

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

---

**FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE**

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale**

Classe LM-71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sintesi di catalizzatori supportati Pd/Cu e studio della loro reattività per l'idrodeclorurazione di molecole clorofluorate**

**Tesi di laurea sperimentale**

Presentata da:

**Luca Fabbrini**

Relatore:

**Dott.ssa Stefania Albonetti**

Correlatori:

**Prof. Giuseppe Fornasari**

**Dott. Manuel Gregori**

**Dott. Stefano Millefanti**

**Sessione III**

---

**Anno Accademico 2010-2011**

## **Parole Chiave**

Protocollo di Montreal

Idrodeclorurazione

Sintesi di nanoparticelle

Catalizzatori Pd/Cu supportati

Fluorocarburi insaturi

Hyflon<sup>®</sup> ION



## **Abbreviazioni usate nel testo**

CFC:	Clorofluorocaburi
HCFC	Idroclorofluorocarburi
HFC	Idrofluorocarburo
AM	1,2-dicloro1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano
MVE	1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene
PVP	Polivinilpirrolidone
IWI	Incipient Wetness Impregnation



# SOMMARIO

<b>SCOPO DEL LAVORO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1 .....</b>	<b>3</b>
REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE.....	3
1.1 PROTOCOLLO DI MONTREAL .....	3
1.2 CLOROFLUOROCARBURI (CFC) .....	4
1.2.1 Sintesi di clorofluorocarburi (CFC).....	5
1.2.2 Tecnologie di trattamento dei CFC .....	6
1.3 IDRODECLORURAZIONE PER CONVERSIONE DEI CFC .....	8
1.3.1 Idrodechlorurazione per ottenere prodotti insaturi.....	10
1.3.2 Caratteristiche della reazione .....	11
1.4 PERFLUOROCARBURI E PERFLUOROPOLIMERI .....	14
1.4.1 Sintesi del perfluorovinilene .....	15
1.4.2 Sintesi del Teflon PFA.....	16
1.4.3 Proprietà del Teflon PFA .....	17
1.5 MEMBRANA HYFLON.....	18
<b>CAPITOLO 2 .....</b>	<b>21</b>
NANOPARTICELLE METALLICHE .....	21
2.1 INTRODUZIONE.....	21
2.2 SINTESI DI PARTICELLE MONOMETALLICHE.....	22
2.2.1 Sintesi sol-gel .....	22
2.2.2 Microemulsioni .....	23
2.2.3 Sintesi idrotermale e solvotermale .....	24
2.2.4 Sintesi in fase vapore .....	25
2.2.5 Sintesi in polioli .....	25
2.2.6 Sintesi in acqua .....	26
2.3 SINTESI DI PARTICELLE BIMETALLICHE .....	30
2.3.1 Riduzione simultanea o co-riduzione .....	31
2.3.2 Decomposizione termica.....	31
2.3.3 Crescita in presenza di un seme.....	32
2.3.4 Reazione galvanica di sostituzione .....	33
2.3.5 Riduzione indotta da un metallo nobile .....	34
2.4 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI SISTEMI PD-CU .....	35

<b>CAPITOLO 3.....</b>	<b>41</b>
PARTE SPERIMENTALE .....	41
3.1 INTRODUZIONE .....	41
3.2 MATERIE PRIME UTILIZZATE .....	42
3.3 SINTESI DELLE NANOPARTICELLE.....	43
3.4 CARATTERIZZAZIONE DELLE SOSPENSIONI DI NANOPARTICELLE METALLICHE .....	46
3.4.1 X-Ray Fluorescence (XRF).....	47
3.4.2 X-Ray Diffraction (XRD).....	49
3.4.3 Dynamic light scattering (DLS).....	51
3.4.4 Transmission electroscopy microscopy (TEM).....	54
3.5 PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI SUPPORTATI .....	55
3.6 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI.....	56
3.6.1 Area superficiale .....	57
3.6.2 X-Ray Diffraction (XRD).....	58
3.6.3 Riduzione in programmata di temperatura.....	58
3.7 TEST CATALITICI.....	59
3.7.1 Analisi della miscela di reazione .....	60
<b>CAPITOLO 4.....</b>	<b>63</b>
RISULTATI E DISCUSSIONI.....	63
4.1 INTRODUZIONE .....	63
4.2 STUDI PRELIMINARI .....	64
4.3 STUDIO DELLA SINTESI DELLE NANOPARTICELLE .....	66
4.3.1 Analisi X Ray Fluorescence (XRF) .....	67
4.3.2 Analisi mediante Dynamic Light Scattering (DLS).....	68
4.3.3 Analisi mediante diffrattoetria a raggi X (XRD).....	70
4.3.4 Analisi mediante microscopia in trasmissione (TEM) .....	72
4.4 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI CATALIZZATORI SUPPORTATI .....	75
4.4.1 Sistemi Pd e Pd/Cu supportati su TiO <sub>2</sub> .....	77
4.4.2 Sistemi Pd e Pd/Cu supportati su SiO <sub>2</sub> .....	82
4.5 PROVE CATALITICHE .....	86
4.5.1 Attività catalitiche dei sistemi Pd e Pd/Cu supportati su TiO <sub>2</sub> .....	87
4.5.2 Attività catalitiche dei sistemi Pd e Pd/Cu supportati su SiO <sub>2</sub> .....	91
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>99</b>

