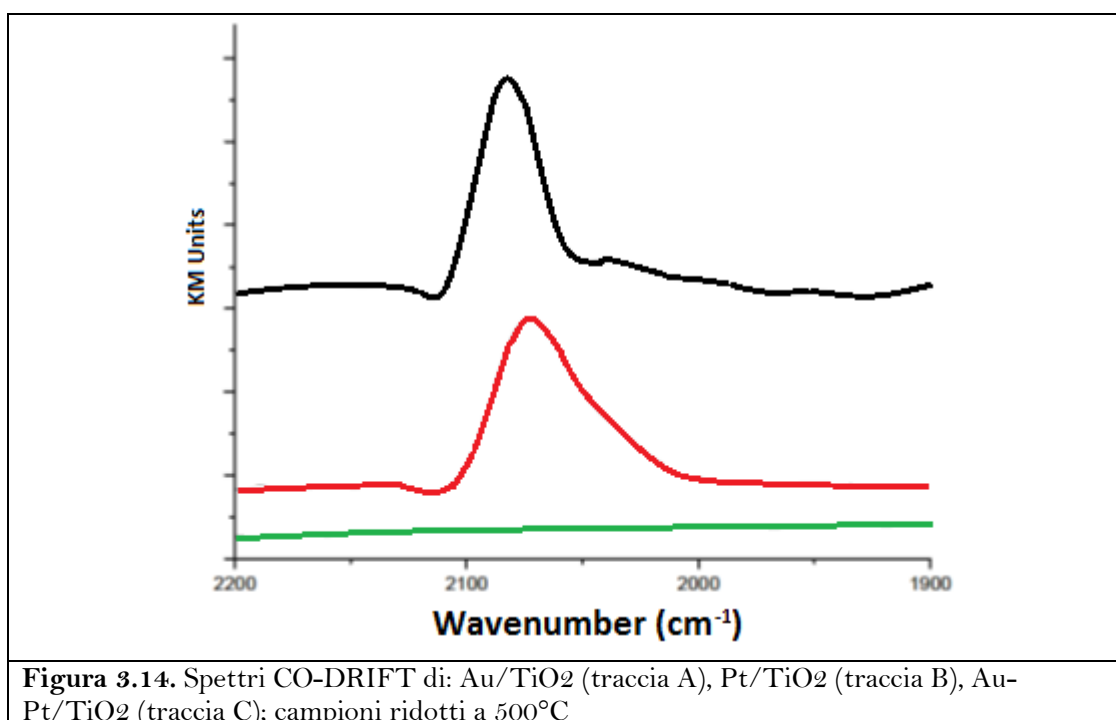


Figura 3.14. Spettri CO-DRIFT di: Au/TiO₂ (traccia A), Pt/TiO₂ (traccia B), Au-Pt/TiO₂ (traccia C); campioni ridotti a 500°C

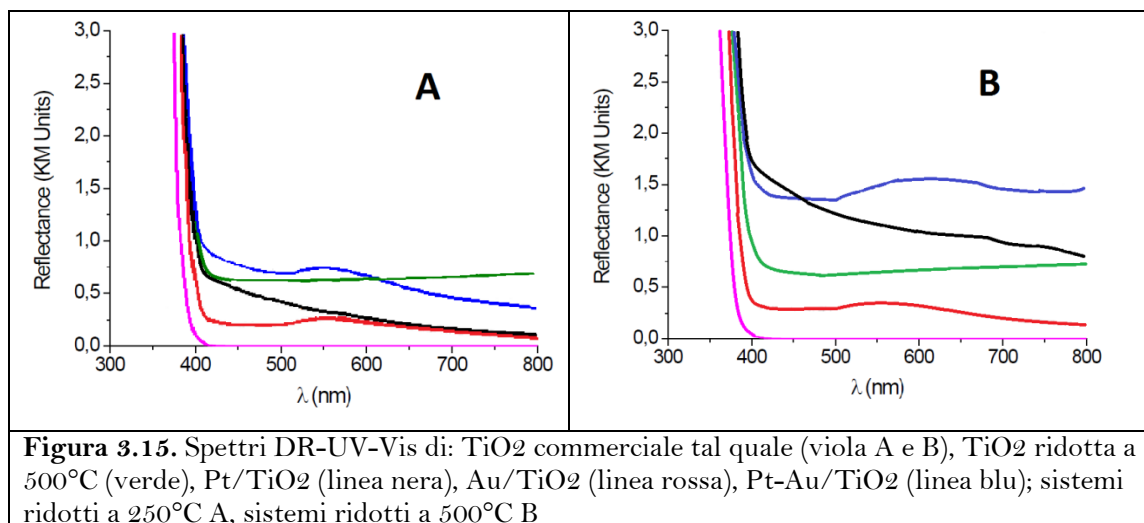
Nel sistema monometallico contenente Pt la banda di assorbimento cade a 2082 cm^{-1} e come già osservato questo è sintomo di CO adsorbito linearmente; nel sistema bimetallico la banda è spostata a 2074 cm^{-1} . Lo spostamento della banda è dovuto alla presenza del sistema bimetallico, come già riportato in letteratura (45).

Nonostante queste evidenze però non si può escludere che persista una parte di sistemi segregati monometallici di Au e Pt.

3.3.1.5 Analisi di Riflettanza Diffusa UV-Vis

La capacità dei diversi campioni di assorbire la radiazione elettromagnetica nella regione della luce UV e della luce visibile è stata studiata grazie alla spettroscopia di riflettanza diffusa DR-UV-Vis; figura 3.15.

Dai dati raccolti, vengono definiti tre principali andamenti caratteristici: l'assorbimento a lunghezze d'onda minori di 400 nm che è da imputarsi all'assorbimento UV della titania; un assorbimento continuo tra 400 e 800 nm da imputarsi al processo di riduzione subito dalla titania; un assorbimento a banda larga tra 500 e 600 nm, nei campioni contenenti oro, imputabile alla risonanza dei plasmoni superficiali delle nanoparticelle di oro.



L'assorbimento continuo nella zona del visibile è presente solo in seguito al processo di riduzione e la sua intensità dipende sia dai metalli presenti che dalla temperatura di riduzione. I campioni ridotti alla temperatura di 500°C hanno un'assorbenza più alta di quelli ridotti a 250°C: ciò è da imputarsi alla limitata cristallinità del sistema ridotto a 250°C. E' anche evidente che la presenza di Pt sulla superficie della titania sembra condurre a un aumento dell'assorbimento della radiazione visibile; ciò potrebbe essere dovuto al fatto che la presenza delle nanoparticelle di Pt favoriscono l'attivazione dell'idrogeno e il seguente processo di spillover aiuta il processo di riduzione della titania con formazione di siti Ti³⁺ che vengono ritenuti responsabili dell'aumento dell'assorbimento della radiazione nella regione del visibile (41).

3.3.2 ATTIVITÀ FOTOCATALITICA

L'attività fotocatalitica dei diversi sistemi è stata studiata sulla reazione di fotoreforming su soluzioni acquose sia di glicerolo che di etanolo e sfruttando sia una sorgente UV che un solar simulator.

3.3.2.1 Fotoreforming etanolo

I risultati ottenuti dalla reazione sono mostrati in figura 3.16.

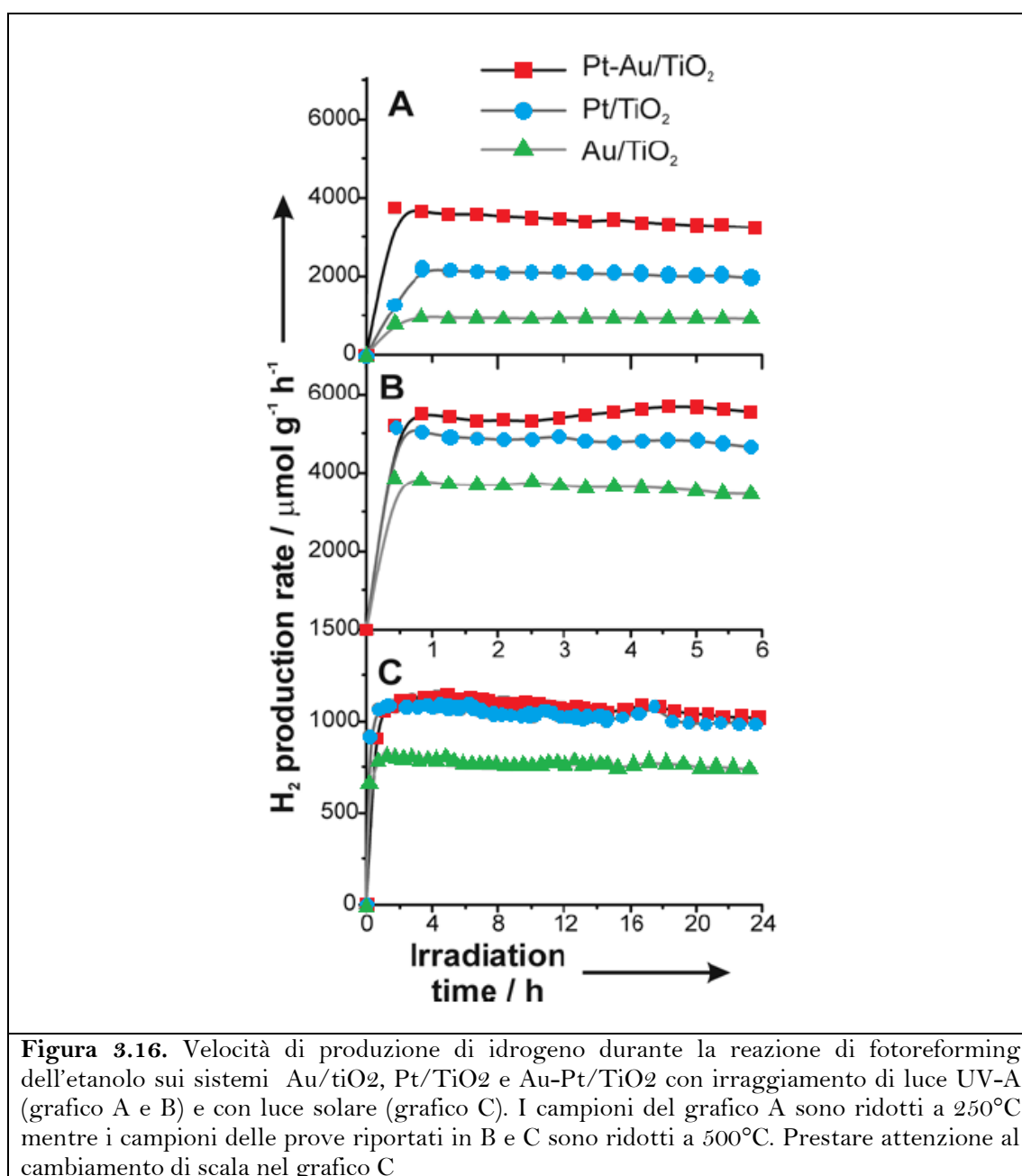


Figura 3.16. Velocità di produzione di idrogeno durante la reazione di fotoreforming dell'etanolo sui sistemi Au/tiO₂, Pt/TiO₂ e Au-Pt/TiO₂ con irraggiamento di luce UV-A (grafico A e B) e con luce solare (grafico C). I campioni del grafico A sono ridotti a 250°C mentre i campioni delle prove riportati in B e C sono ridotti a 500°C. Prestare attenzione al cambiamento di scala nel grafico C

Il gas principalmente prodotto in tutte le reazioni è stato l'idrogeno, con tracce di prodotti secondari quali CO_2 e acetaldeide. L'analisi tramite GC/MS delle soluzioni ottenute in seguito alla catalisi, ha mostrato la presenza all'interno della soluzione di acetaldeide e 1,1-dietossietano. Si è osservato come la somma delle quantità molari di questi due composti secondari, è molto vicina alla quantità di H_2 prodotta. Non sono quindi presenti altri prodotti secondari.

Questo risultato ci conduce a confermare che la reazione di ossidazione delle aldeidi verso i corrispondenti acidi carbossilici è lo step lento della reazione, quindi quello che determina la velocità totale della reazione (46).

I sistemi bimetallici testati si sono dimostrati molto più attivi dei sistemi monometallici presentati fino ad ora in letteratura.

L'ordine di reattività dei sistemi metallici è uguale per entrambi i sistemi, sia quelli ridotti a 250°C che quelli ridotti a 500°C e segue l'ordine $\text{Au} < \text{Pt} < \text{Au-Pt}$.

Per quanto riguarda i test condotti con irraggiamento di luce visibile, condotti solo sui campioni pre-ridotti a 500°C , l'ordine di reattività dei metalli supportati si conferma essere $\text{Au} < \text{Pt} < \text{Au-Pt}$; anche se la differenza di reattività tra il sistema Pt e Au-Pt è così minima da poter considerare il risultato uguale.

3.3.2.2 Fotoreforming glicerolo

I risultati delle prove condotte su soluzioni acquose di glicerolo sono riportati in figura 3.17.

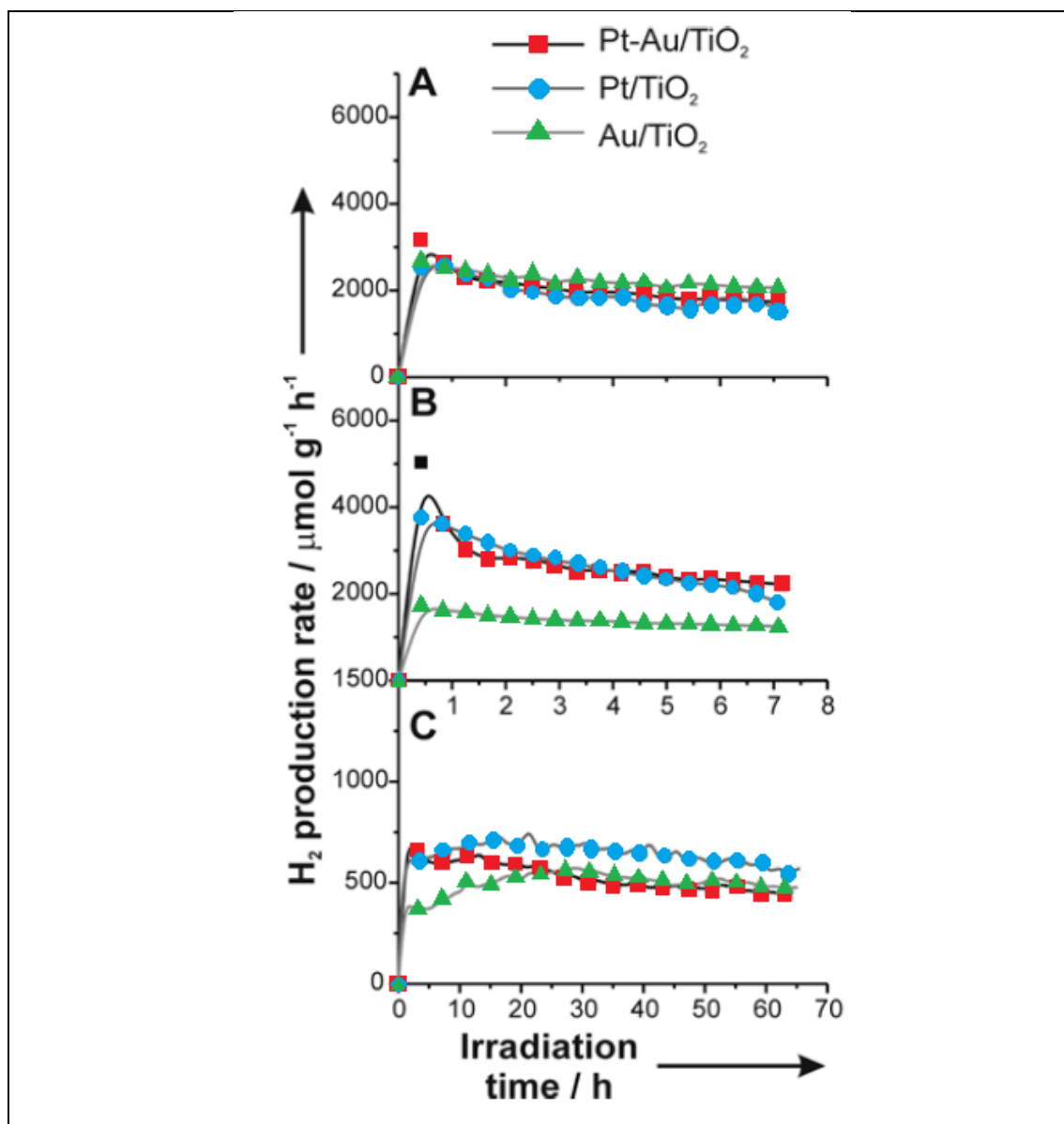
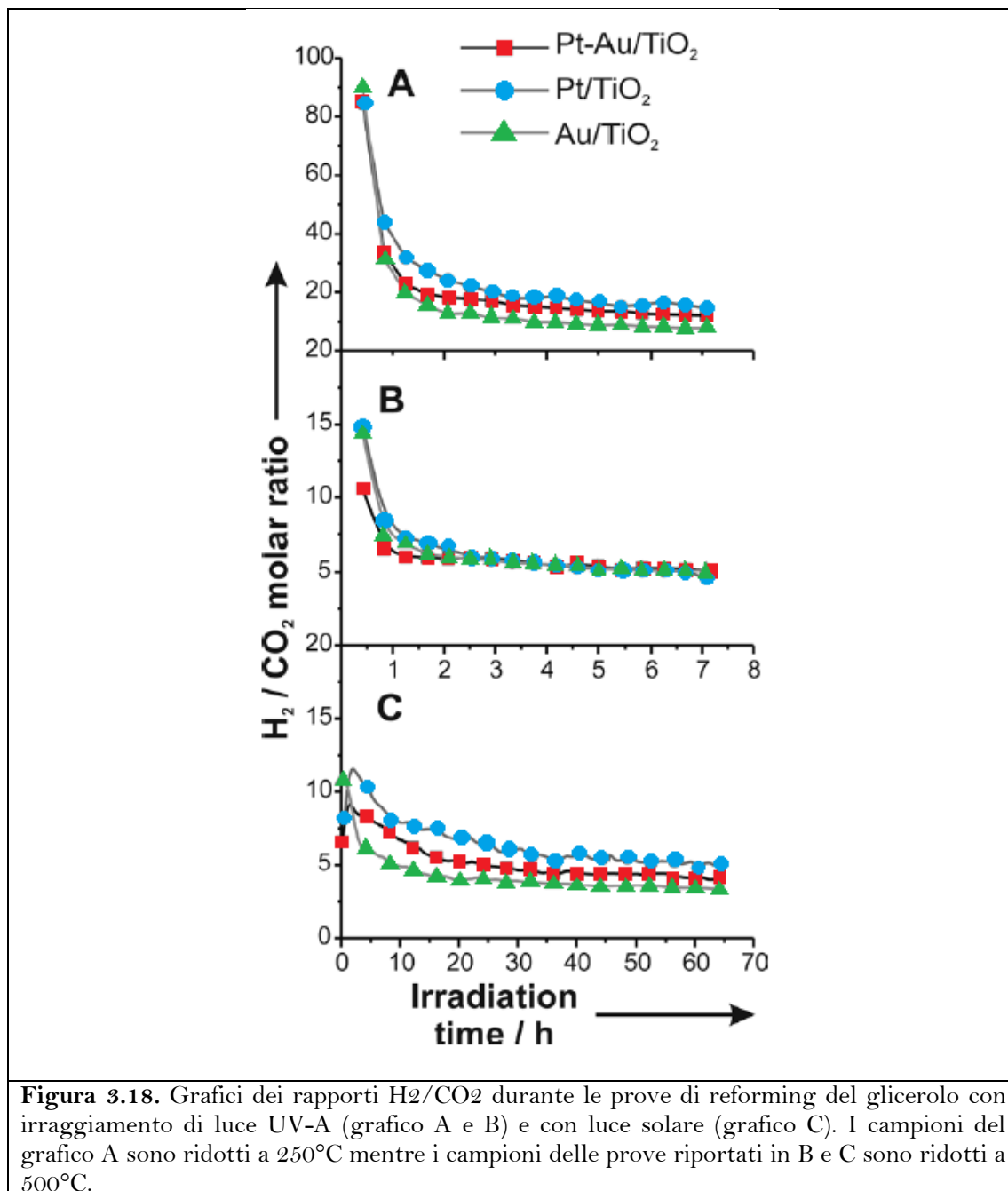


Figura 3.17. Figura 3.16. Velocità di produzione di idrogeno durante la reazione di fotoreforming di glicerolo sui sistemi Au/tiO₂, Pt/TiO₂ e Au-Pt/TiO₂ con irraggiamento di luce UV-A (grafico A e B) e con luce solare (grafico C). I campioni del grafico A sono ridotti a 250°C mentre i campioni delle prove riportati in B e C sono ridotti a 500°C. Prestare attenzione al cambiamento di scala nel grafico C.

La prima osservazione da riportare delle prove condotte sul glicerolo è che, diversamente da quanto accade per l'etanolo, la quantità di CO₂ prodotta durante la reazione è molto maggiore. Un secondo dato di grande interesse è quello sul rapporto

H_2/CO_2 : questo valore indica quanto la reazione si avvicina alla completezza; poichè il valore teorico che indica una completa degradazione del glicerolo è di 2.33 e come si può vedere dalla figura 3.18, in nessuno dei casi studiati si arriva vicino a questo valore.



Ciò indica che contemporaneamente alla reazione di reforming avvengono delle reazioni secondarie, probabilmente di deidrogenazione o di ossidazione del glicerolo che portano alla formazione di prodotti di scarto.

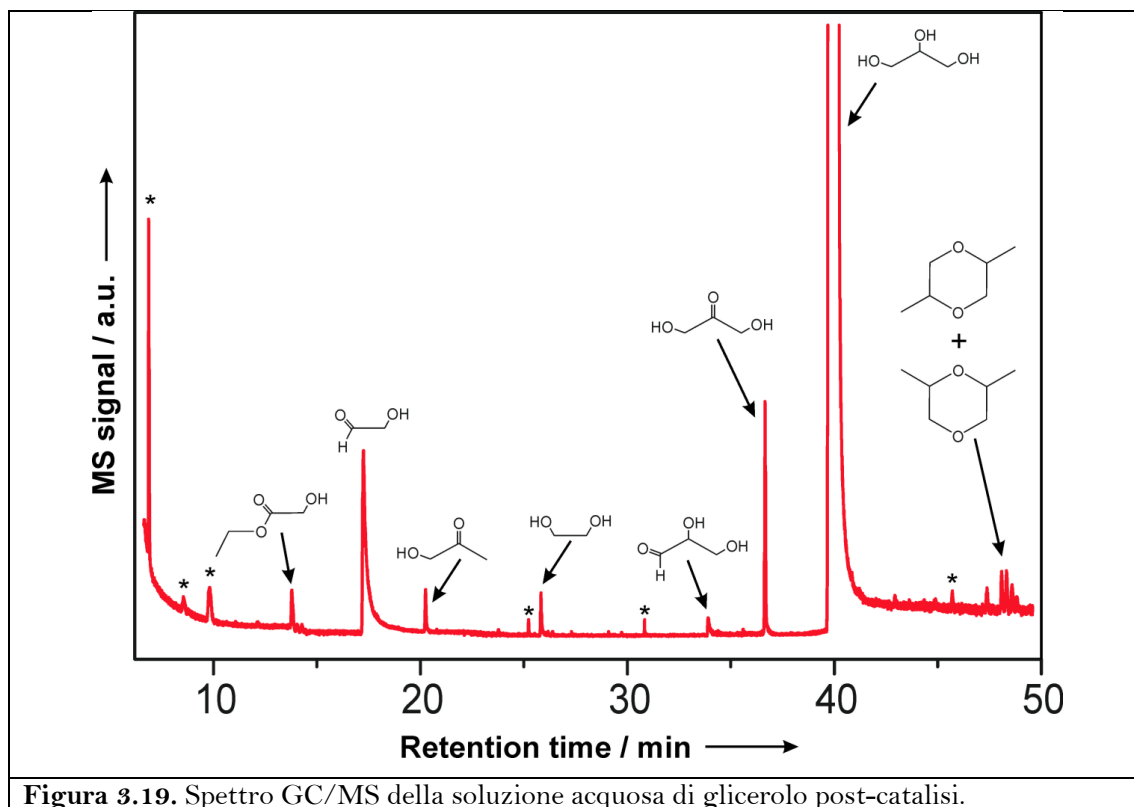


Figura 3.19. Spettro GC/MS della soluzione acquosa di glicerolo post-catalisi.

La reazione condotta sui sistemi ridotti a 250°C mostra livelli simili di velocità di produzione di idrogeno per tutti i sistemi, a prescindere dalla fase metallica. La differenza fra i vari sistemi metallici è nella formazione di CO_2 : il sistema Au/TiO_2 è quello che mostra la maggiore produzione di CO_2 e di conseguenza il minor rapporto H_2/CO_2 ; il sistema Pt/TiO_2 invece è quello che mostra il rapporto H_2/CO_2 più alto. Questi dati suggeriscono che il sistema contenente Pt promuove la reazione di deidrogenazione del glicerolo mentre, il sistema Au/TiO_2 è più attivo nella reazione di ossidazione dello scheletro carbonioso del glicerolo. Per quanto riguarda i sistemi ridotti a 500°C , al contrario di quanto visto per l'etanolo, l'aumento della temperatura di riduzione non si traduce in un aumento considerevole della produzione di idrogeno. Il sistema che meno risente dell'effetto dell'aumento della temperatura di riduzione è quello contenente oro, che infatti mostra gli stessi valori di produzione di idrogeno. Per quanto riguarda invece i sistemi Pt/TiO_2 e $\text{Au-Pt}/\text{TiO}_2$ ridotti a 500°C : si denota un'iniziale picco di produzione di idrogeno per poi avere una progressiva diminuzione che porta, dopo 7 ore di reazione ad avere la stessa velocità di produzione di idrogeno mostrata dai sistemi ridotti a 250°C . La disattivazione dei sistemi potrebbe essere dovuta ad un avvelenamento e/o copertura dei siti reattivi da parte degli intermedi di reazione (ad esempio carbossilati o carbonati) o dai prodotti secondari che si adsorbono e/o accumulano sulla superficie del fotocatalizzatore.

Allo stesso modo dei test condotti su soluzioni di etanolo, anche nel caso della soluzione di glicerolo le reazioni condotte sul solar simulator mostrano produzione di idrogeno molto minori di quelle con luce UV.

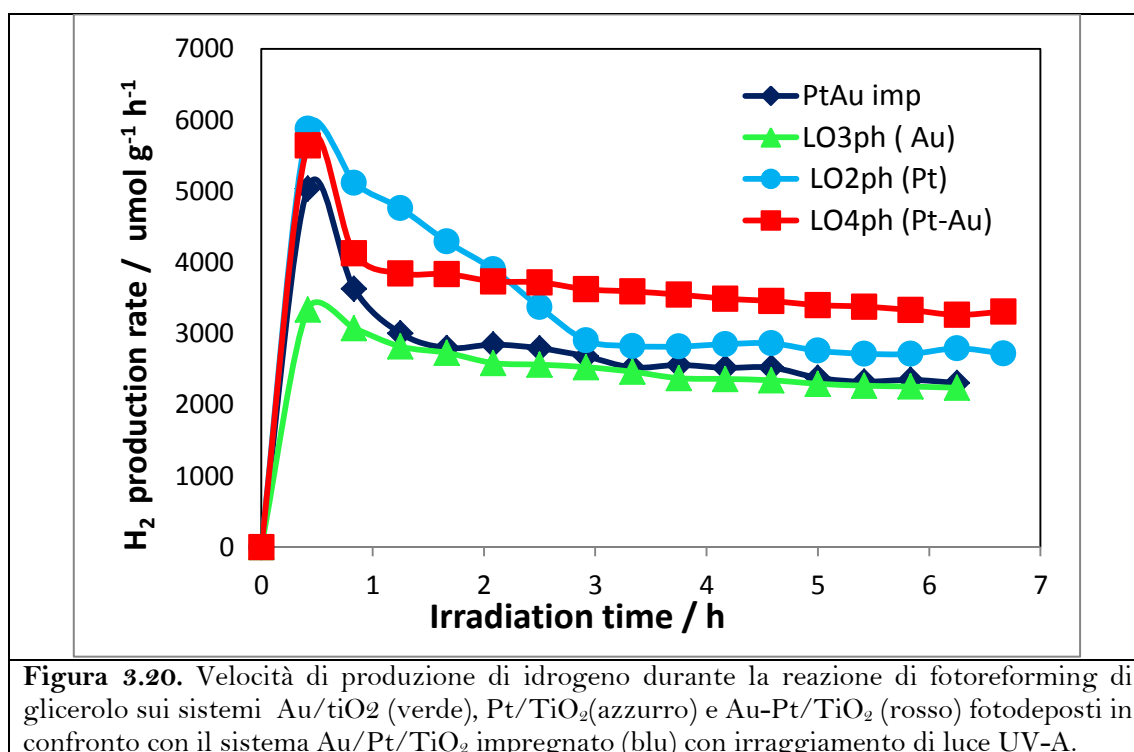
Come per la luce UV, anche per la luce visibile i sistemi contenenti Pt (quindi Pt/TiO₂ e Au-Pt/TiO₂) mostrano un'iniziale picco di produzione di H₂ per poi avere una continua decrescita di attività; al contrario il sistema contenente solo Au mostra un progressivo aumento di produzione di H₂ che si protrae fino alle 20 ore di irraggiamento; il valore si assesta poi su quello del sistema Au-Pt/TiO₂. La produzione di CO₂ è in continuo aumento fino a circa la trentesima ora di reazione dopo di che resta stabile; questo porta ad ottenere, dopo trenta ore di reazione, un rapporto H₂/CO₂ stabile e con valori simili a quelli per la reazione con luce UV-A.

L'analisi GC/MS della soluzione di glicerolo in seguito alla fotoreazione evidenzia la formazione di numerosi prodotti secondari derivanti dall'incompleta "mineralizzazione" del glicerolo (vedi figura 3.19). A causa dell'instabilità e della volatilità di molti di questi composti, la loro quantificazione risulta difficile: è possibile solo un'analisi qualitativa che ci permette, lo stesso, di ricavare informazioni sul cammino di reazione. Tra i prodotti secondari, i principali sono 1,3-diidrossi-2-propanone e idrossiacetaldeide, seguita da 2,3-diidrossi propanale. Il processo di reazione prevede come primo passo la deidrogenazione del glicerolo, questa può avvenire sul carbonio terminale o su quello centrale portando rispettivamente alla formazione della 2,3-diidrossipropanale e del 1,3-diidrossi-2-propanone. Il primo prodotto può essere facilmente ossidato e decarbossilato conducendo alla formazione della idrossiacetaldeide. Ulteriori deidrogenazioni di questo prodotto portano alla completa mineralizzazione del glicerolo con formazione di H₂ e CO₂. Dall'altra parte l' 1,3-diidrossi-2-propanone è molto più difficilmente deidrogenabile quindi tende ad accumularsi nella soluzione; questi risultati sono in accordo con quanto già descritto in letteratura per TiO₂ Degussa P25. Ciò ci induce ad affermare che la natura dei centri metallici influenza solo la velocità di reazione mentre il cammino di reazione e le selettività sono poco colpite dal cambio dei metalli.

3.3.2.3 Catalizzatori fotodeposti

La possibilità di ottenere particelle metalliche supportate, senza la necessità di compiere processi riduttivi ad alta temperatura, hanno portato l'attenzione sulla tecnica della fotodeposizione dei metalli. I processi di riduzione necessari per l'ottenimento di particelle metalliche a seguito dei processi di impregnazione, portano con loro due grossi svantaggi: i) la diminuzione dell'area superficiale del supporto e ii) l'aumento della dimensione delle particelle metalliche dovuta ai fenomeni di sintering. Volendo ottenere dei dati comparabili con le prove svolte precedentemente la titania commerciale, prima di subire il processo di fotodeposizione è stata pre-ridotta alla temperatura di 500°C in flusso di H₂.

In figura 3.20 è riportato un grafico con i risultati ottenuti per le reazioni di reforming del glicerolo.



Come si può notare dal grafico i sistemi fotodeposti sono più attivi di quelli ottenuti tramite impregnazione; infatti il sistema contenente solo Au risulta attivo quanto il sistema bimetallico impregnato.

La maggiore attività del sistema è stata imputata come prima opzione alla maggiore area superficiale dei sistemi fotodeposti; infatti le analisi di fisisorbimento di azoto

hanno mostrato per il sistema impregnato un'area superficiale di $44.5 \text{ m}^2/\text{g}$ mentre per i sistemi fotodeposti, anche se la titania ha subito un processo di riduzione a 500°C , un'area di $120 \text{ m}^2/\text{g}$.

Se la maggiore reattività del sistema fosse data solo dalla maggiore area superficiale, ci si sarebbe aspettati un aumento uguale per tutti i sistemi, quindi i valori di produzione avrebbero dovuto essere disposti come in figura 3.18 B. In realtà ciò non avviene; tutti i sistemi aumentano differentemente la loro attività e si accentuano le differenze tra i sistemi.

La separazione di reattività tra i sistemi metallici potrebbe essere causata da un miglior trasferimento di carica tra le particelle metalliche e la titania, come mostrato già in letteratura (47).

Sfortunatamente al momento non si hanno a disposizione ulteriori dati che permettono di razionalizzare il diverso comportamento dei sistemi fotodeposti.

3.4 CONCLUSIONI

Con irraggiamento da parte di luce UV-A, l'attività di fotoreforming dell'etanolo è fortemente influenzata dalla composizione delle nanoparticelle metalliche e dal tipo di pretrattamento a cui sono sottoposti i fotocatalizzatori. Anche altri effetti possono simultaneamente contribuire alle proprietà finali del catalizzatore: la formazione di leghe, che risultano attiva più delle particelle core/shell; la cristallinità del supporto che riduce la ricombinazione elettrone-buca; la presenza di centri Ti^{3+} che aumentano l'assorbimento di luce visibile.

I campioni ridotti a $500^{\circ}C$ sono quelli che mostrano la maggiore attività: questo è dovuto principalmente alla presenza di una completa cristallizzazione del supporto nella fase anatasio. Il campione che risente maggiormente del processo di riduzione ad alta temperatura è il sistema monometallico di Au, quello risultato però meno attivo.

Il sistema Pt/ TiO_2 è già da tempo considerato uno dei sistemi più attivi in fotocatalisi, in quanto la "working function" del Pt e la banda di conduzione della titania sono molto vicine e questo facilita il processo di trasferimento degli elettroni dal supporto alle nanoparticelle (48).

Il processo di trasferimento elettronico nel caso dell'oro è meno efficiente in quanto la "working function" dell'oro è minore di quella del Pt.

Inoltre un limite che si è rilevato durante la reazione con etanolo è l'incapacità dei sistemi studiati di ossidare l'acetaldeide che quindi si accumula nella soluzione e per effetto di massa rallenta la reazione.

Per quanto riguarda invece le reazioni condotte utilizzando il glicerolo, la maggior differenza tra i vari sistemi è da ricercarsi nella quantità di CO_2 prodotta, dovuta alle diverse capacità ossidanti dei sistemi.

Aumentando la temperatura di riduzione la fotoreattività del sistema Au/ TiO_2 rimane invariata, come rappresentato nel grafico in figura 3.15 degli spettri DR-UV-Vis.

Nel caso dei sistemi Pt/ TiO_2 e Au-Pt/ TiO_2 ridotti a $500^{\circ}C$, anche se questi mostrano una forte produzione di idrogeno iniziale, dopo 6 ore di reazione arrivano ad avere una produttività simile a quella dei sistemi ridotti a $250^{\circ}C$. Una tendenza diversa è quella della produzione di CO_2 per gli stessi sistemi: la produzione di CO_2 è sempre maggiore rispetto ai sistemi ridotti a temperatura più bassa.

Quando si utilizza irraggiamento con luce solare il processo di assorbimento della luce può avvenire tramite due cammini differenti. Il primo processo è proprio dei semiconduttori il cui band gap permette direttamente l'assorbimento dei fotoni e l'eccitazione di un elettrone. Nel caso studiato la titania non ha questa caratteristica ma la presenza di centri Ti^{3+} all'interno della struttura cristallina contribuisce all'assorbimento della luce visibile grazie alla formazione di stati intra gap (42).

Il secondo cammino possibile per l'assorbimento dei fotoni nella regione del visibile è dato dalla presenza sulla superficie di bande di risonanza plasmonica delle nanoparticelle metalliche (49) l'energia assorbita permette il trasferimento di un elettrone dalla nanoparticella metallica alla banda di conduzione del semiconduttore, la buca che si è generata ossida quindi l'agente sacrificale recuperando l'elettrone; la formazione di H_2 si ha quindi sulla superficie del semiconduttore.