## SCOPO DEL LAVORO

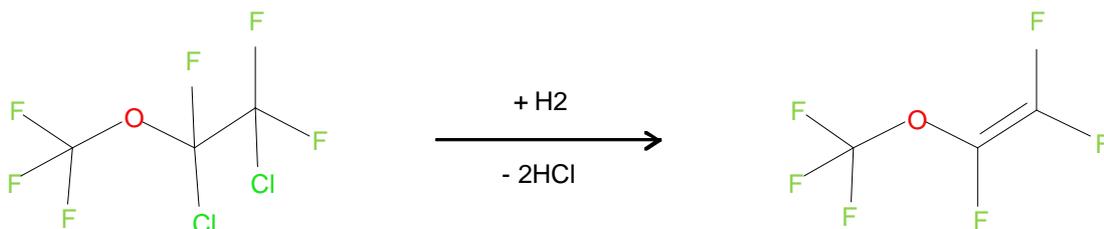
Lo sviluppo industriale ed economico mondiale, accompagnato da nuove tecnologie, da nuove filosofie produttive e da nuovi settori di ricerca applicata, nel corso degli ultimi decenni si è trovato ad affrontare con sempre maggior impellenza il problema della sostenibilità produttiva ed ambientale.

Il Protocollo di Montreal, che succede alla Convenzione di Vienna per la protezione dello strato di ozono, prende forma all'indomani di un grande sviluppo applicativo per i carburi contenenti cloro, fluoro e bromo denominati Freon e meglio conosciuti con i nomi di CFC e Halon. Questi accordi ne regolamentano lo smaltimento ed il divieto di utilizzo e produzione per gli effetti dannosi dimostrati sullo strato di ozono atmosferico.

La produzione mondiale di CFC raggiunse nel 1986, con gravissimo impatto ambientale, le 1,2 milioni di tonnellate rappresentando di fatto un forte impulso nella ricerca chimica per procedere alla distruzione, alla sostituzione ed alla trasformazione di clorofluorocarburi non che alla riconversione degli impianti e delle tecnologie dedicate alla produzione e all'utilizzo di questi composti chimici.

Nel corso dei decenni ha preso sempre maggior importanza la reazione di idrodeclorurazione di clorofluorocarburi, in particolare rivolta alla produzione di idrocarburi fluorurati che sono risultati essere interessanti per la produzione di polimeri con specifiche caratteristiche di resistenza meccanica, termica e chimica.

In questo lavoro di tesi, svolto in collaborazione con SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY, sono stati studiati catalizzatori innovativi per la produzione di perfluorometilvinil etero secondo la reazione:



Il perfluorometilvinil etero formato risulta interessante per la produzione di polimeri utilizzati in membrane ionoselettive Hyflon ION® per fuel cells, membrane di separazione gas ed altre applicazioni tecnologiche.

Attualmente la reazione, condotta con l'utilizzo di quantità stechiometriche di Zn/DMF, presenta il notevole problema dello smaltimento di grandi quantità di zinco cloruro e di dimetilformammide (DMF) rappresentando di fatto un fattore estremamente dispendioso nel bilancio economico ed ambientale del processo industriale. La reazione condotta in catalisi eterogenea presenta il vantaggio di sviluppare come sottoprodotto acido cloridrico, facilmente separabile e riutilizzabile in impianti di clorurazione. D'altra parte l'acido cloridrico dà luogo a fenomeni di disattivazione e di degradazione dei catalizzatori.