Nella reazione con etanolo il sistema meno attivo è quello monometallico Au/TiO₂, questo è giustificato anche dal basso assorbimento mostrato in figura 3.15.

Gli altri due sistemi testati mostrano attività molto simili, anche se i loro spettri di assorbimento sono diversi. Infatti nel caso di Pt/TiO₂ l'assorbimento della luce visibile è da ricondursi principalmente alla presenza di siti Ti^{3+} , mentre nel sistema bimetallico l'assorbimento è permesso dalle bande plasmoniche che si formano sulla superficie.

Quando si utilizza come agente sacrificale il glicerolo, i tre sistemi hanno produzioni di idrogeno molto simili, ciò ci conduce a pensare che la presenza di sistemi metallici non influenzi la reazione e che il meccanismo di produzione sfrutti principalmente la titania. Questo dato è supportato anche dal dato della produzione di CO₂, come già detto, se il processo di formazione di H_2 avviene sulla titania, l'ossidazione dell'agente sacrificale deve avvenire sui siti metallici ed essere influenzato da loro. Infatti la produzione di CO₂ è diversa nel caso dei tre sistemi, quello più attivo risulta essere l'Au/TiO₂ in accordo con il fatto che l'oro è conosciuto per essere un buon ossidante di composti organici.

Abbiamo in questo lavoro mostrato come i sistemi Au-Pt supportati su titania siano sfruttabili e attivi nella produzione di idrogeno tramite reforming di etanolo e glicerolo, abbiamo caratterizzato i materiali e razionalizzato le loro proprietà catalitiche collegandole con la struttura del supporto e le capacità di assorbimento della luce da parte dei sistemi.

Resta però lontano il raggiungimento dell'obiettivo principale, cioè quello di ottenere materiali completamente sensibili alla luce visibile.

3.5 BIBLIOGRAFIA

1. **Gupta, RB.** CRC Press, 2008, *Hydrogen fuel.*
2. **Sobrinho, F H, Monroy, C R e Perez, JL H.** 2, 2010, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 14, p. 772.
3. **Ewan, BCR e Allen, RWK.** 8, 2005, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 30, p. 809.
4. **Scott, D S.:** Canadian hydrogen association, 2007.
5. **Chen, G, et al.** 2004, *Solar Energy*, Vol. 76, p. 345.
6. **Rostrup-Nielsen, J R.** 2001, *Phys Chem*, Vol. 3, p. 283.
7. **Cortright, R D, Davda, R R e Dumesic, J A.** 2002, *Nature*, Vol. 418, p. 964.
8. **Demirbas, A.** 2001, *Energy Conversion Menage*, Vol. 42, p. 1357-1378.
9. **Alvira, P, et al.** 2010, *Bioresource Technol.*, Vol. 101, p. 4851-4861.
10. **Sivasamy, A, et al.** 2009, *ChemSusChem*, Vol. 2, p. 278-300.
11. **Energy, US Department of.** 2005, *Annual Energy Outlook.*
12. **Fujishima, A e Honda, K.** 1972, *Nature*, Vol. 238, p. 37-38.
13. **Maeda, K e Domen, K.** 2010, *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 1, p. 2655-2661.
14. **Osterloh, F E.** 2008, *Chem. Mater.*, Vol. 20, p. 35-54.
15. **Chen, X, et al.** 2010, *Chem. Rev.*, Vol. 110, p. 6503-6570.
16. **Daskalaki, V M, Antoniadou, M e Li Puma, G.** 2010, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 44, p. 7200-7205.
17. **Patsoura, A, Kondarides, D I e Verykios, X E.** 2007, *Catal. Today*, Vol. 124, p. 94-102.
18. **Kondarides, D I, et al.** 2008, *Catal. Lett.*, Vol. 122, p. 26-32.
19. **Li, J G e Ishigaki, T.** 2004, *Acta Mat.*, Vol. 52, p. 5143-5150.
20. **Ovenston, J e Yanagisawa, K.** 1999, *Chem. Mater.*, Vol. 11, p. 2770-2774.
21. **Fujishima, A e Zhang, X.** 2006, *C. R. Chim.*, Vol. 9, p. 750-760.
22. **Hidalgo, M C, et al.** 2007, *Catal. Today.*, Vol. 129, p. 43-49.
23. **Joo, S H, et al.** 2001, *Nature*, Vol. 412, p. 169-172.
24. **Berko, A, Szoko, J e Solymosi, F.** 2004, *Surf. Sci.*, Vol. 566-568, p. 337-342.
25. **Lee, J e Choi, W.** 2004, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, p. 4026-4033.

26. **Kim, S e Choi, W.** 2002, *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 106, p. 13311-13317.
27. **Corma, A e Garcia, H.** 2008, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 37, p. 2096-2126.
28. **Hashmi, A S k e Hutchings, G J.** 2006, *Angew.Chem. Int. Ed.*, Vol. 45, p. 7896-7936.
29. **Hashmi, S A K.** 2007, *Chem. Rev.*, Vol. 107, p. 3180-3211.
30. **Orendorff, C J, Sau, T K e Murphy, C J.** 2006, *Small*, Vol. 2, p. 636-639.
31. **El-Brollossy, T A, et al.** 2008, *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, Vol. 153, p. 361-364.
32. **Furube, A, et al.** 2009, *J. Phys. Chem. C.*, Vol. 113, p. 6454-6462.
33. **Jiang, H L e Xu, Q.** 2011, *Journal of Material Chemistry*, Vol. 21, p. 13705-13725.
34. **Chilukuri, S, et al.** 2003, *Nanotechnology in Mesosstructured Materials*, Vol. 146, p. 573-576.
35. **Mohamed, M M e Khairou, K S.** 2011, *J. Coll. Interface Science*, Vol. 354, p. 100-108.
36. **Zwijnenburg, A, et al.** 2002, *Catal. Today*, Vol. 72, p. 59-62.
37. **Bianchi, C L, et al.** 2005, *Catalysis Today*, Vol. 102, p. 203-212.
38. **Shen, Y, et al.** 2010, *Chemistry-A European Journal* , Vol. 16, p. 7368-7371.
39. **Litter, M.** 1999, *Appl.Cat.B* , Vol. 23, p. 89-114.
40. **Dal Santo, V, et al.** 2005, *Talanta*, Vol. 66, p. 674-682.
41. **Chen, X, et al.** 2011, *Science*, Vol. 331, p. 746-750.
42. **Haaland, D M e Williams, F L.** 1982, *J. Catal.*, Vol. 76, p. 450-465.
43. **Zafeiratos, S, et al.** 2005, *J. Catal.*, Vol. 232, p. 127-136.
44. **Lang, H G, et al.** 40, 2004, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, p. 12949.
45. **Montini, T, et al.** 2011, *Chem. Cat. Chem.* , Vol. 3, p. 574-577.
46. **Stroyuk, A L, et al.** 2009, *Theor. Exp. Chem.*, Vol. 45, p. 302-307.
47. **H.B., Michaelson.** 1977, *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, p. 4729-4733.
48. **Primo, A, Corma, A e Garcia, H.** 2011, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 13, p. 886-910.
49. **Dunn, S.** 2002, *Int. J. Hydrogen energy*, Vol. 27, p. 235.
50. **Poirier, M G.** 1997, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 22, p. 429.
51. **Kondarides, D I, et al.** 2008, *Catal. Lett.*, Vol. 122, p. 26.

CAPITOLO 4

**Sviluppo di un reattore per reazioni
di catalisi eterogenea su superfici.**

4.1 INTRODUZIONE

Il processo di sviluppo di nuovi materiali da utilizzare in catalisi eterogenea segue spesso un percorso lungo e complicato in cui vanno considerate numerose variabili, sia legate direttamente al catalizzatore, come il tipo di supporto e il metallo, sia legate alle condizioni di reazione. Tutti le variabili contribuiscono ad influenzare la reattività del nuovo catalizzatore, la sua selettività e la sua attività. Oltre che dall'elevato numero di variabili, la comprensione del sistema è resa complessa anche dalla presenza di effetti sinergici tra le diverse variabili, che complicano l'individuazione dei rapporti causa-effetto. L'elevato numero di variabili rende poco conveniente, se non in alcuni casi praticamente inutilizzabile il processo di sviluppo "Trial-and-error", basato sulla correzione degli errori individuati passo dopo passo. Allo stesso modo risulta inutilizzabile uno studio sistematico di tutte le variabili, in quanto questo richiederebbe troppo tempo.

Una possibile soluzione al problema è quella di utilizzare un approccio basato sul disegno sperimentale. Il "Design of Experiment" (DoE) permette di creare una serie di campioni dove i parametri rilevanti vengono variati sistematicamente e contemporaneamente. I dati raccolti, che sarebbero difficilmente interpretabili senza un ausilio, vengono quindi trattati tramite un modello multivariato che permette di determinare, se esiste, il migliore set di variabili. Utilizzando il DoE si può dunque ottimizzare il numero di campioni da preparare e testare anche se il loro numero può comunque risultare elevato.

Se ai metodi di sviluppo dei campioni basati sul DOE e sull'utilizzo di tecniche combinatoriali uniamo l'utilizzo di tecniche "High-throughput", che permettono il contemporaneo test di più catalizzatori, il tempo dedicato allo screening di nuovi sistemi catalitici o l'ottimizzazione di sistemi già conosciuti, diventa un processo molto più veloce e facile.

L'avvento delle tecniche di preparazione di sistemi metallici, che sfruttano le tecniche di deposizione fisica (ad esempio la Physical Vapour Deposition, la Electron Beam Lithography) ha reso possibile la creazione di sistemi modello; tali sistemi sono molto interessanti in quanto su una superficie di pochi centimetri quadrati, si ha la possibilità di avere svariati sistemi. Il vantaggio diretto è quello di avere accesso ad una libreria

catalitica che rende utilizzabili i metodi “High Throughput” anche ai sistemi modello. Questo nuovo approccio alla catalisi è molto interessante in quanto rende disponibile un nuovo processo di sviluppo per sistemi catalitici; è possibile cioè compiere un primo screening sfruttando le librerie di sistemi modello planari per poi preparare il sistema più attivo come sistema “classico”, dove per classico si intende un sistema dove il supporto è un materiale poroso e le particelle attive sono deposte sulla superficie del supporto.

Mentre da un lato i sistemi modello sono utili perché permettono di studiare sistemi molto dettagliati, ad esempio in cui tutte le particelle metalliche hanno esattamente la stessa dimensione; per contro esistono degli svantaggi, legati al divario naturale tra le proprietà di un sistema catalitico modello e il relativo sistema classico. Il divario è dovuto principalmente a due fattori, conosciuti come “pressure gap” e “material gap”; Il divario dovuto alla pressione è da ricondursi al fatto che le tecniche di analisi superficiale richiedono la presenza nella camera di misura di ultra alto vuoto (UHV), mentre i test reali vengono condotti a pressione atmosferica o maggiore.

Il gap dei materiali è dovuto al fatto che nei sistemi modello i metalli attivi hanno un intorno molto semplice, essendo esposti e liberi da interazioni con il supporto; nei sistemi classici invece i metalli sono all’interno delle porosità del materiale e quindi risentono del complicato intorno.

Negli ultimi decenni, sono stati numerosi gli sforzi compiuti dai gruppi di ricerca per colmare il “pressure gap” e il “material gap”. Al momento una delle soluzioni sperimentate è stata quella di adattare le tecniche di analisi superficiale in modo che potessero funzionare anche a pressioni elevate, limitando così il divario legato alla pressione.

Le tecniche utilizzate che possono dare informazioni riguardo la struttura, la composizione elementare o molecolare e le proprietà elettroniche dei catalizzatori sono: “high pressure scanning tunneling microscopy” (1) (2), “high pressure X-ray photoelectron spectroscopy” (HP-XPS) (3) (4), “polarization-modulation infrared reflection absorption spectroscopy” (PM-IRAS) (5) (6) e per ultimo le tecniche di X-Ray absorption spectroscopy (XAS) (7).

Le tecniche sopra elencate possono dare molte informazioni riguardo alla struttura e alle proprietà dei sistemi ma non permettono di valutarne la reattività. Le tecniche che più si avvicinano a dare informazioni di reattività sono quelle di desorbimento a temperatura programmata (TPD) ma in ogni caso non permettono di valutare l'attività e la selettività di un catalizzatore.

4.1.1. STATO DELL'ARTE SUI REATTORI

Attualmente non esiste un sistema standard per il test dei catalizzatori planari, per cui ogni gruppo di ricerca ha sviluppato un diverso sistema di test che meglio si adattasse alle condizioni di reazione utilizzate.

Tra i numerosi sistemi esistenti ce ne sono alcuni degni di nota:

Senkan et al. propongono un sistema con venti microreattori paralleli che possono lavorare in condizioni molto simili a quelle reali. Il capillare di uno spettrometro di massa è montato su un sistema di posizionamento x - y - z in grado di movimentarlo e portare il capillare all'interno di una camera di reazione dopo l'altra. Il sistema permette quindi l'analisi dell'attività di un singolo reattore mentre tutti gli altri continuano ad operare, anche se incontrollati (8).

Il gruppo di ricerca di Weinberg propone l'utilizzo di uno strumento diverso in cui, un gruppo di capillari contenenti i catalizzatori da testare sono montati su un sistema di movimentazione in due dimensioni: l'uscita dei prodotti dal capillare dello spettrometro di massa e l'alimentazione dei gas reagenti, avvengono sopra il reattore che si intende testare. Questo permette di evitare che tutti i reattori vengono alimentati contemporaneamente e quindi che vadano incontro a processi di disattivazione (9). I gas reagenti e i gas di prodotto vengono portati ed estratti dalla zona di reazione tramite due capillari posizionati l'uno a fianco dell'altro; la stessa soluzione è stata adottata da Maier (10).

Più recentemente Roos et al. propongono un sistema di scanning mass spectrometry nel quale i gas reagenti sono presenti nell'ambiente intorno al catalizzatore e la testa ha lo scopo di allontanare i prodotti di reazione e determinare quella che è una camera di misura (11).

Nel modello proposto invece da Johansson i catalizzatori sono posti su un sistema di movimentazione mentre la testa di misura è bloccata in quanto contiene il capillare dell'analizzatore di massa. Come si può vedere in figura 4.2, l'alimentazione dei gas e la loro rimozione avviene tramite due sistemi concentrici dove il canale più esterno è quello di mandata dei gas reagenti. Il sistema prevede che non tutti i gas vengano

aspirati dall'analizzatore di massa, si ha quindi una consistente perdita verso l'esterno dei gas reagenti (12).

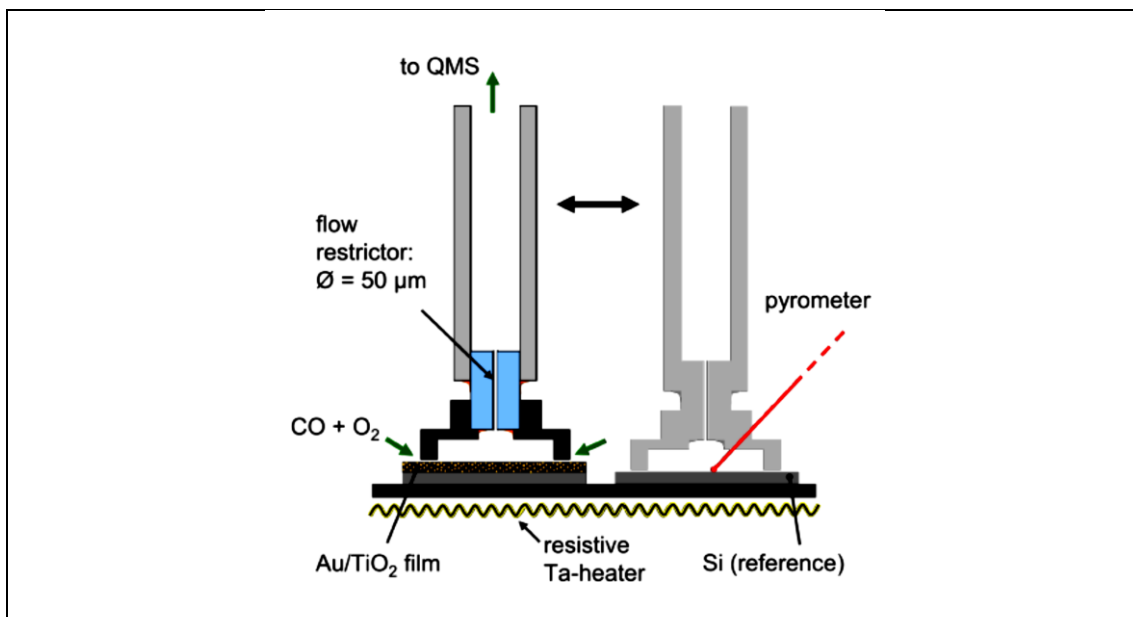


Figura 4.1. Rappresentazione del sistema utilizzato da Roos

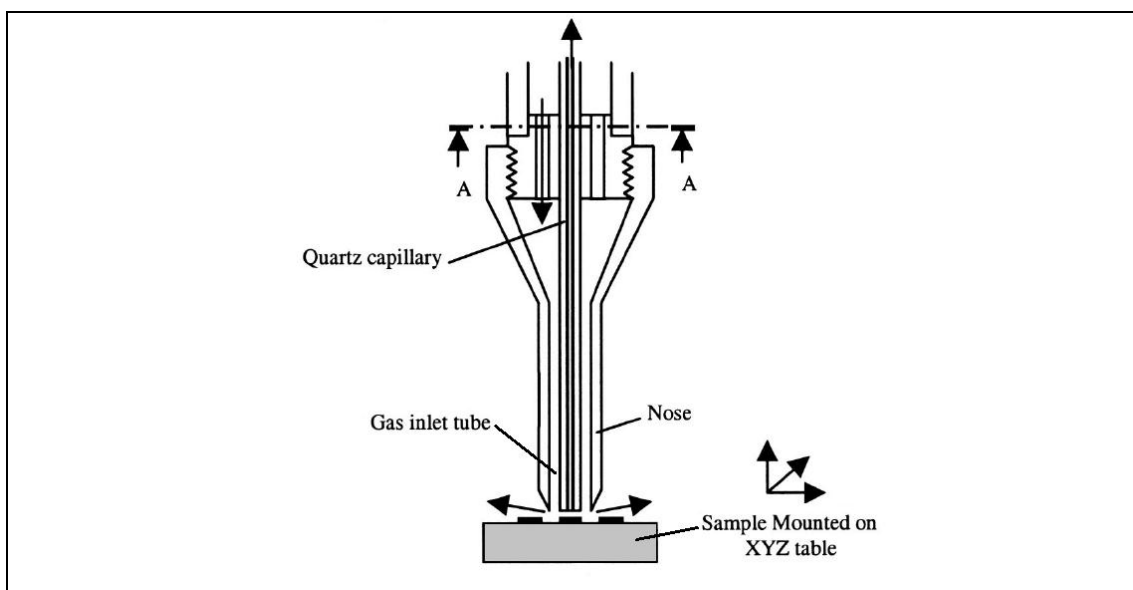


Figura 4.2. Rappresentazione della testa di misura utilizzata da Johansson

4.1.2 SCOPO DEL LAVORO

Lo scopo del lavoro è quello di progettare e successivamente testare un nuovo reattore per catalizzatori modello che possa unificare i pregi dei sistemi sopra elencati.

Il reattore ha caratteristiche ben precise, già presentate in letteratura (13):

- i) è sensibile a piccole aree superficiali,
- ii) ha una buona sensibilità nei movimenti,
- iii) eroga costantemente piccoli flussi di gas,
- iv) ha un detector con un'alta sensibilità.

L'idea seguita per lo sviluppo del reattore è quella dei sistemi di Scanning Probe Microscopy; è stato progettato un sistema in grado di testare catalizzatori posti puntualmente su una superficie ma soprattutto, in grado di compiere delle scansioni delle superfici modello. Ciò darà la possibilità di testare librerie di diversi sistemi metallici nanometrici depositi su superfici di supporto. Sono state messe a punto due diverse "teste" di misura progettate in modo da permettere un confinamento dei gas reagenti alla sola zona di interesse, tramite la formazione di una specie di cuscino d'aria, creato dall'aspirazione dell'atmosfera inerte circostante verso il centro della testa.

Il sistema prevede un sistema di riscaldamento che consente di lavorare a diverse temperature, permettendo l'attivazione e il pretrattamento delle superfici oltre che la loro pulizia. Il reattore è inoltre progettato per lavorare a pressione atmosferica, limitando così l'impatto del "pressure gap".

Il reattore costruito verrà utilizzato per determinare:

- la reattività di catalizzatori modello costituiti da film sottili di Pd, con diverso spessore. I sistemi saranno testati utilizzando la reazione di idrogenazione del 1,3-butadiene; la reazione è stata scelta in quanto risulta essere dipendente dalla grandezza delle particelle ma soprattutto perché non richiede alte temperature, poiché avviene già a 100°C (14).
- la reattività nella reazione di ossidazione del monossido di carbonio condotta su una superficie ottenuta depositando una superficie di un classico catalizzatore a base di Au/TiO₂.

4.2 PARTE SPERIMENTALE

4.2.1 APPARATO SPERIMENTALE

L'apparato sperimentale è presentabile scomponendolo in sei parti: il box contenente tutto il sistema di reazione, la testa di reazione, il sistema di analisi dei gas, il sistema di gestione dei gas, il supporto-stage di movimentazione e il sistema di calibrazione dell'altezza.

1. Il box di contenimento, al cui interno trovano posto il sistema di movimentazione e la testa di misura, è costituito da un cubo di plexiglass con lato 40 cm, il suo scopo è mantenere intorno a tutto il reattore un'atmosfera inerte. Nel box sono previsti un sistema di immissione dei gas inerti posto sulla base del cubo e un'uscita posta in posizione opposta a quella di entrata.

2. I due diversi modelli di teste di misura sono stati progettati seguendo un'idea comune, infatti per entrambe le teste di misura abbiamo deciso di optare per un sistema di mandata ed estrazione dei gas concentrico. I gas reagenti sono diretti nella via centrale della testa, i prodotti sono invece estratti dalla cavità esterna.

I due diversi prototipi di teste sono riportati in figura 4.3. Il primo prototipo, riportato nel lato sinistro della figura, è costituito da un unico pezzo e il riscaldamento della testa avviene tramite una cartuccia riscaldante (Watlow).

Il secondo prototipo, costruito in modo da risolvere i problemi riscontrati durante le prove del primo, è costituito da due pezzi, mostrati nella parte destra della figura 4.3. I due pezzi sono costruiti in modo che la parte A possa entrare ed essere bloccata all'interno della B tramite un sistema a vite. La parte A è quella dedicata ai gas in ingresso e all'alloggiamento della cartuccia riscaldante. I gas prodotti vengono estratti attraverso un'intercapedine che si forma tra i due pezzi quando questi vengono assemblati; la connessione al capillare dell'analizzatore di massa è ottenuto tramite un foro passante nella parte B. Nella progettazione sono rimasti invariate le misure del capillare di ingresso e della zona di aspirazione posta al suo intorno.

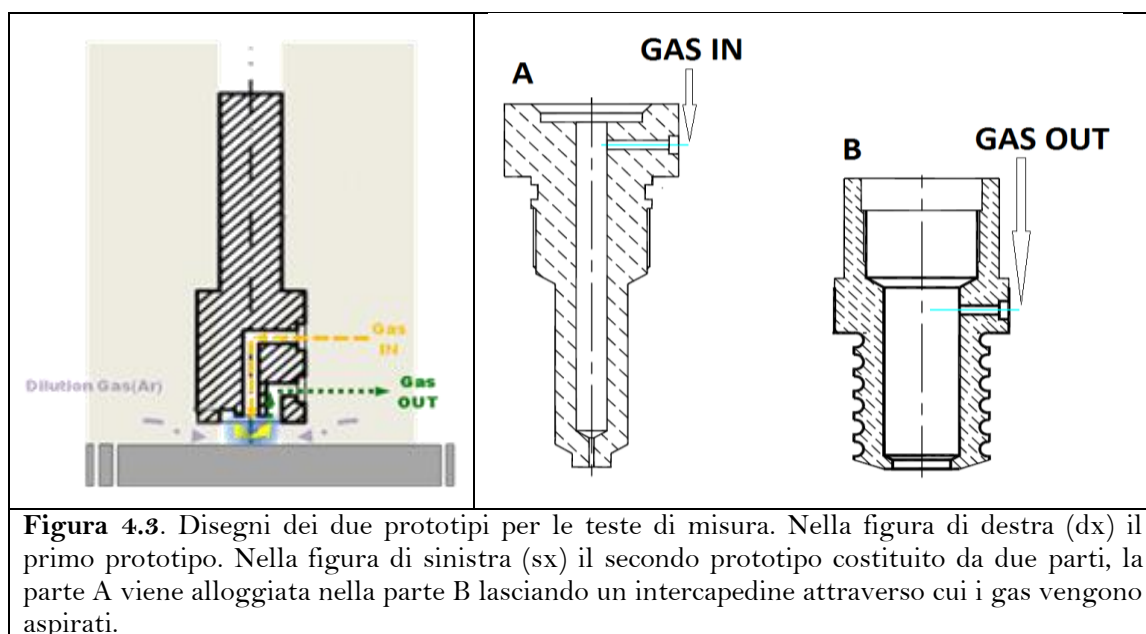
Le principali differenze tra i prototipi sono due: la prima è legata al riscaldamento, infatti nel primo prototipo la cartuccia riscaldante è posta sopra i canali dove flussano i

gas; nel secondo prototipo invece i gas reagenti lambiscono la parete della cartuccia e quindi sono riscaldati molto meglio, grazie anche ad alcune sferette di vetro disposte sotto la cartuccia che permettono una migliore uniformità termica dei gas.

La seconda differenza risiede nella zona di estrazione dei gas: nel primo prototipo il sistema di aspirazione è costituito da un unico foro posto appena sopra l'ugello di invio dei gas.

Il secondo prototipo invece ha un punto di aspirazione posto molto distante dalla base della testa in modo da permettere una aspirazione più uniforme.

Per entrambe le teste di misura la temperatura di riscaldamento è controllata tramite un sistema Eurotherm 808 con una termocoppia che misura la temperatura esterna della testa.



3. Il sistema di analisi dei gas utilizzato è uno spettrometro di massa con analizzatore quadrupolare (HIDEN-HPR20), l'utilizzo di questo tipo di analizzatore è necessario anche in quanto il sistema di pompe da vuoto dell'analizzatore viene sfruttato per ottenere il flusso in uscita dalla testa di reazione. Inoltre questo tipo di analizzatore ha dei limiti di rilevabilità molto bassi, questo assicura la possibilità di rilevare attività anche molto limitate.

4. Il sistema di gestione dei gas è una parte cruciale del sistema, poiché deve erogare stabilmente flussi molto bassi, di circa 1-2 ml/min. Il flusso della miscela di reazione (1,3-butadiene, idrogeno, argon e elio oppure CO, ossigeno e elio) in ingresso

è controllato utilizzando un mass flow controller (Bronkhorst F-201CV Mass Flow Controller) la cui portata massima è tarata in aria a 10mL/min. In coda alla testa di reazione, è invece presente solo un misuratore di flusso (Mass Flow Meter Bronkhorst F-100D Mass Flow Meter); il flusso di gas è creato dall'aspirazione del sistema di vuoto dell'analizzatore di massa e la sua regolazione è effettuata utilizzando una valvola a spillo. Per permettere l'utilizzo del reattore anche con altri gas e per permettere un flusso di gas inerte all'interno del box, questo è collegato a un sistema di gestione dei gas, mostrato in figura 4.4.

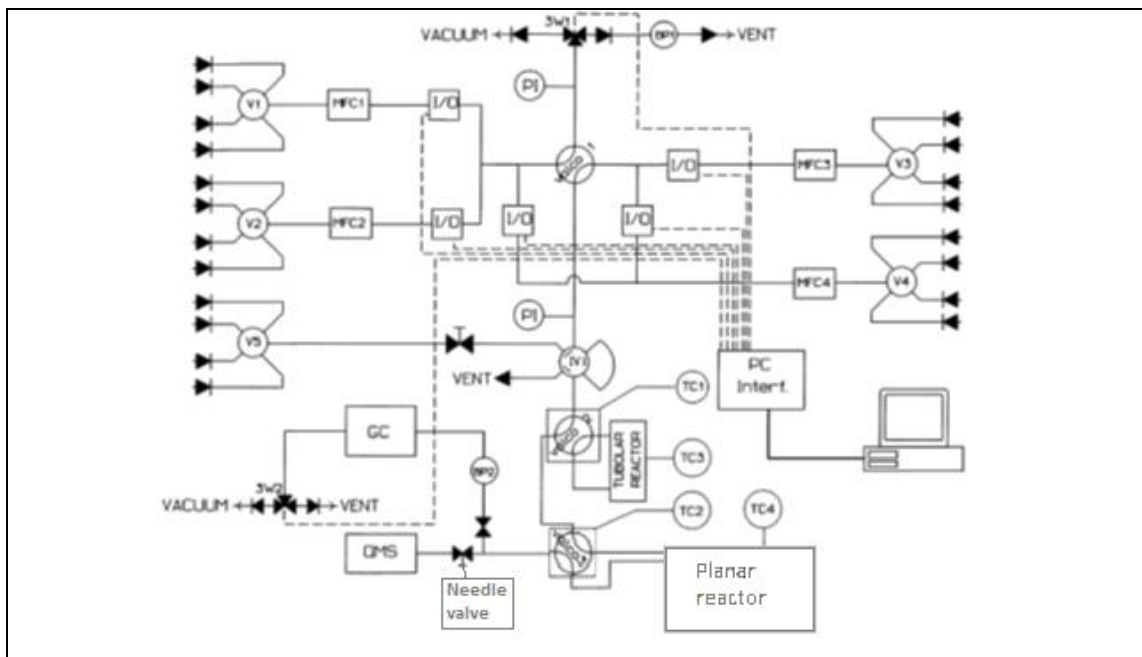


Figura 4.4. Apparato utilizzato per la gestione dei gas.

5. La quarta parte del reattore è costituita dal supporto del campione e dagli stage motorizzati. Il supporto del campione è costruito in modo da essere il più facilmente possibile rimosso per permettere una facile sostituzione del catalizzatore. Il supporto mostrato in figura 4.5 ha un alloggiamento per la cartuccia riscaldante (Watlow) e uno per la termocoppia di controllo, come nel caso della testa il sistema di regolazione della temperatura è un controller Eurotherm 808.

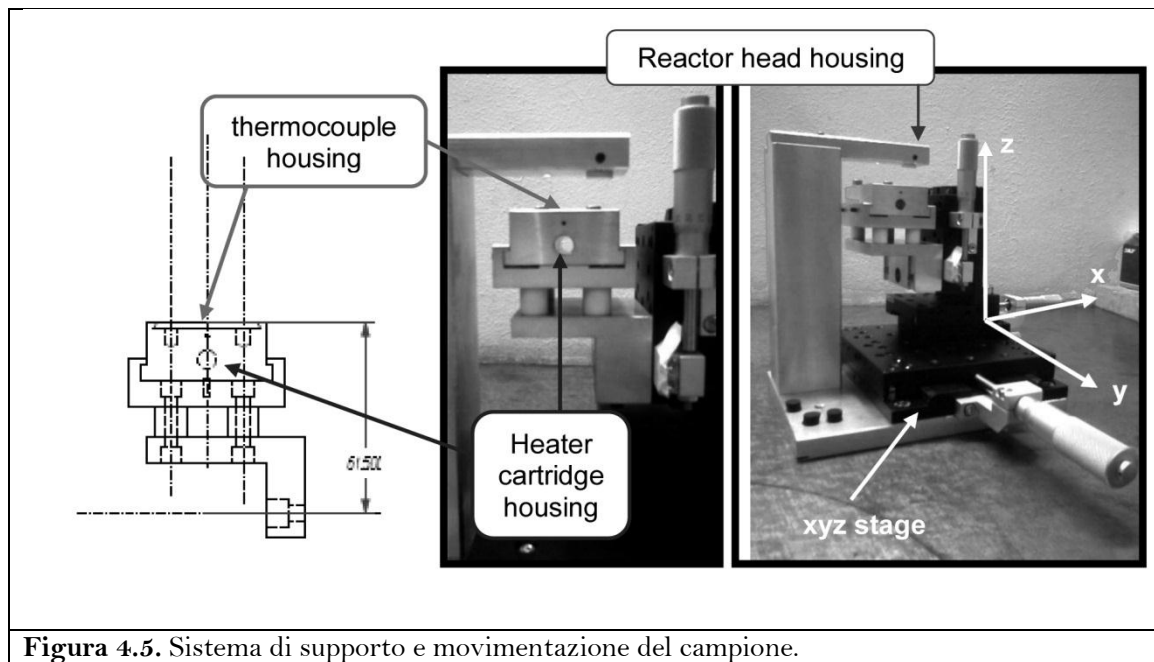


Figura 4.5. Sistema di supporto e movimentazione del campione.

Il sistema porta-campione descritto sopra è stato montato su un sistema di movimentazione realizzato partendo da uno stage come quello mostrato in figura 4.5. Per permettere la movimentazione automatica dello stage, su tutti i tre assi dello stage sono stati montati dei motore passo a passo. I motori applicati sugli assi X e Y permettono una definizione di movimento di 0.01 mm/passaggio, mentre per l'asse Z al quale è stato applicato un demoltiplicatore la definizione è 0.001 mm/passaggio. Il software che gestisce la movimentazione del sistema è stato programmato utilizzando il programma Labview.

6. Ultimo, ma non per importanza, è il sistema che permette la calibrazione del sistema di movimentazione dell'asse verticale Z; infatti è necessario ad ogni cambio di catalizzatore trovare il punto di altezza zero in cui la testa tocca il catalizzatore. Lo stesso sistema viene anche utilizzato per misurare l'inclinazione della superficie del catalizzatore. Il sistema messo a punto è basato un tastatore micrometrico che viene posto in prossimità della testa durante le prove di calibrazione ed è successivamente allontanato, per evitare di danneggiare il catalizzatore durante le scansioni. Il procedimento di taratura prevede che una volta portata la testa in prossimità della superficie si posizioni il tastatore in modo che questo tocchi la superficie; a questo punto si prende nota del valore indicato dal tastatore e della posizione sull'asse z della testa. Si procede quindi abbassando la testa passo a passo fino a quando arriva a toccare

la superficie, a questo punto si prende la nuova misura del testatore e si calcola di quanto si è abbassata la testa rispetto al punto precedente.

Per avere la posizione di zero, si somma la differenza calcolata con il testatore al valore misurato sull'asse z nella prima posizione.

L'eventuale inclinazione del campione viene determinata ripetendo il procedimento sopra descritto in tre diverse posizioni del catalizzatore

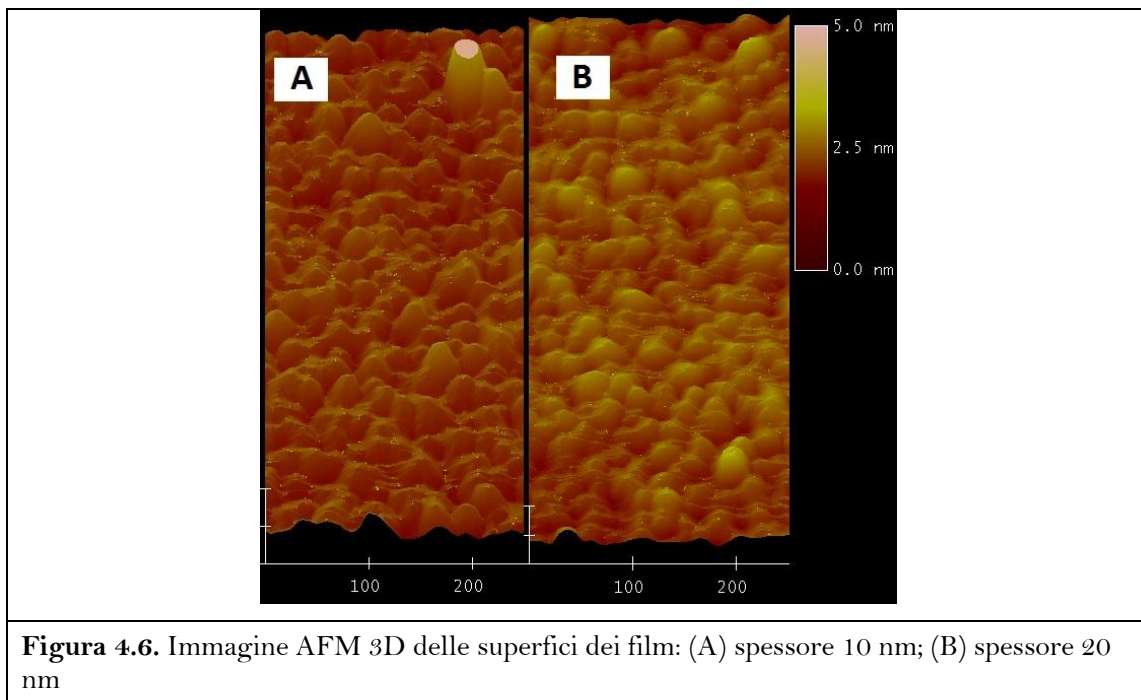
Nel caso in cui il catalizzatore non fosse perfettamente in piano, il programma che gestisce la movimentazione degli assi è predisposto per poter colmare la differenza di altezza agendo sulla movimentazione dell'asse z.