Nell'ambito di questo lavoro di tesi abbiamo sviluppato metodi di sintesi a basso impatto ambientale per la produzione di innovativi sistemi catalitici, facenti parte della nascente classe dei catalizzatori a fase attiva nanoparticellare ricercandone la particolare attività, al fine di soddisfare criteri che rendano il processo catalitico in fase eterogenea, industrializzabile ed economicamente sostenibile.

Il lavoro di tesi, durante il periodo di tirocinio, ha permesso di sviluppare i seguenti punti:

- Ricerca bibliografica preliminare.
- Ottimizzazione della sintesi di nanoparticelle bimetalliche.
- Preparazione e caratterizzazione di catalizzatori nanostrutturati.
- Test catalitici per la reazione di idrodeclorurazione.

# CAPITOLO 1

## **Reazione di idrodechlorurazione**

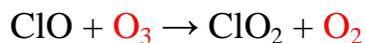
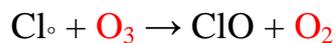
### **1.1 Protocollo di Montreal**

A seguito della modificazione delle condizioni climatiche causate dallo sviluppo industriale nel mondo, la comunità internazionale è stata spinta ad intervenire per arginare il fenomeno dell'inquinamento. Uno dei primi sforzi in questo senso si è concretizzato con "La convenzione per la protezione dello strato di ozono" firmata a Vienna nel 1985. Nel settembre del 1987, 47 paesi hanno approvato il "Protocollo di Montreal relativo a sostanze che distruggono l'ozono", in base al quale sono stati fissati dei limiti di consumo per i CFC come  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}$  ed Halon. Attualmente il protocollo di Montreal è stato ratificato da 191 paesi. Sono state introdotte ulteriori restrizioni nel corso degli anni rispetto ai parametri imposti nella prima stesura del protocollo e la comunità europea, con direttiva 88/540/CEE ha aderito alla convenzione di Vienna e al Protocollo di Montreal relativo alle sostanze che riducono lo strato di ozono, come anche alle successive ratifiche. Essendo disponibili tecnologie innovative, atte a sostituire i CFC, si è ritenuto opportuno prevedere misure di controllo più severe, vietando così non solo la produzione di CFC ma anche la loro immissione sul mercato ed il loro utilizzo. Gli accordi internazionali consentono deroghe ai limiti per quanto riguarda i cosiddetti "usi essenziali" e per i paesi in via di sviluppo per i quali la produzione di CFC è vietata dal 2010 e quella dei HCFC dal 2040. In Italia l'iter legislativo ha portato il parlamento ad approvare una legge (549/93) che anticipava la regolamentazione europea e quanto previsto dal Protocollo di Montreal. Oltre al decreto legge 56/96, al decreto ministeriale del 26 marzo 1990 ed alla legge 315/96, il parlamento ha approvato la legge 179/97, che ha sostanzialmente espresso l'automatico allineamento ai regolamenti europei. L'applicazione del protocollo con i suoi

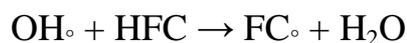
emendamenti ha avuto come risultato un sostanziale calo nella produzione e nell'emissione delle sostanze distruttive dell'ozono, e di recente anche una diminuzione della concentrazione di queste sostanze nella troposfera. Se in un futuro non troppo lontano si prevede una progressiva riduzione dell'effetto di questi composti sull'ozono stratosferico, non altrettanto potrebbe verificarsi a proposito dell'effetto serra.

## 1.2 Clorofluorocarburi (CFC)

I clorofluorocarburi sono composti contenenti esclusivamente cloro, fluoro e carbonio, comunemente identificati con l'acronimo CFC. Questi prodotti, dagli anni '30, hanno rivestito un ruolo fondamentale nell'ambito dei composti refrigeranti e nella produzione di fluoro plastiche. Fino al 1950 la produzione e l'emissione di CFC rimase bassa, ebbe un rapido incremento solo con la diffusione della refrigerazione e l'utilizzo come propellente negli aerosol spray, schiumanti ed espandenti. Questi composti però presentano una bassa stabilità chimica nella zona della stratosfera ( $10 \text{ km} < h < 50 \text{ km}$ ), dove vengono decomposti a seguito dell'esposizioni a radiazioni UV. La decomposizione dei CFC porta alla liberazione di cloro radicalico che reagisce con lo strato di ozono diminuendone la concentrazione.



Una prima alternativa all'utilizzo dei CFC è stata la produzione e l'impiego degli idroclorofluorocarburi (HCFC) sostituiti negli anni dagli idrofluorocarburi (HFC). In entrambe le classi di composti il cloro è stato sostituito completamente o parzialmente dall'idrogeno e ciò ha permesso di ridurre l'impatto ambientale nella troposfera, eliminando le reazioni indicate in precedenza; questi prodotti, comunque volatili, in stratosfera reagiscono secondo la seguente reazione.

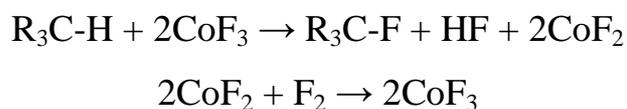


Successivamente il radicale ( $\text{FC}\cdot$ ) può reagire con  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$  o  $\text{H}_2\text{O}$  per dare alcanocarburi ( $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CHFO}$ ) arrestando la sua decomposizione. L'ulteriore degradazione di queste molecole avviene in soluzione all'interno dei banchi di nubi o negli oceani. Gli HFC hanno rappresentato nel breve termine i sostituti più adatti dei CFC per le loro proprietà commerciali e il minor impatto ambientale, ma nel tempo la produzione massiva e il conseguente utilizzo hanno reso necessaria una stretta regolamentazione.

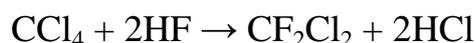
### 1.2.1 Sintesi di clorofluorocarburi (CFC)

I metodi utilizzati per la sintesi di composti clorofluorocarburi sono cinque:

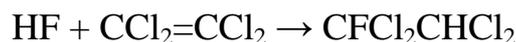
- 1) Sostituzione di idrogeno negli idrocarburi usando fluoro molecolare e fluoruri di metalli ad alta valenza e di non metalli;



- 2) Scambio alogeno-fluoro con HF o metalli fluorurati;



- 3) Addizione di fluoro proveniente da HF o da non metalli fluorurati a molecole organiche a basso peso molecolare.



- 4) Fluorurazione elettrochimica;
- 5) Pirolisi di composti fluorurati ad alto peso molecolare;

La produzione industriale di CFC può avvenire sia in catalisi omogenea che in catalisi eterogenea e solo alcuni dei metodi sopra elencati sono stati applicati commercialmente. Dal punto di vista industriale uno dei principali processi sviluppati commercialmente avviene in catalisi omogenea in fase liquida ad una temperatura compresa tra 80 e 120 °C con un catalizzatore di  $\text{SbCl}_5$ , la reazione avviene in un autoclave di acciaio ad una sovrappressione di 30 bar. In questa reazione le specie attive sono  $\text{SbCl}_4\text{F}$ ,  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  per mezzo delle quali si ha la fluorurazione di  $\text{CCl}_4$  e  $\text{CCl}_3\text{F}^1$ , ad ottenere una miscela costituita da una serie di composti di struttura  $\text{C}_2\text{Cl}_{6-n}\text{F}_n$  ( $n=1-5$ ), di fatto una delle più importanti caratteristiche del processo di fluorurazione per scambio di alogeni.

Lo sviluppo dei processi Montedison di clorofluorurazione di idrocarburi ( $\text{C}_1\text{-C}_2$ ) con cloro e HF ha permesso una semplificazione degli impianti e sono stati sviluppati processi *one step*. In questi sistemi veniva utilizzato un reattore a letto fluidizzato grazie al quale era possibile ottenere la produzione del  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  secondo la seguente reazione:



Questa reazione ha il notevole inconveniente di produrre ragguardevoli quantità di HCl che devono essere smaltite<sup>2</sup>.

### 1.2.2 Tecnologie di trattamento dei CFC

L'attuazione e la ratificazione internazionale del protocollo di Montreal e delle successive normative ha dato nuovo impulso alla ricerca chimica del campo dello smaltimento e della gestione di clorofluorocarburi (CFC), idroclorofluorocarburi (HCFC) ed idrofluorocarburi (HFC). Attualmente le tecnologie di trattamento prevedono la *conversione* o la *distruzione*. I trattamenti di conversione prevedono la trasformazione in composti a minor impatto ambientale e in alcuni casi in prodotti di interesse industriale. Tra i trattamenti di conversione il più studiato ed applicato è la reazione di idrodealogenazione che permette di trasformare molecole clorofluorate in fluorocarburi di interesse industriale. I trattamenti distruttivi prevedono la

trasformazione ad acidi alogenidrici (HX) e CO<sub>2</sub>, le tecnologie di trattamento distruttive comprendono:

- 1) irradiazione con raggi UV,  $\gamma$  ed ultrasuoni;
- 2) ossidazione con H<sub>2</sub>O in condizioni supercritiche;
- 3) distruzione termica (incenerimento e pirolisi);
- 4) distruzione catalitica.