4.2.2 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI PLANARI

Per testare le capacità del reattore sviluppato si è deciso di utilizzare due diverse reazioni, l'idrogenazione del 1,3-butadiene e l'ossidazione del CO, svolte su due diversi sistemi catalitici.

Per la reazione di idrogenazione del butadiene si utilizzano come catalizzatori dei sistemi costituiti da film sottili di palladio depositi su wafer di silice.

I catalizzatori testati sono stati preparati con la tecnica di Supersonic Cluster Beam Deposition (SCBD) (15), presso il Laboratorio di Getti Molecolari del dipartimento di fisica dell'Università degli Studi di Milano. I campioni preparati sono dei film sottili di Pd preparati con diverso spessore, 10-20-40 nm e depositi su un wafer di silice; il processo di deposizione permette di ottenere film con spessori sempre più elevati semplicemente reiterando il processo di deposizione più volte. La struttura dei film è stata investigata tramite Atomic Force Microscopy (AFM) per valutare la corrugazione superficiale. Come si può vedere dalla figura 4.6 il campione con film più spesso è quello con corrugazione superficiale minore.



Per la reazione di ossidazione del monossido di carbonio si è utilizzato un sistema di Au al 3% supportato su TiO_2 ; sistema che testato in flusso si è dimostrato attivo già a 100°C . Per poterlo però testare con il reattore sviluppato è stato necessario ottenere un film di catalizzatore; per ottenerlo si deposita una pasta ottenuta aggiungendo alcune gocce d'acqua milliQ al catalizzatore in polvere.

Il catalizzatore Au/TiO_2 è stato preparato tramite impregnazione di una soluzione acquosa di AuCl_2 su una titania commerciale (Titanium dioxide Nanoactive) preventivamente calcinata alla temperatura di 500°C . L'impregnazione è fatta sciogliendo in acqua la quantità di AuCl_2 necessaria per avere un carico metallico del 3%. Dopo 2 ore di agitazione, il solvente viene allontanato tramite evaporazione; dopo una notte in forno a 80°C la polvere ottenuta viene ridotta con flusso di H_2 alla temperatura di 500°C per un'ora.

4.2.3 TEST CATALITICI

I test condotti sulla reazione di idrogenazione del 1,3-butadiene e la reazione di ossidazione di CO su un catalizzatore classico Au/TiO₂ sono stati condotti su entrambi i prototipi sviluppati. Le miscele di gas reagenti vengono appositamente preparate in un contenitore sotto pressione; la miscela per le reazioni di idrogenazione è composta da: 1,3-butadiene 416 ppmv, idrogeno 833 ppmv, argon 833 ppmv in elio; per la reazione di ossidazione del CO si è utilizzata una miscela contenente 1% di CO, 5% di ossigeno, 1000 ppmv di Argon in elio.

La reazione di idrogenazione è stata seguita monitorando con lo spettrometro di massa i segnali di 1,3-butadiene e H₂, rispettivamente sui canali di massa 53 amu e 2 amu, mentre per i prodotti vengono monitorati butano 56 amu e butene 58 amu. Inoltre i segnali di Ar e He (canali 20 e 4) sono monitorati come gas di trasporto perché possono essere usati per correggere le derive strumentali e le differenze di altezza nel catalizzatore testato. Per quanto riguarda invece la reazione di ossidazione del CO i canali di massa monitorati sono quelli di CO, O₂, CO₂, Ar e He.

Dopo aver montato i catalizzatori sul supporto e averli bloccati con l'apposita slitta, si chiude il box e si procede alla preparazione dell'atmosfera inerte; questa operazione si realizza introducendo un flusso di Ar molto elevato sul fondo del box da un'apposita apertura. Quando i livelli di O₂ e N₂ sono pari a zero e quindi l'atmosfera è diventata priva di queste due componenti, si può procedere con il test del catalizzatore.

I catalizzatori planari utilizzati per la reazione di idrogenazione, diversamente da quelli utilizzati nella reazione di ossidazione, devono subire un processo di attivazione tramite riduzione in-situ, alla temperatura di 100°C e con un flusso di 10 mL/min di H₂ (0.5% in He). I test vengono effettuati con un flusso in ingresso di 1 mL/min e con un flusso in uscita, aspirato dall'analizzatore di massa, di 1.5 mL/min; questa differenza di flusso è quella che permette di mantenere il confinamento dei gas reagenti.

Le temperature indagate durante le prove di catalisi sono: 25°-50°-80°-100°C.

Una volta ottenuti i segnali grezzi dalla spettrometro di massa, si attua un primo trattamento dei dati per facilitarne la comprensione. Quando la reazione comprende

una scansione, l'analisi dei dati è decisamente più complicata, questo perché il migliore modo per presentare i risultati è quello di cambiare la scala di presentazione dei dati, passando dalla scala temporale a quella spaziale; questo per avere una distribuzione dell'attività sulla superficie testata. Questo calcolo viene svolto tenendo presente la velocità di scansione e il ritardo che si ha nell'analisi dei gas: infatti i gas impiegano un tempo finito, che è stato determinato in circa 3 minuti, a raggiungere l'analizzatore di massa da quando vengono estratti dalla testa di misura.

4.3 PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI

4.3.1 PROTOTIPO 1

Il sistema progettato per limitare la diffusione dei gas reagenti funziona isolandoli creando un flusso di Ar dal box verso la camera di reazione; questo sistema causa però la diluizione dei gas reagenti/prodotti.

Oltre che dalla distanza tra testa e superficie, la diluizione è influenzata anche da:

- 1) il tipo di gas che si utilizza,
- 2) i flussi dei gas in ingresso e in uscita,
- 3) la temperatura dei gas,
- 4) la presenza di gradienti di pressione e temperatura.

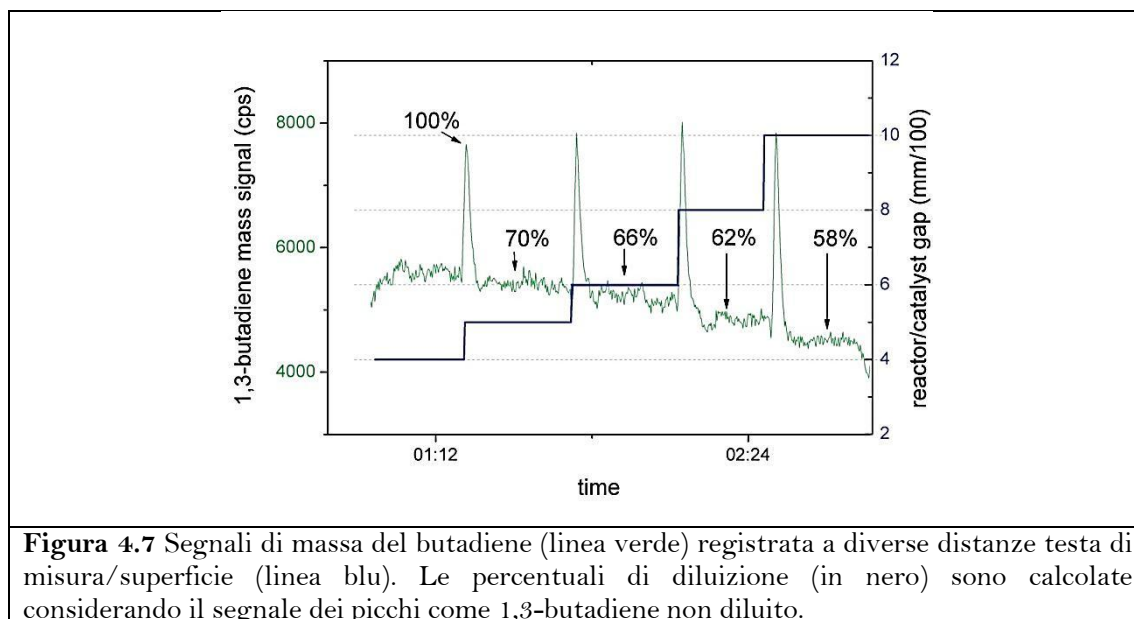
Tre dei parametri che controllano l'efficienza di pompaggio, e quindi la diluizione dei gas reagenti inviati, sono facilmente controllabili e sono: la temperatura, il flusso dei gas in ingresso e la distanza.

Meno facile è prevedere come si comportano diversi tipi di gas quando utilizzati.

Il test per valutare l'effetto di diluizione dovuto all'altezza della testa durante le prove è stato svolto ponendosi in condizioni controllate di reazione con flusso in ingresso di 1 ml/min, e flusso aspirato dall'analizzatore di 1,5 ml/min.

Per permettere una netta divisione delle diverse altezze tra un cambio e l'altro di distanza viene inviato un pulso della durata di un minuto durante il quale il flusso è di 5 ml/min. I segnali normalizzati del 1,3-butadiene sono mostrati in figura 4.7.

Durante la prova l'altezza della testa viene variata da 40 μm a 100 μm . La concentrazione di butadiene presente nel flusso di gas reagenti è di circa 416 ppmv; considerando che il segnale registrato durante i pulsii a flusso maggiore sia quello dei gas non diluiti, possiamo rapportare a questo il valore ottenuto a ogni distanza, in modo da ottenere una valutazione della diluizione. Le concentrazioni calcolate nell'intervallo di distanze indagato sono tra le 290 ppmv, per la distanza di 40 μm , e le 240 ppmv per la distanza di 100 μm .

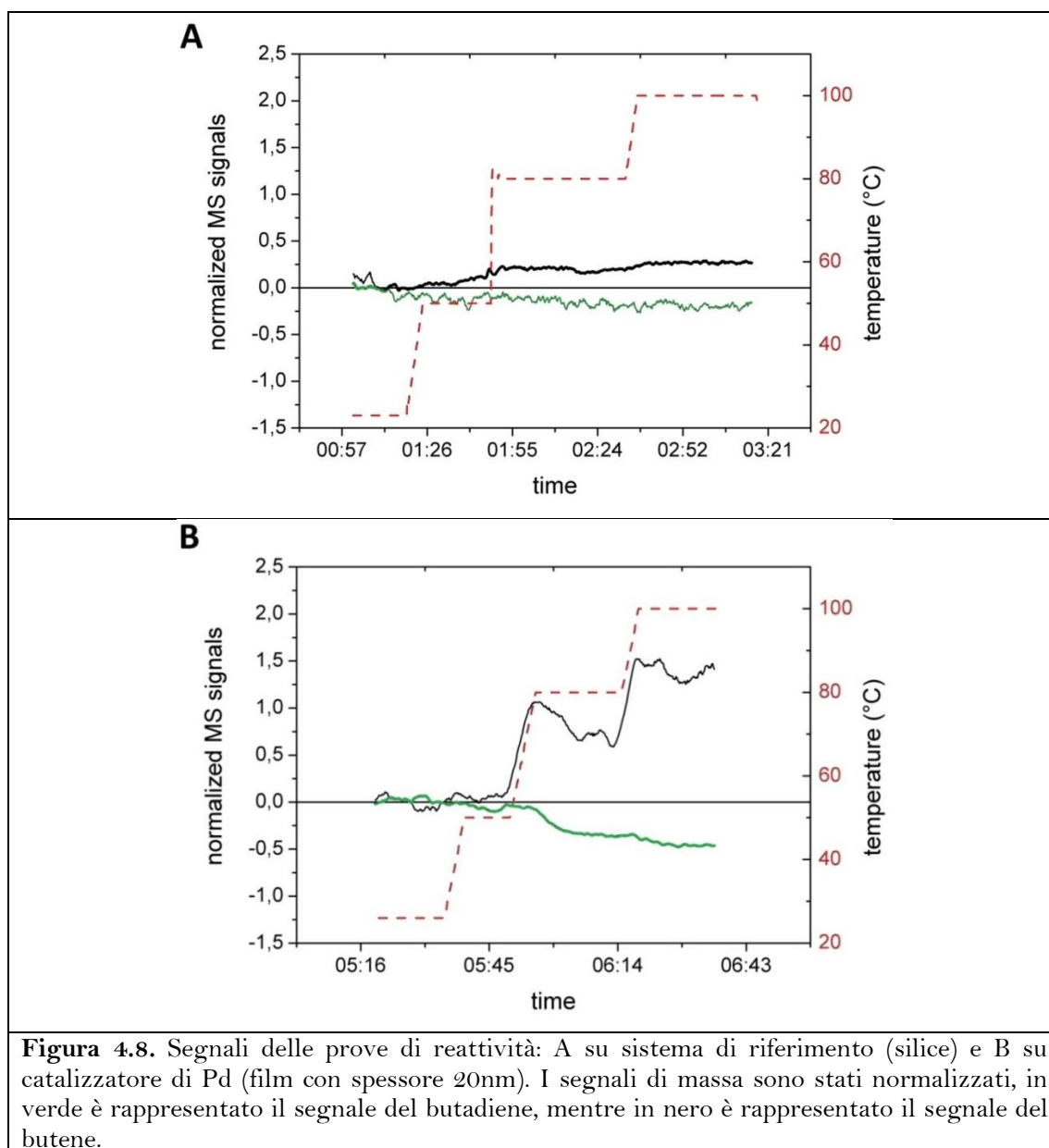


In seguito a questa prova si è deciso di lavorare alla distanza di 50 μm , poiché con una diluizione del 30% dovrebbe essere garantita una sufficiente sensibilità e contemporaneamente un buon funzionamento del sistema di isolamento. Avendo trovato quella che sembra una buona distanza a cui lavorare, è ora possibile passare ai test catalitici.

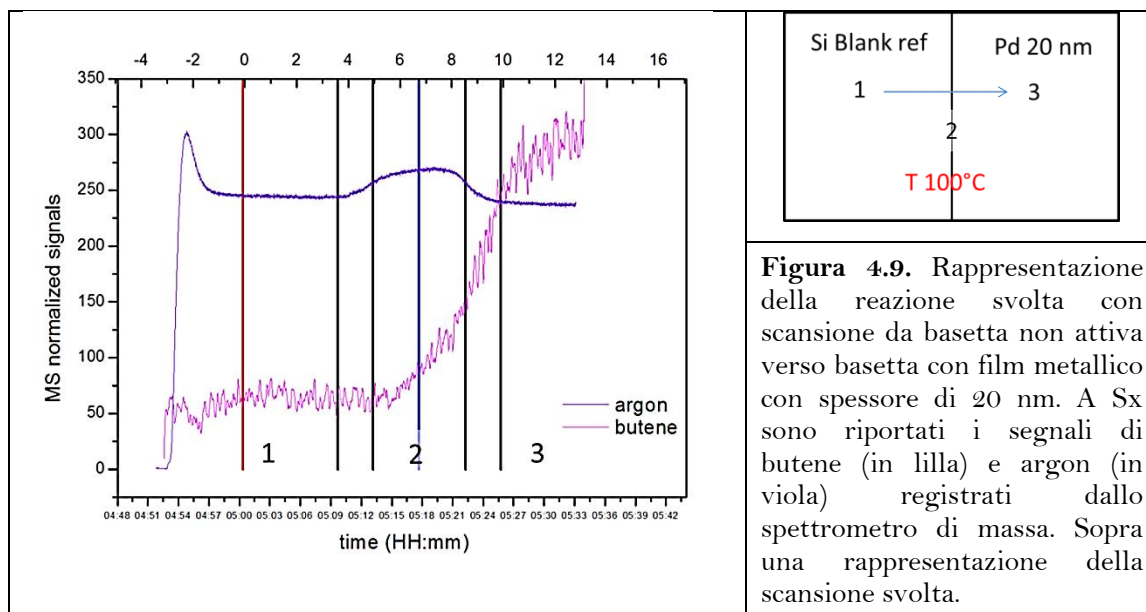
Le prime prove sono state svolte su un singolo punto, in modo da valutare l'attività del sistema. Il primo test è stato effettuato su un sistema senza film di metallo, che fungesse da riferimento, per verificare l'assenza di attività da parte del supporto. Il bianco (wafer di silicio) si è dimostrato completamente inattivo a tutte le temperature testate. Le variazioni dei segnali che si possono vedere dalla figura 4.8 A, sono da imputarsi esclusivamente a un effetto dell'aumento della temperatura.

Il primo catalizzatore testato, con film di palladio dello spessore di 10 nm ha mostrato attività completamente nulla a tutte le temperature. Al contrario il sistema con film metallico dello spessore di 20 nm ha dimostrato una buona attività già a partire dalla temperatura di 60°C. I risultati della prova sono riportati in figura 4.8 B.

I dati riportati nel grafico mostrano un aumento sensibile dei segnali del butene indicando che la reazione sta avvenendo ma la stessa variazione non si riscontra per il segnale del butadiene che cala non proporzionalmente. Questo potrebbe essere dovuto a problemi di sensibilità del sistema.



In seguito a questi primi risultati ottenuti sui test “puntuali”, si è passati a verificare l’effettiva capacità del sistema di distinguere tra la diversa attività di due sistemi affiancati in un test di scansione. Per fare sono state montate due basette sul supporto, una senza film metallico e una con film metallico dello spessore di 20 nm, che già si è dimostrato attivo. Alla temperatura di 100°C è quindi stata svolta una scansione partendo, dalla zona di bianco verso la zona attiva; i risultati di questa scansione sono riportati in figura 4.9.