Attualmente i trattamenti termici sviluppati industrialmente prevedono incenerimento dei CFC ad elevate temperature in presenza di ossigeno. Dal momento che questi composti sono inibitori di fiamma sono necessarie condizioni di reazione estremamente spinte. La degradazione termica porta alla formazione di CO<sub>2</sub> oltre che di acidi alogenidrici e alogeni allo stato fondamentale (X<sub>2</sub>) che causano fenomeni di corrosione.

Un'altra tecnologia utilizzata è basata sul trattamento di pirolisi dei composti alogenati in plasma termico a temperature estremamente elevate ( $10000\text{ K} < T < 30000\text{ K}$ ). Industrialmente, in questo processo viene generata una fiamma plasma costituita da ioni Ar<sup>+</sup> accelerati da un campo elettrico ad alta frequenza ed alimentato con una corrente di argon gassoso. Le molecole di CFC sono portate al plasma attraverso un gas ossidante costituito da O<sub>2</sub> o vapore acqueo. In particolare, l'utilizzo di H<sub>2</sub>O<sub>vap.</sub> minimizza la formazione di CF<sub>3</sub>Cl e CF<sub>4</sub>, composti caratterizzati da lunghissimi tempi di vita (6500 anni). Entrambe queste due tecnologie, incenerimento e distruzione termica con plasma, sono sconsigliati perché estremamente energivori, mentre gli altri trattamenti sono ancora in uno stadio di sviluppo preliminare<sup>3</sup>. L'introduzione di catalizzatori sia nei processi distruttivi che in quelli di conversione può ridurre in modo significativo la temperatura di reazione riducendo di conseguenza i consumi energetici. Dal momento che queste reazioni di trasformazione comportano la formazione di acidi alogenidrici e alogeni reattivi le fasi attive impiegate devono essere resistenti e in grado di mantenere la loro attività in presenza di questi agenti chimici aggressivi. Ad oggi, il processo di ossidazione catalitica dei CFC è quello più sviluppato, dove, catalizzatori come BPO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>-ZrO<sub>4</sub>

$W_2O_5$  e  $V_2O_5$  hanno mostrato una alta attività catalitica, risultando d'altra parte affetti da fenomeni di disattivazione.

### 1.3 Idrodeclorurazione per conversione dei CFC

La idrodeclorurazione è un processo focalizzato alla conversione dei CFC volto a trasformare le molecole alogenate in composti non pericolosi per l'ambiente e di interesse industriale. I prodotti ottenuti generalmente da questi processi di conversione sono generalmente idrofluorocarburi (HFC) o fluorocarburi insaturi. I primi sono composti che non provocano una riduzione dello strato di ozono non contenendo atomi di cloro (o bromo) e sono facilmente degradabili. Le olefine fluorurate sono impiegate come materie prime nella sintesi di polimeri fluorurati o funzionalizzate per ottenere materiali polimerici con caratteristiche uniche. Tra le tecnologie di conversione quella più studiata è la reazione di idrodealogenazione, che prevede la rimozione di atomi di cloro o bromo da CFCe Halon<sup>3</sup>. Durante questo processo i substrati alogenati reagiscono con donatori di idrogeno, generalmente  $H_2$  gassoso, formando una miscela di idrocarburi, composti organici alogenati e acidi alogenidrici. Gli atomi di cloro vengono estratti dalla molecola di carburo clorurato e sostituiti da atomi di idrogeno; gli atomi di alogeno sostituiti reagiscono poi con idrogeno dando  $HCl$ <sup>4</sup>. Gli atomi di fluoro non vengono coinvolti in questo meccanismo, se non in una percentuale trascurabile, a causa dell'energia del legame C-F superiore rispetto ai legami C-Cl (e C-Br), che possono quindi essere scissi in modo selettivo. I valori dell'energia di legame C-F nei CFC sono comprese tra 500 e 540 KJ/mol, i valori per i legami C-Cl nelle medesime molecole sono riportati in Tabella 1.1.

<b>Composto CFC</b>	<b>E di legame C-Cl (KJ/mol)</b>
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> Cl	325
CF <sub>3</sub> -CHFCl	323
CF <sub>3</sub> -CFCl <sub>2</sub>	294
CF <sub>3</sub> -CCl <sub>3</sub>	261
CCl <sub>4</sub>	302

**Tabella 1.1** Valori di energia di legame C-Cl stimati per alcuni CFC<sup>5</sup>.

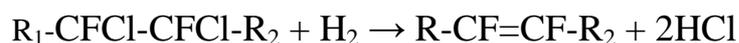
La reazione di idrodeclorurazione è generalmente condotta a temperature comprese tra 200 e 300 °C<sup>6</sup> e permette di ottenere miscele di composti in cui gli atomi di cloro sono stati sostituiti dall'idrogeno o in cui vengono semplicemente eliminati. L'utilizzo di catalizzatori permette di ottenere rese significative a temperature moderate, dando selettività alla reazione verso i prodotti di interesse, infatti le miscele di prodotti mono- e poli-idrogenati dipendono fortemente dalle proprietà della fase attiva. Dalle ricerche condotte fino ad oggi, emerge che i catalizzatori che permettono di ottenere i migliori valori di resa e selettività sono i metalli di transizione dell'VIII gruppo; il palladio in particolare è il metallo che viene usato più frequentemente in virtù della sua elevata selettività nella sostituzione di cloro con idrogeno. Inoltre questo metallo presenta una buona resistenza alla disattivazione da parte degli acidi alogenidrici derivanti dalla reazione<sup>7</sup>. Partendo da queste considerazioni, si è deciso di indagare ulteriormente riguardo all'attività catalitica del palladio associando a questo un secondo metallo, che ne modificasse l'affinità con il cloro. L'utilizzo del rame nel sistema catalitico ha permesso osservare una minor tendenza all'idrogenazione associata ad una maggiore capacità di declorurazione indicata dall'aumento la selettività rispetto ai prodotti declorurati insaturi. Oltre al palladio altri metalli di transizione, come Pt, Ni, Ru, Rh, hanno mostrato interessanti proprietà catalitiche in vari lavori pubblicati in letteratura. E' noto infatti che questi metalli favoriscano l'adsorbimento dell'idrogeno a seguito di una rottura omolitica del legame covalente, ma non è stato dimostrato l'esatto meccanismo con cui la fase attiva interagisce con i substrati alogenati durante la reazione<sup>8</sup>. In ogni caso è possibile rappresentare la reazione complessiva di idrodeclorurazione che avviene:



Il numero **n** di molecole di HCl che si formano è pari al numeri di atomi di cloro strappati alla molecola di CFC.

### 1.3.1 Idrodeclorurazione per ottenere prodotti insaturi

Come già accennato, la reazione di idrodeclorurazione è un importante processo di conversione dei CFC in materie prime di interesse commerciale come le olefine, tali composti presentano un maggiore interesse rispetto ai corrispondenti substrati fluorurati saturi in quanto possono essere polimerizzati per ottenere fluoro elastomeri, fluoroplastomeri e fluorocopolimeri. I prodotti insaturi si ottengono per estrazione di due atomo di cloro da due atomi di carbonio adiacenti e conseguente formazione del doppio legame carbonio-carbonio. Gli atomi di cloro provenienti dalla molecola di CFC reagiscono con l'idrogeno per dare HCl<sup>9</sup> e una quantità trascurabile di HF proveniente dalla formazione di piccole quantità di prodotti defluorurati. La reazione complessiva che permette di ottenere olefine fluorurate è la seguente.