Il sistema, come si vede, ha dimostrato di poter permettere scansioni su superfici e determinare l'attività dei due diversi sistemi. Da notare è la presenza di un andamento non regolare del segnale dell'argon: questo andamento indica una maggiore diluizione dei gas che è facilmente riconducibile ad affiancamento non perfetto delle due basette. Inoltre è importante notare l'andamento del segnale del butadiene: utilizzando un sistema di misura simmetrico, in quanto la testa di reazione è rotonda, ci si sarebbe attesi un segnale simmetrico rispetto al punto medio del passaggio tra le due basette, indicato in figura 4.9 con il numero 2. La non simmetria rispetto a questo punto è spiegabile se si considera che l'aspirazione dei prodotti da parte della testa non è simmetrica. Se consideriamo un'aspirazione puntuale e questo punto si trova dalla parte opposta alla direzione di movimento della testa, il tempo necessario perché i prodotti arrivino al punto di aspirazione è maggiore.

Al contrario di quanto avviene per la reazione di idrogenazione, la reazione di ossidazione del monossido di carbonio, svolta sul film di catalizzatore Au/TiO₂, è risultata completamente inattiva.

4.3.2 PROTOTIPO 2

I risultati ottenuti sul primo prototipo hanno permesso di avere una prima risposta qualitativa sull'attività di uno dei due sistemi catalitici, molto importante, hanno

consentito di confermare la possibilità di effettuare scansioni su superfici con diversa attività.

È stato però necessario disegnare una nuova testa che ci permettesse di risolvere alcuni problemi riscontrati tra cui:

- i) la bassa reattività
- ii) la non proporzionalità riscontrata nell'andamento dei segnali di butene-butadiene
- iii) la non simmetria di aspirazione dei gas reagiti

Il nuovo modello permette di avere un migliore riscaldamento dei gas reagenti, che si dovrebbe tradurre in una maggiore attività del sistema e inoltre presenta un'aspirazione più omogenea che dovrebbe portare a un migliore isolamento della camera di reazione conducendo a una migliore sensibilità e a dei segnali più simmetrici durante le scansioni.

Anche per il secondo prototipo è stato testato come primo passo il comportamento della diluizione dei gas al variare dell'altezza della testa dalla superficie; in questo caso il primo test è stato condotto utilizzando un flusso di He come gas reagente, i risultati sono riportati in figura 4.10.

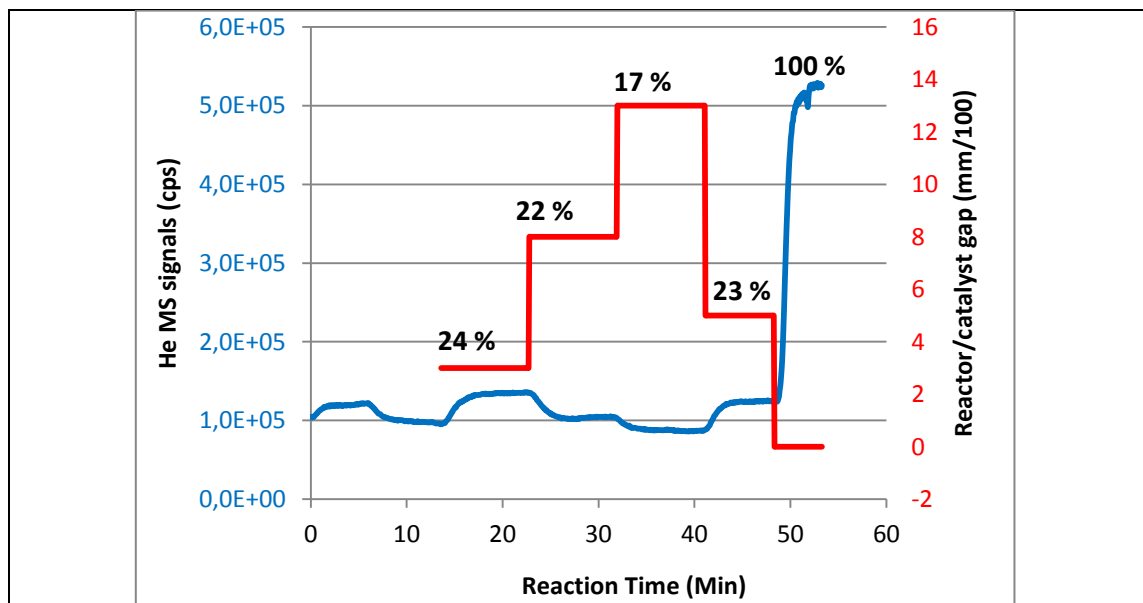


Figura 4.10. Segnali del butadiene ottenuti dall'analizzatore di massa (linea blu) registrati a diverse distanze testa di misura/superficie (linea rossa). La concentrazione percentuale nella miscela di gas (in nero) è calcolata utilizzando il segnale ottenuto bypassando la testa, indicato a distanza zero.

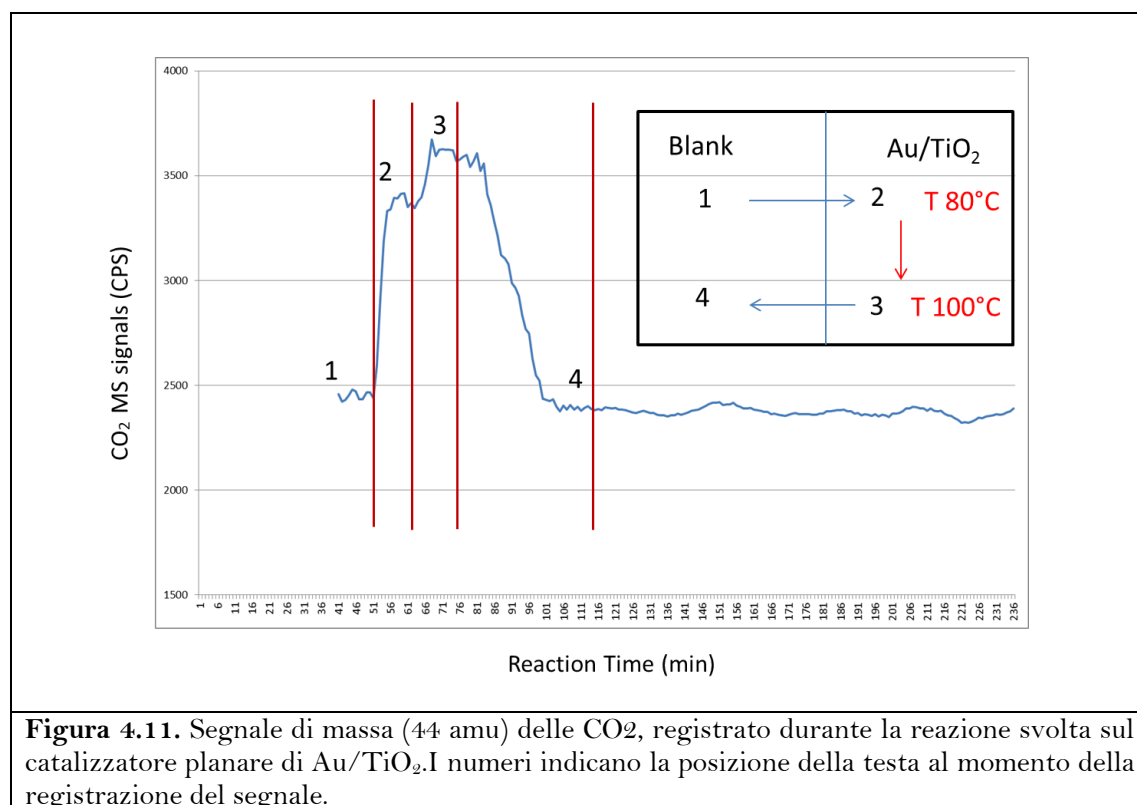
Un test simile è stato condotto utilizzando come gas inviato dalla testa l'argon e lasciando il box in aria. Come si può vedere dalla tabella 4.1, le diluizioni risultano essere minori.

| Distanza Campione/testa mm/100 | Concentrazione % Argon |
|-----------------------------------|------------------------|
| 3 | 70 |
| 8 | 59 |
| 12 | 55 |
| 4 | 68 |

Tabella 4.1. Diluizione dell'argon a diverse distanze tra testa e superficie.

In seguito a questa prova si è valutato che la distanza di 5 centesimi adottata per le reazioni svolte con il primo prototipo di testa, può essere utilizzata anche per questo secondo prototipo.

La prima reazione condotta con la nuova testa è stata quella di ossidazione del monossido di carbonio sul sistema Au/TiO₂ che si era dimostrato inattivo con il precedente prototipo.



Come si può vedere in figura 4.11, che riporta l'andamento dei segnali del canale di massa 44 amu legato alla CO_2 , durante la scansione, dalla zona di "bianco" verso la zona con depositato il catalizzatore, si ha un netto aumento dei segnali; ciò indica una chiara reattività del sistema. Come facilmente prevedibile, si ha un aumento dell'attività anche in seguito ad un aumento della temperatura temperatura. Per essere certi dell'attività del sistema abbiamo svolto una scansione partendo dalla zona attiva a quella non attiva, questa scansione ha permesso anche di valutare la stabilità del segnale di fondo del canale 44 amu analizzato; infatti i valori prima e dopo la reazione sono risultati uguali.

Il nuovo prototipo sviluppato è stato testato anche sulla reazione di idrogenazione del butadiene; per evitare gli inconvenienti dovuti alla presenza dell'unione di due basette abbiamo provveduto creare un sistema più adeguato allo scopo. Ossia quello di avere una netta distinzione tra il sistema attivo cataliticamente e quello non attivo senza un divario spaziale; la via che si è trovata, è quella di utilizzare una basetta di silice con film di palladio ed eliminare una parte del Pd presente sulla superficie del silicio. Per eliminare il Pd abbiamo utilizzato la tecnica della laser ablation. Sono state fatte alcune prove per determinare l'intensità del laser in grado di rimuovere il film di metallo spesso 40 nm; le prime prove sono state fatte a una potenza troppo elevata che ha causato lo scioglimento sia del metallo che della silice sottostante come si vede in figura 4.12. Dopo alcuni tentativi la potenza ideale è stata trovata ed è di 30 mj/cm^2 . In Figura 4.13 vediamo l'effetto della rimozione del film metallico su una parte di basetta.

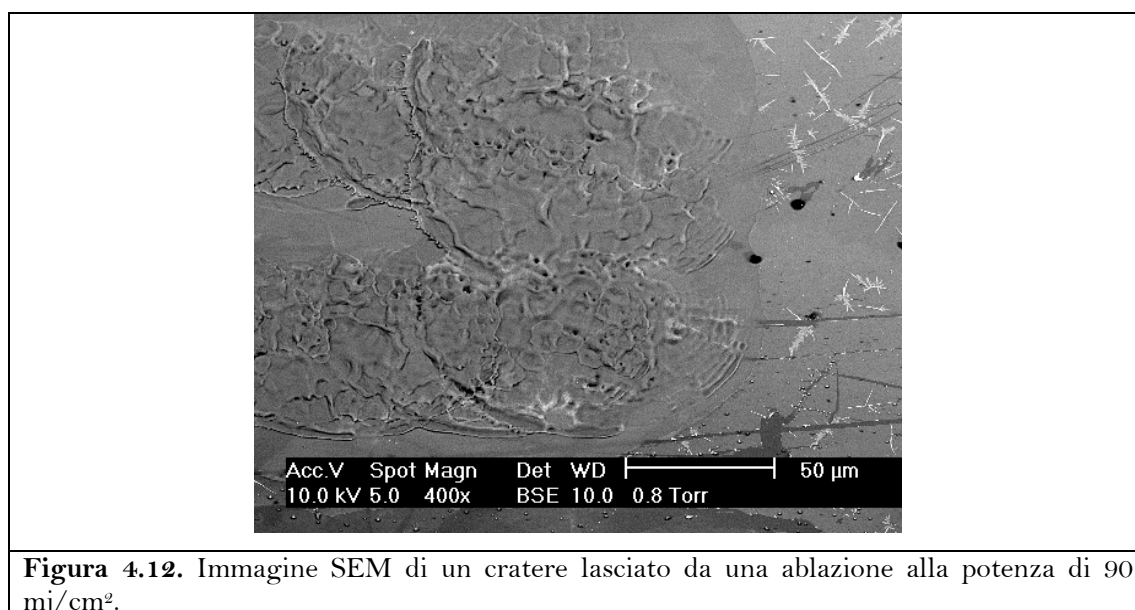


Figura 4.12. Immagine SEM di un cratere lasciato da una ablazione alla potenza di 90 mj/cm^2 .

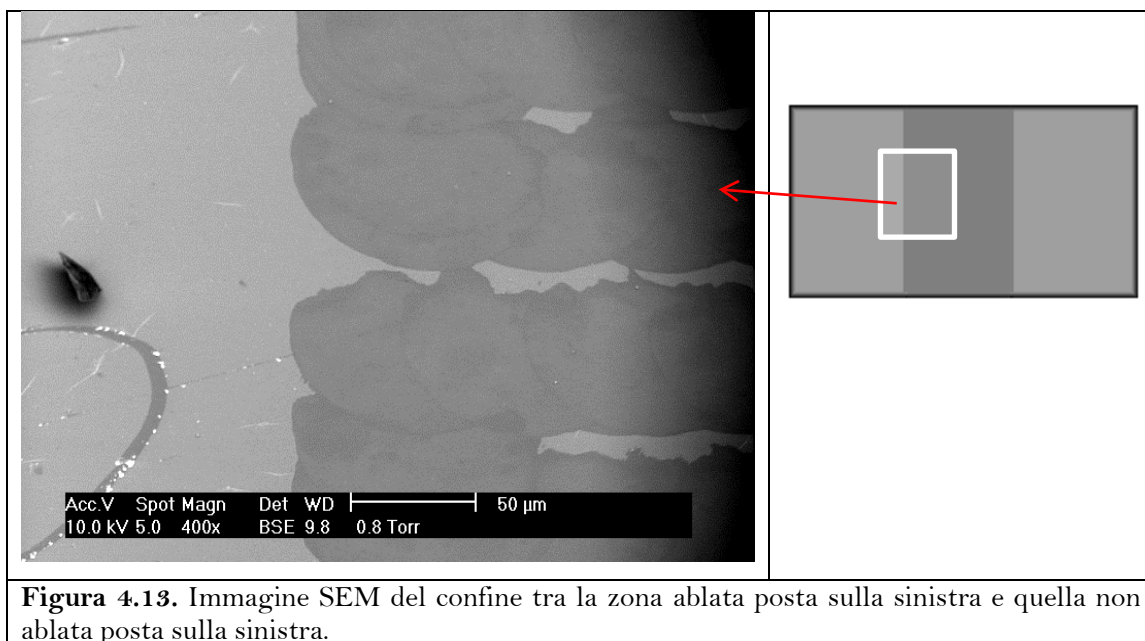


Figura 4.13. Immagine SEM del confine tra la zona ablata posta sulla sinistra e quella non ablata posta sulla sinistra.

La prima prova è stata quella di valutare se il sistema preparato fosse adatto per il test di nostro interesse, quindi se ci fosse una differente reattività tra la zona ablata e quella non ablata. In seguito alcune scansioni sono state svolte per valutare come la velocità di scansione potrebbe influire sui dati raccolti.

Il grafico riportato in figura 4.14 A mostra schematicamente le prime prove svolte sulla basetta da noi preparata, i dati del substrato reagente e del prodotto sono riportati in figura 4.14 B.

La prima scansione, riportata in figura 4.14 A con il numero 1 è stata registrata alla minore velocità disponibile nel programma di movimentazione, cioè 0.2 mm/min ed è servita, come detto precedentemente, per valutare l'attività del sistema.

Le due seguenti scansioni riportate sono state svolte sulla stessa zona di catalizzatore e dimostrano abbastanza chiaramente che le velocità di scansione, 0.4 mm/min per il tracciato 2 e 0.8 mm/min per il tracciato 3, non influenza come il sistema descrive il passaggio sopra la zona inattiva del catalizzatore.

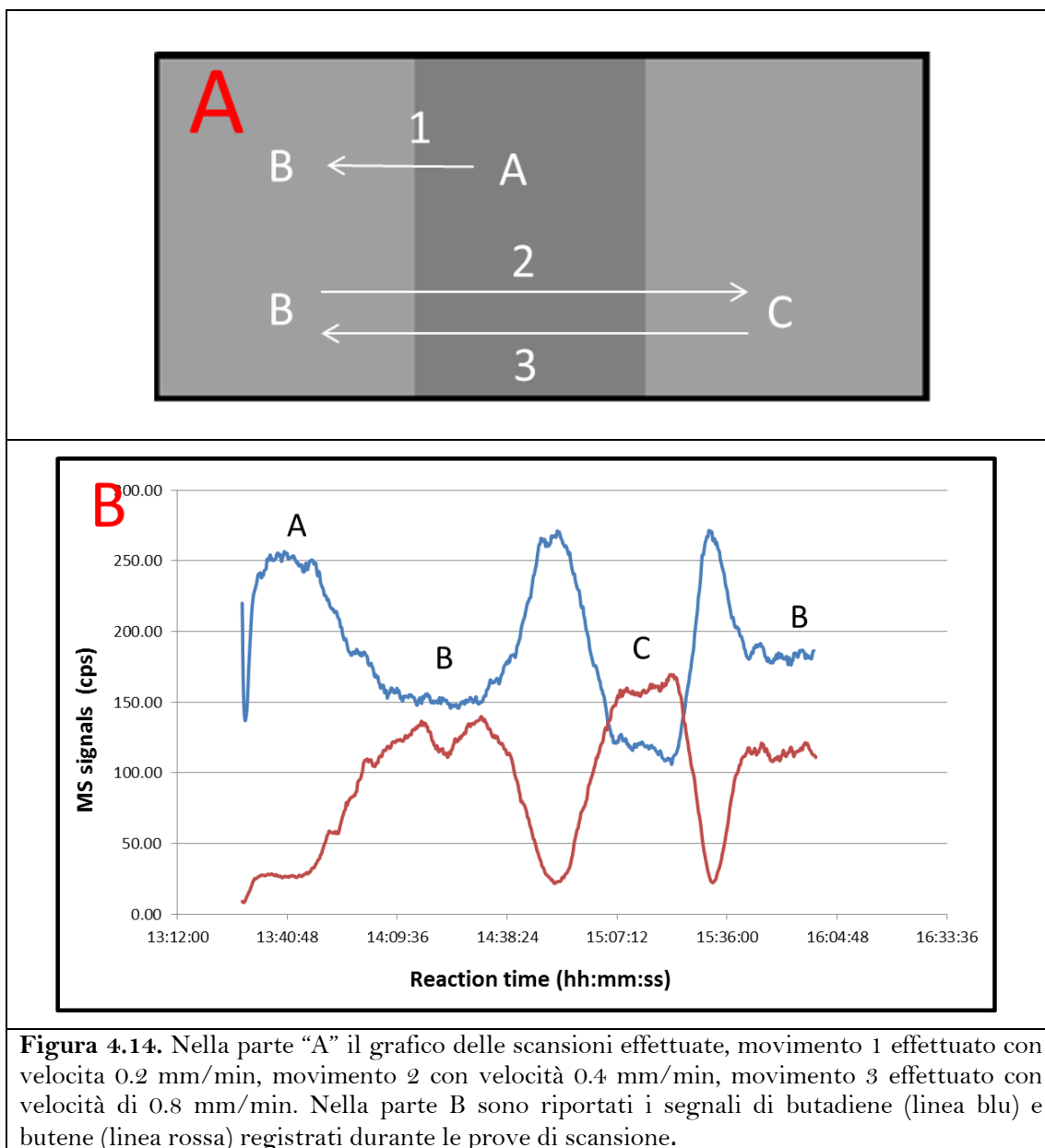


Figura 4.14. Nella parte “A” il grafico delle scansioni effettuate, movimento 1 effettuato con velocità 0.2 mm/min, movimento 2 con velocità 0.4 mm/min, movimento 3 effettuato con velocità di 0.8 mm/min. Nella parte B sono riportati i segnali di butadiene (linea blu) e butene (linea rossa) registrati durante le prove di scansione.