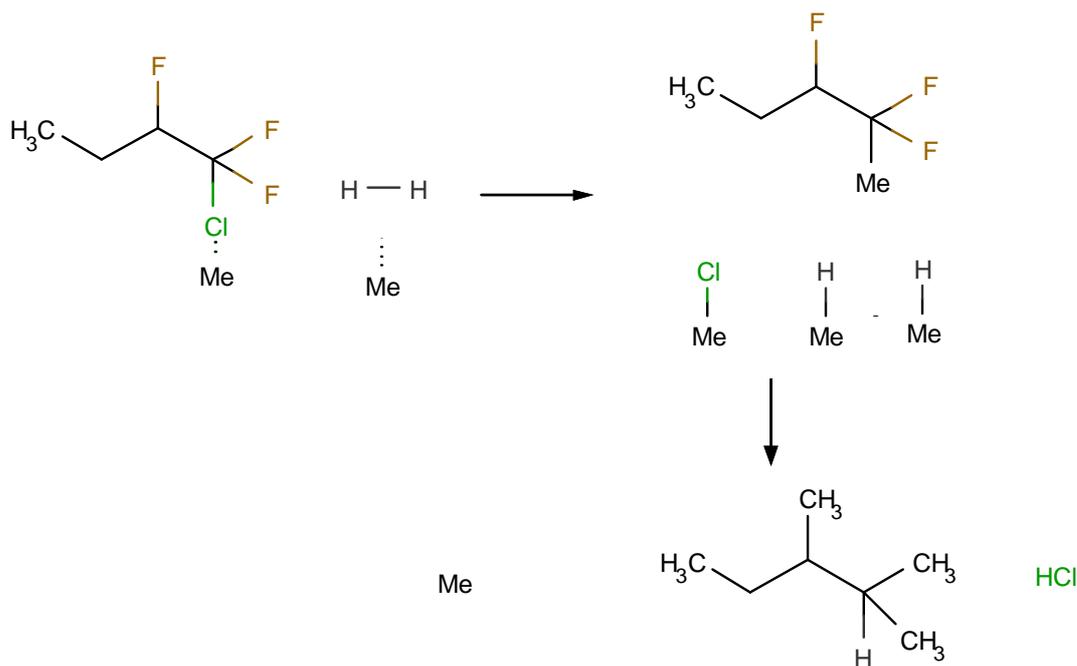


Quando si cerca di idrodeclorurare un CFC allo scopo di ottenere un prodotto insaturo, generalmente si ottiene una miscela contenente, oltre all'olefina desiderata, anche sottoprodotti derivanti dall'eliminazione e sostituzione di uno o più atomi di cloro con atomi di idrogeno. La selettività verso la formazione delle specie insature desiderate dipende dalle condizioni di reazione, dal rapporto H<sub>2</sub>/substrato organico alimentato e soprattutto dal catalizzatore che si utilizza. Il rapporto tra olefine e prodotti idrogenati, formati in reazione, è funzione dell'attività idrogenante del metallo utilizzato come catalizzatore e dell'affinità che questo ha con l'idrogeno. Il Pt, come noto dalla letteratura, ha una grande affinità per l'idrogeno gassoso e ciò lo rende molto attivo nell'idrodeclorurazione, principalmente alla formazione di prodotti completamente sostituiti, il che non lo rende un buon catalizzatore per la

produzione di prodotti insaturi. Anche il Rh mostra una alta attività idrogenante anche se inferiore rispetto al platino. D'altra parte il Ru dimostra una buona attività verso la formazione di olefine fluorurate oltre ad una buona selettività, ma risente fortemente di fenomeni di disattivazione causati dalla formazione di oligomeri e dimeri sulla superficie del catalizzatore<sup>10</sup>. Anche il Ni si è dimostrato un buon promotore per la reazione di idrodeclorurazione fornendo buoni valori di selettività, ma per ottenere attività paragonabili a quelle del Pd o del Pt si deve operare in condizioni più spinte, a temperature maggiori di 300 °C e a flussi di H<sub>2</sub> maggiori. Sono stati condotti test catalitici con catalizzatori bimetallici a base di Ni e Pd capaci di ottenere prodotti di reazioni insaturi monosostituiti (R-CF=CFH)<sup>11</sup>. In letteratura sono riportati anche studi relativi all'utilizzo di una classe di catalizzatori formati da Ni e P in forma di Ni<sub>2</sub>P, Ni<sub>3</sub>P e Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> che hanno fornito buoni risultati nei test catalitici per la reazione di idrodeclorurazione, tali composti risultano attivi già a 200 °C fornendo dei valori di conversione superiori al 65%, mentre a temperature intorno a 300 °C i valori di conversione salgono fino al 95%. Risultano essere estremamente attivi rispetto ai catalizzatori monometallici a causa della maggiore affinità all'idrogeno gassoso, riscontrata grazie ad analisi TPD dai catalizzatori usati<sup>12</sup>.

### 1.3.2 Caratteristiche della reazione

La reazione è generalmente condotta ad una temperatura compresa tra 200 e 300 °C e a pressione atmosferica in quanto i metalli utilizzati come catalizzatori sono attivi già in queste condizioni. Nonostante questa reazione non sia stata studiata approfonditamente, in letteratura sono riportate diverse ipotesi sul suo meccanismo. Secondo l'ipotesi più accreditata la reazione evolve attraverso un adsorbimento della molecola di CFC sulla superficie del catalizzatore per mezzo della rottura del legame C-Cl seguita dalla formazione dei legami M-C ed M-Cl. In questo modo si forma una specie intermedia legata chimicamente alla fase attiva, successivamente l'idrogeno chemisorbito in diversi siti del metallo reagisce con la specie intermedia attraverso una reazione di idrogenolisi dei legami M-C ed M-Cl, formando così un HFC ed HCl.