Il punto di arrivo della terza scansione, che coincide con quello di partenza della seconda scansione, mostra un’attività minore; questa diversità è da imputarsi alla disattivazione del catalizzatore.

La disattivazione sembra essere dovuta all’accumulo di sostanze carboniose sulla superficie del catalizzatore, le analisi SEM infatti mostrano la formazione di agglomerati carboniosi. Vedi figura 4.15.

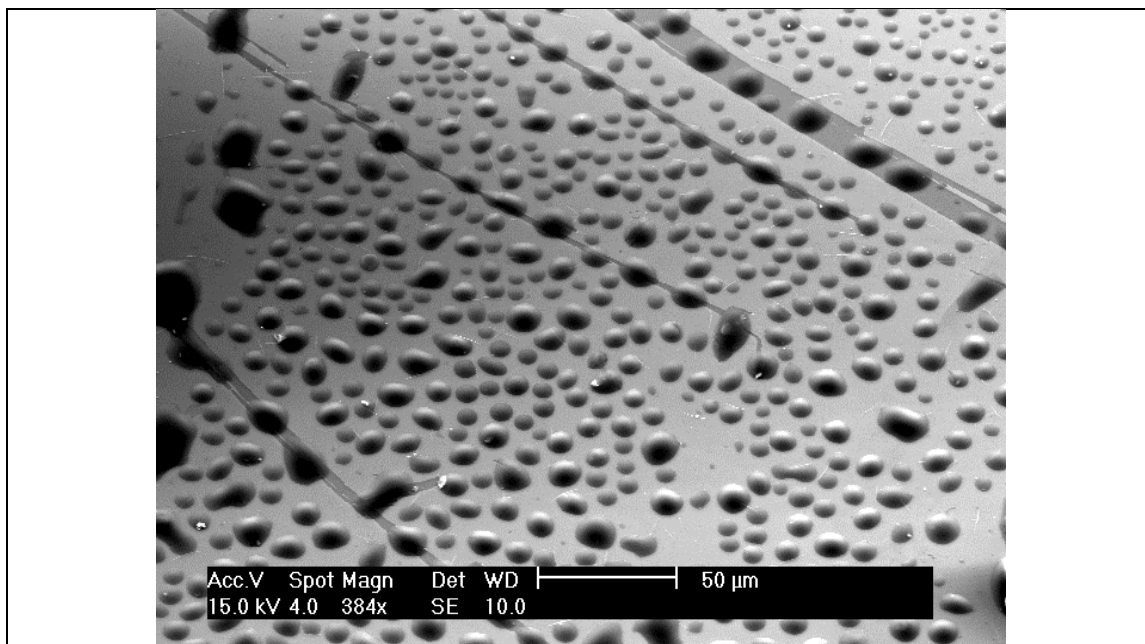


Figura 4.15. Immagine SEM dei residui carboniosi lasciati durante le scansioni sulla zona con film di Pd.

Il quesito che ci si è posti successivamente riguarda la sensibilità spaziale del sistema sviluppato; si è registrata una nuova singola scansione del campione precedentemente testato, con velocità di scansione di 0.4 mm/min. I dati raccolti dalla scansione, confrontati con i dati simulati per teste di misura con zone sensibili di diversa grandezza sono riportati in figura 4.16. I sistemi simulati sono stati costruiti considerando una risposta lineare tra aumento del volume presente sopra la parte attiva e risposta del sistema, come valori di reattività limite sono stati usati quelli individuati dalla scansione. La figura mostra l'andamento dei segnali di butano e butadiene rispetto alla posizione sulla bassetta e i segnali simulati per due diverse aree circolari sensibili, una con diametro di 6 mm e l'altra con diametro di 8 mm.

Come si può vedere dalla figura, i dati reali raccolti per il butadiene si avvicinano molto alla linea simulata per un'area sensibile del diametro di 6 mm, questo dato ci indica che il sistema di confinamento dei gas sviluppato, dovuto a un cuscino d'aria, funziona molto bene e permette di testare un'area di circa 28 mm² limitata al di sotto della testa.

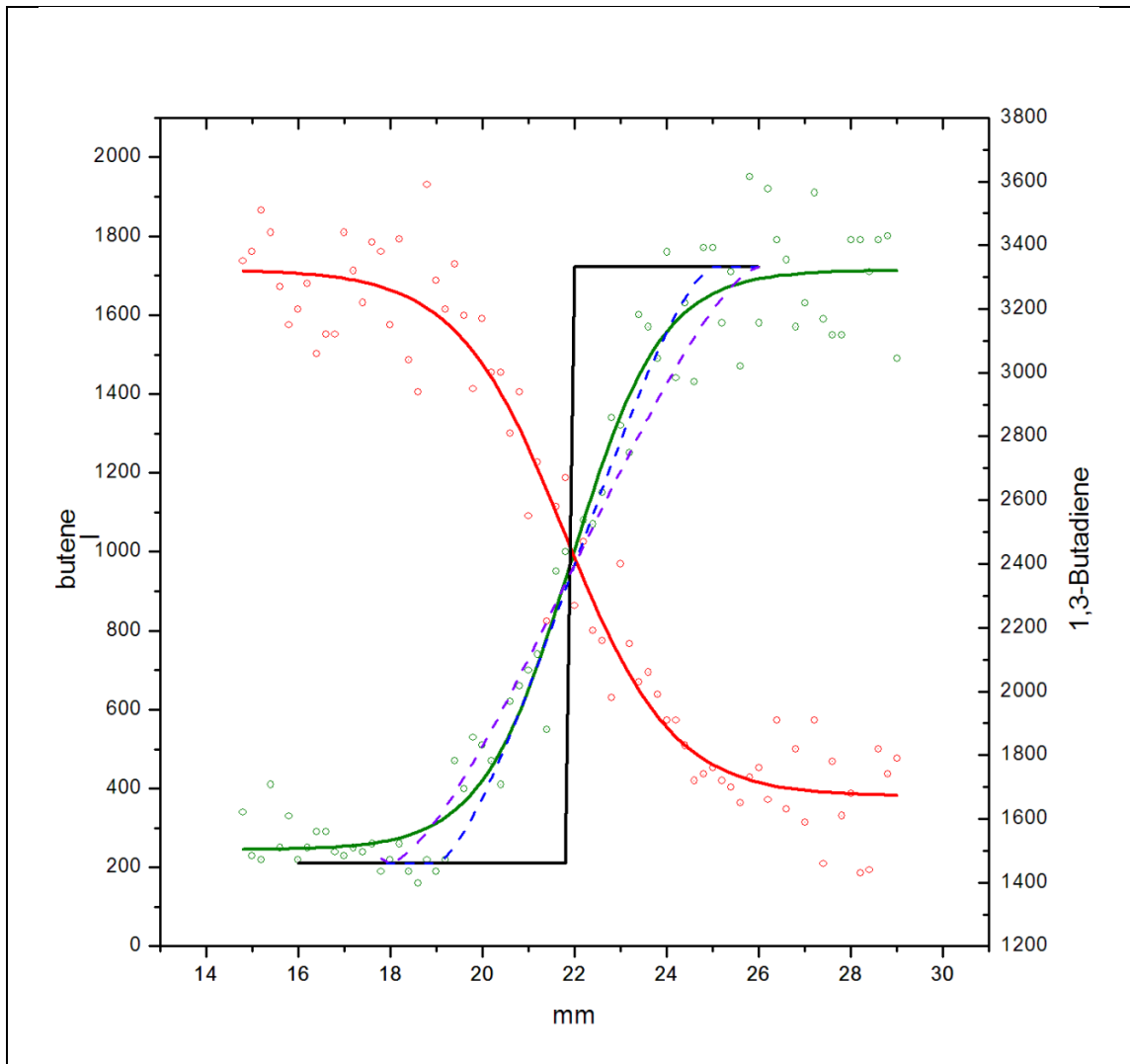


Figura 4.16. Rappresentazione dei dati della prova di scansione della zona di confine tra film di Pd e silice. I punti rossi sono i dati raccolti per l' 1,3-butadiene e i punti verdi sono i dati relativi al butene. La linea rossa e quella verde rappresentano l'andamento dei dati in seguito a un fitting con curva gaussiana. Le linee tratteggiate sono le simulazioni di misura relative a un'area sensibile del diametro 6 mm (linea tratteggiate blu) e a un'area sensibile con diametro di 8 mm (linea tratteggiate viola)

Tra i dati reali raccolti e quelli simulati vi è una minima discrepanza, al momento si pensa causata da un'approssimazione fatta nello sviluppo del sistema simulato; infatti nel modello si sono trascurati gli effetti di rimescolamento dei gas durante il trasporto.

4.4 CONCLUSIONI

Durante questo lavoro è stato sviluppato un reattore che permette di testare diverse tipologie di catalizzatori modello, planari e non, ed è in grado di fornire una distribuzione di reattività sulla superficie del supporto.

Durante lo sviluppo del reattore sono stati testati due diversi modelli di testa di misura; il primo prototipo ha permesso di condurre i test preliminari e di verificare che l'approccio scelto nella progettazione funzionasse. Il primo test condotto, ci ha consentito, di verificare che i sistemi scelti come catalizzatori fossero effettivamente attivi nella reazione di idrogenazione del 1,3-butadiene. In seguito è stata svolta una prima prova di scansione: anche in questo caso i risultati ottenuti hanno permesso di dimostrare che il reattore da noi sviluppato è in grado di svolgere analisi di reattività superficiale. Lo stesso modello di testa ha però mostrato di non essere in grado di valutare la reattività del sistema Au/TiO₂ nella reazione di ossidazione del monossido di carbonio. Nell'utilizzo del primo prototipo si sono riscontrati alcuni problemi tra cui: i) l'impossibilità di misurare l'attività del sistema Au/TiO₂, ii) la poca sensibilità sulle prove condotte per la reazione di idrogenazione, iii) l'asimmetria dei segnali nella prova di scansione.

Il secondo prototipo sviluppato, progettato per colmare i problemi riscontrati sul primo, è stato testato sulle stesse reazioni modello. I risultati ottenuti sono molto buoni, anche il sistema Au/TiO₂, che testato con il primo prototipo era risultava inattivo, si è dimostrato attivo nella reazione di ossidazione del monossido di carbonio.

La sensibilità delle prove condotte sulla reazione di idrogenazione è stata ottima, l'entità dei segnali è migliorata notevolmente e i dati raccolti risultano essere disposti simmetricamente al punto medio della transizione tra il sistema attivo e quello non attivo.

Si è inoltre dimostrato che il sistema di confinamento progettato, permette di limitare l'area di analisi a una superficie di circa 28 mm².

Per quanto riguarda le implementazioni future del reattore, sarà necessario trovare un sistema più agile per la misura dell'altezza della testa di reazione, migliorare la misura della temperatura, almeno per quanto riguarda la testa di misura.

Inoltre il passo successivo sarà quello di trovare una via per ottenere risultati quantitativi sull'attività dei sistemi testati.

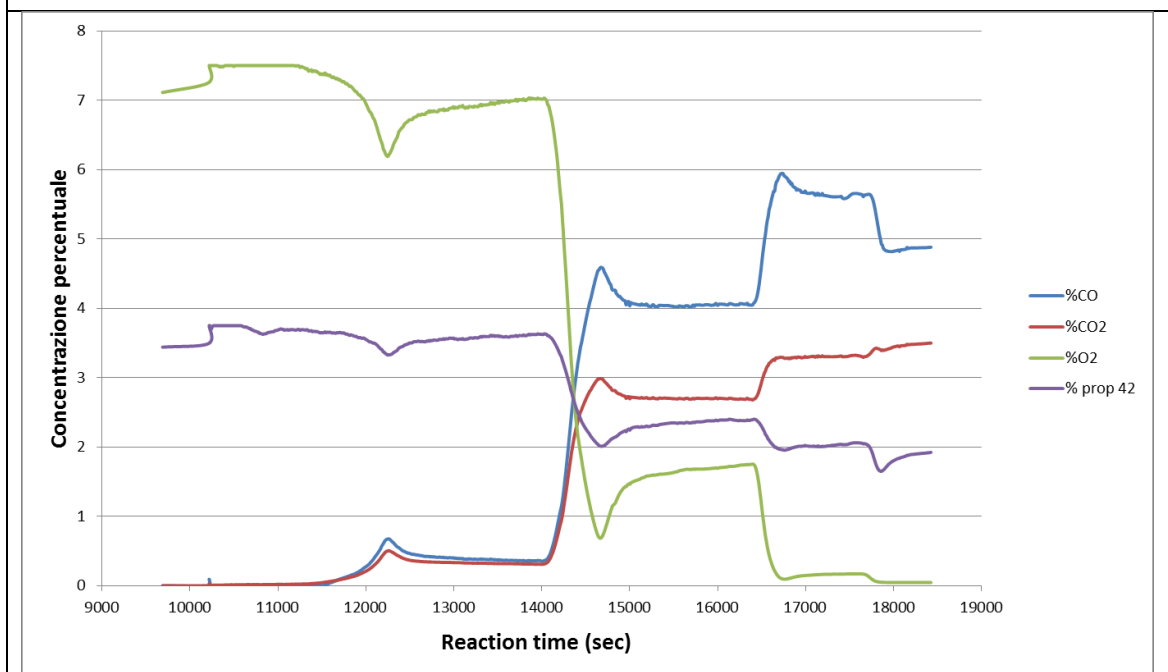
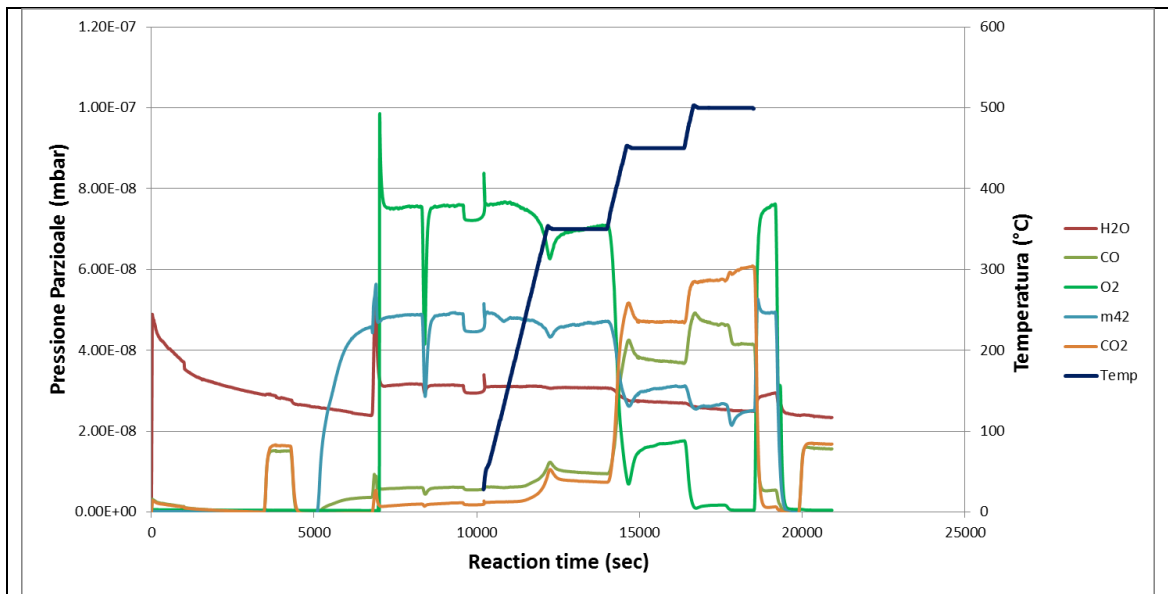
4.5 BIBLIOGRAFIA

1. **Kolmakov , A e Goodman , D W. 2003, Rev. Sci. Instrum. , Vol. 74, p. 2444.**
2. **Tao, F, et al. 2008, Rev. Sci. Instrum., Vol. 79, p. 084101.**
3. **Pantforder, J, et al. 2005, Rev. Sci. Instrum. , Vol. 76, p. 14102.**
4. **Salmeron, M e Schlogl, R. 2008, Surf. Sci. Rep., Vol. 63, p. 169.**
5. **Dupont, C, et al. 2008, J. Phys. Chem.C, Vol. 112, p. 10862.**
6. **Beitel, G A, et al. 1996, J. Phys. Chem., Vol. 100, p. 12494.**
7. **Singh, J, Lamberti, C e Van Bokhoven, J A. 2010, Chem. Soc. Rev. , Vol. 39, p. 4754.**
8. **Senkan, S M, et al. 1999, Angew. Chem. Int., Vol. 38, p. 2794.**
9. **Cong, P J, et al. 1999, Angew. Chem. Int., Vol. 38, p. 484.**
10. **Orschel, M, et al. 1999, Angew. Chem. Int., Vol. 38, p. 2791.**
11. **Roos, M, et al. 2011, Beilstein J. Nanotechnol., Vol. 2, p. 593-606.**
12. **Johansson , M, Hoffmann Jørgensen , J e Chorke, I. 2004, Rev. Sci. Instrum., Vol. 75, p. 2082.**
13. **Kasemo, B, et. al. 2000, Top. Catal., Vol. 13, p. 43.**
14. **Albero, S J. 2005, J. Catal., Vol. 235, p. 52.**
15. **Chiappini, C, et al. 2007, Rev. Sci. Inst., Vol. 78, p. 066105.**

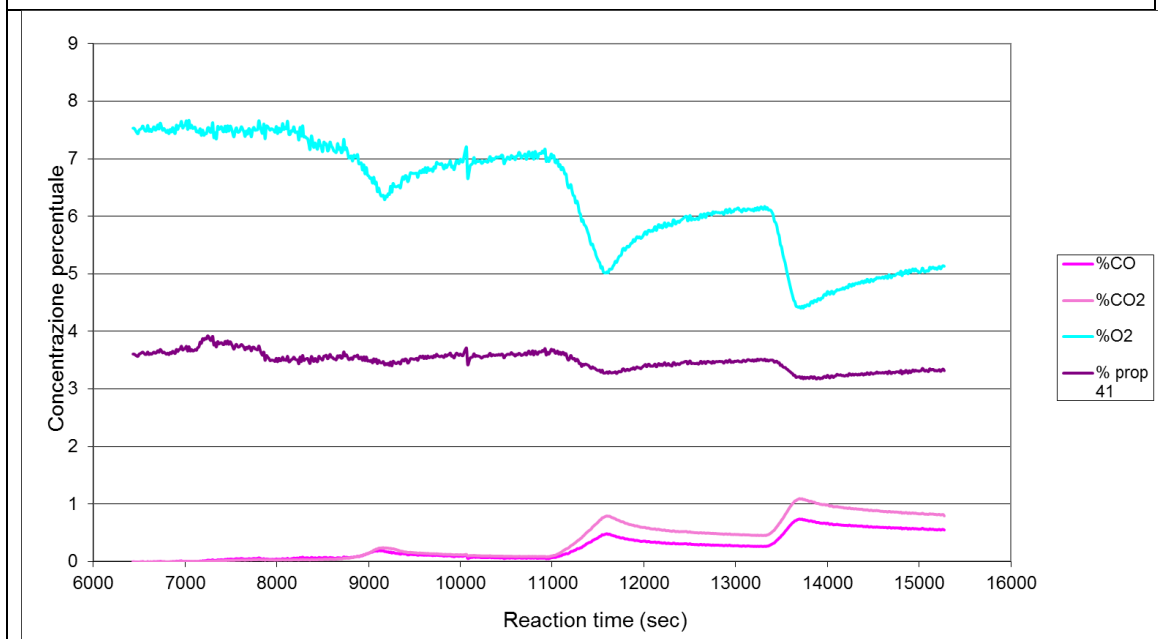
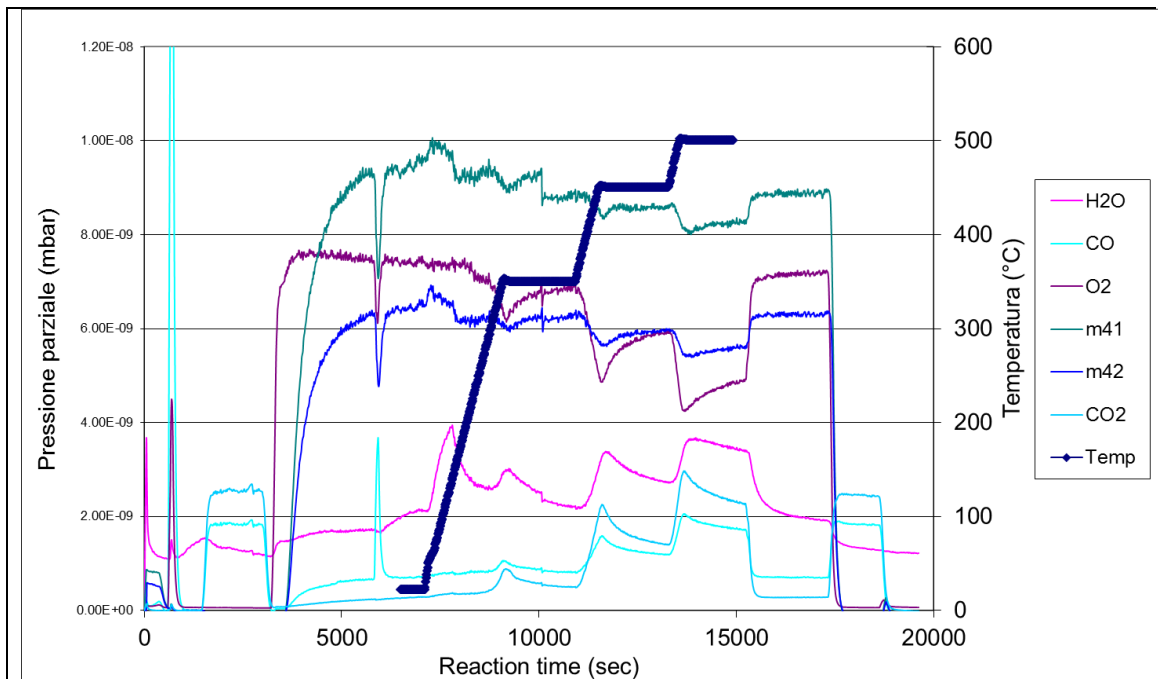
APPENDICE

In questa appendice sono presentati i grafici ottenuti durante le reazioni discusse nel capitolo 2. Per ogni materiale testato, descritto nel capitolo, sono mostrati il grafico con i segnali di massa opportunamente normalizzati e il grafico delle concentrazioni percentuali di propene, CO, CO₂ e O₂ calcolate sui dati ottenuti.

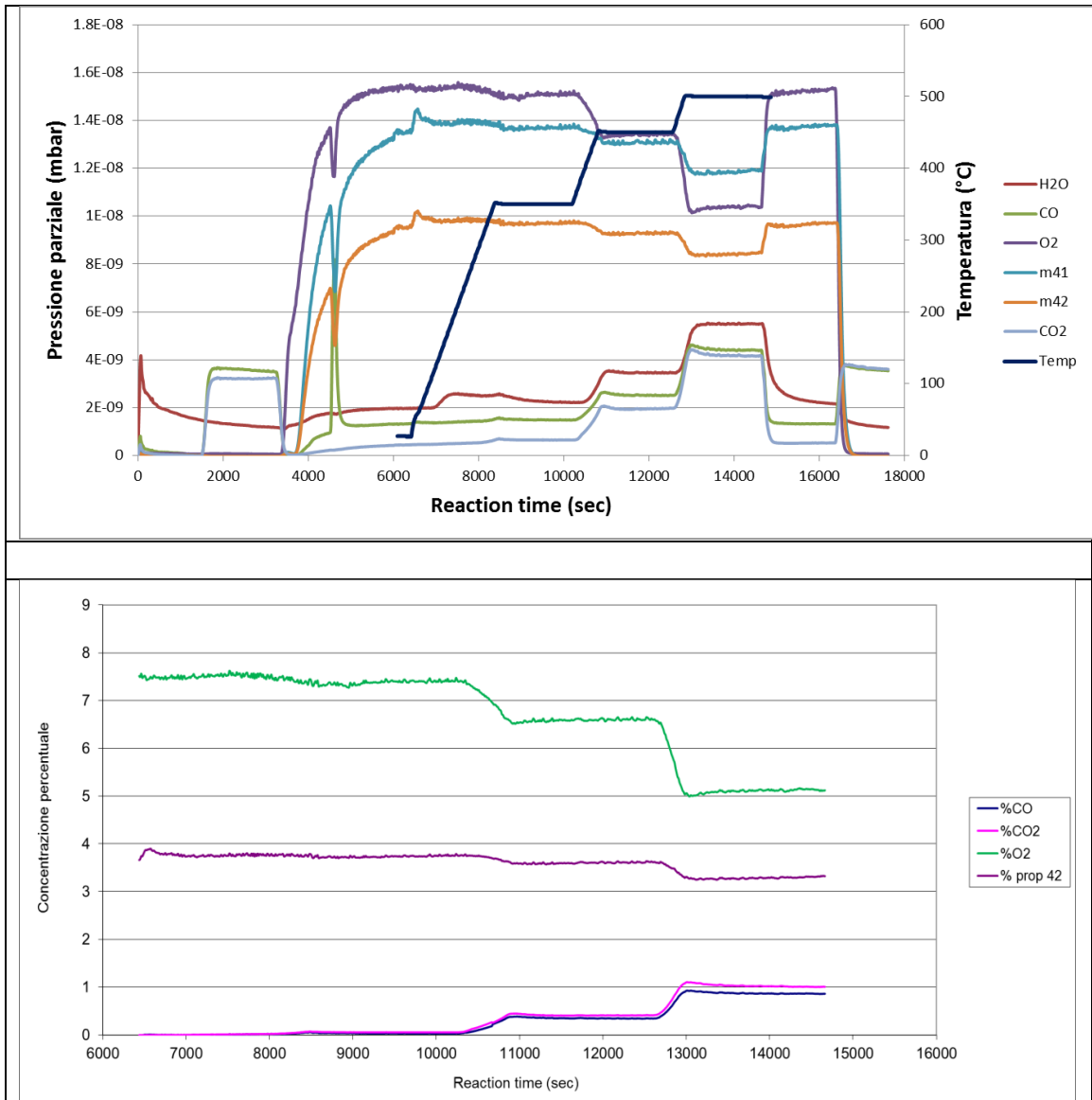
Montmorillonite



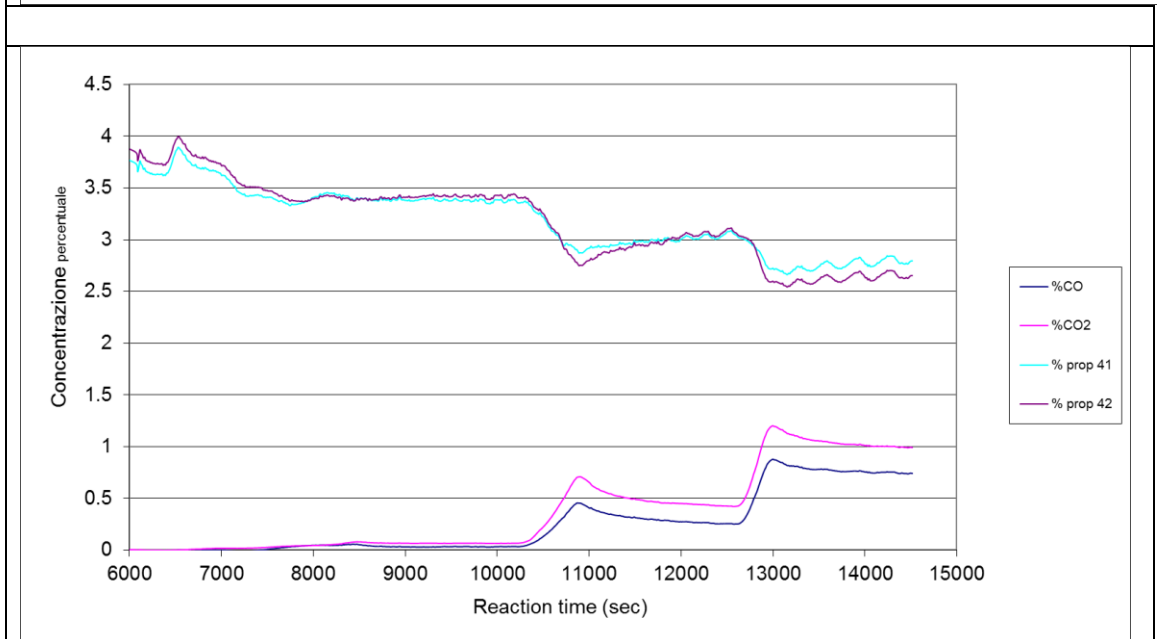
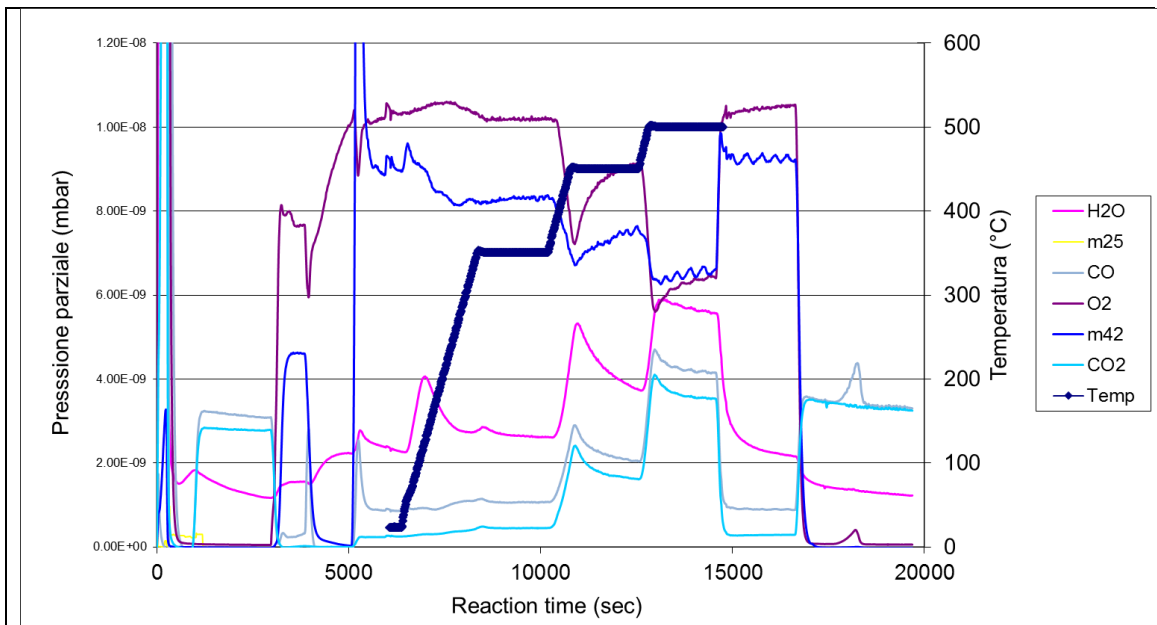
HV-SAP



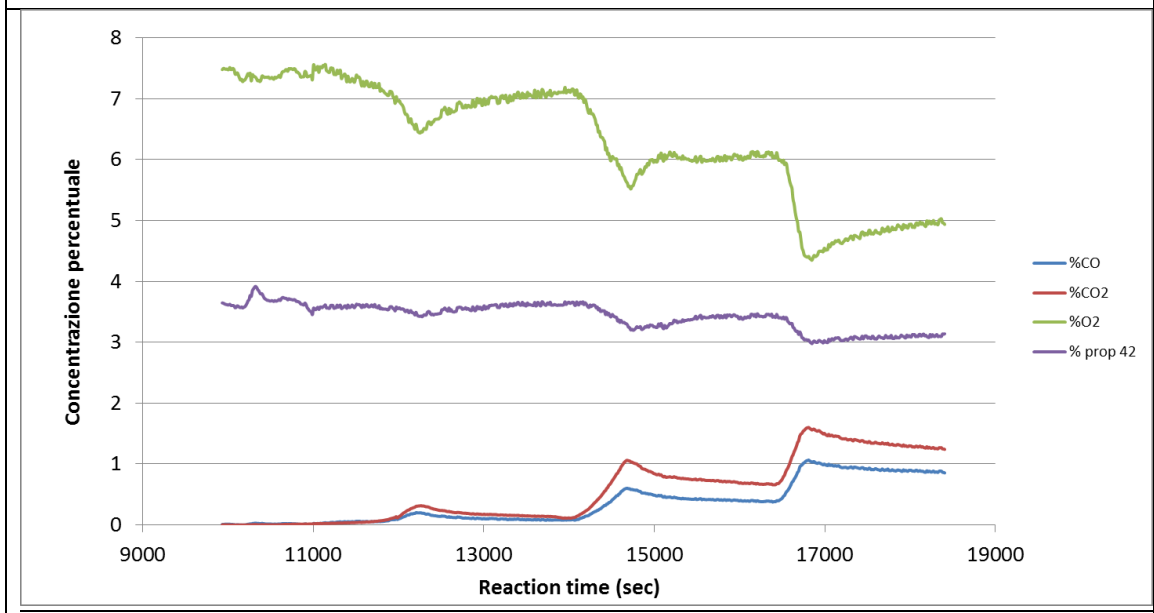
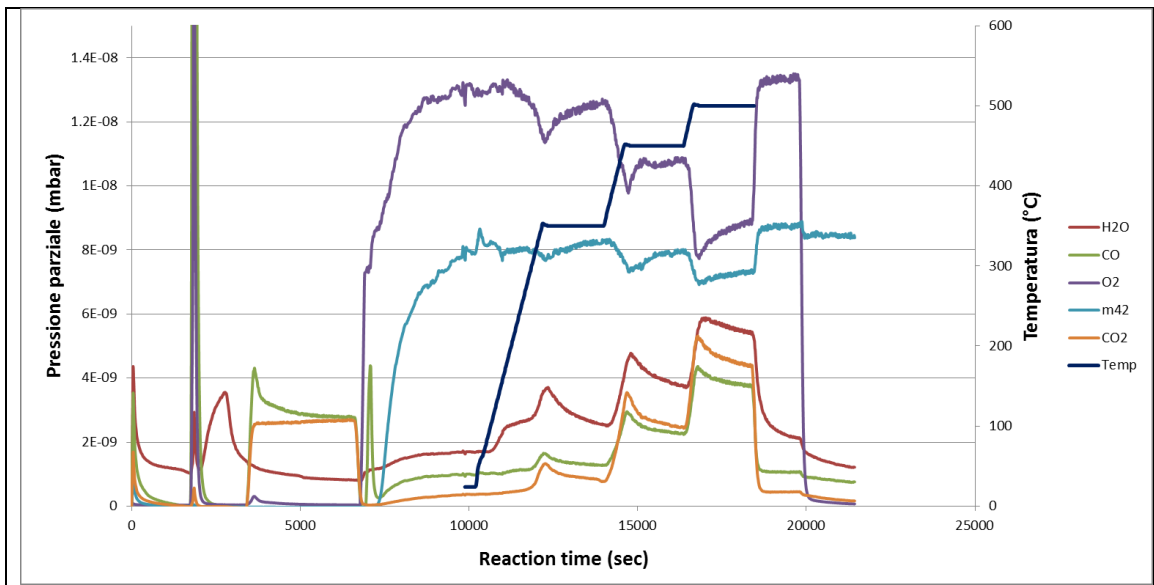
Na-Sap



SAPH01



V-SAP



SAPH001