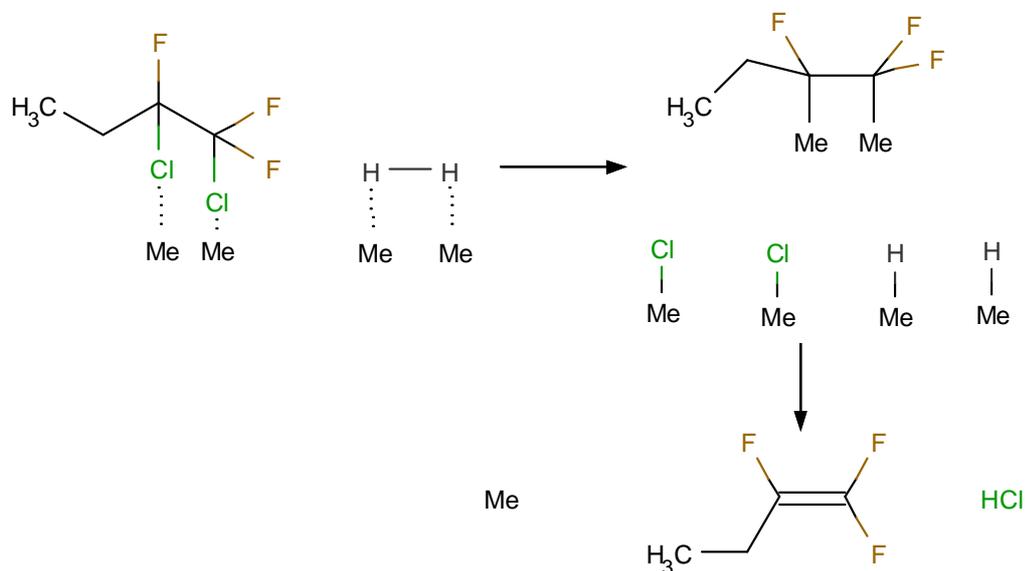


**Figura 1.1** Ipotesi di meccanismo di reazione di idrodeclorurazione di un CFC per ottenere HFC

Sulla base del meccanismo appena proposto, la reazione di idrodeclorurazione coinvolge uno stadio in cui la molecola di CFC viene declorurata e uno stadio in cui l'intermedio chemisorbito è idrogenato e desorbito. La possibilità di ottenere diversi sottoprodotti si ritiene che dipenda dal rapporto tra la velocità di dealogenazione e quella di idrogenolisi<sup>9</sup>. Infatti si ipotizza che una molecola di CFC policlorurata (senza cloruri adiacenti) inizialmente sia adsorbita sulla superficie della fase attiva perdendo un solo atomo di cloro formando un legame M-C. A questo punto è possibile che l'intermedio reagisca con  $H_{ads}$ , formando un HFC monosostituito oppure che lo stesso intermedio perda un secondo atomo di cloro formando un complesso carbenico. Se la velocità di declorazione è superiore a quella di idrogenolisi si ottengono molecole poli-idrogenate, al contrario si ottengono HFC monoidrogenati<sup>8</sup>.

Nella formazione di molecole fluorurate insature il meccanismo ipotizzato prevede che l'adsorbimento della molecola di CFC sulla superficie metallica avvenga attraverso due atomi di carbonio ed il successivo desorbimento della specie fluorurata non sia dovuto ad una reazione di idrogenolisi ma ad un riarrangiamento del substrato che porterebbe alla formazione dell'insaturazione. L'idrogeno adsorbito

in altri siti del metallo quindi, avrebbe unicamente la funzione di permettere l'eliminazione degli atomi di cloro con produzione di HCl<sup>8</sup>.



**Figura 1.2** Ipotesi di meccanismo di reazione di idrodeclorazione di un CFC per ottenere HFC insaturo.

Per clorofluorocarburi contenenti atomi di cloro adiacenti si ipotizza che la formazione di sottoprodotti derivi dal medesimo intermedio, mostrato in Figura 1.2, necessario per la formazione dell'insaturazione ( $R-CF^*-CF_2^*$ ). Questo può venire desorbito a causa di reazione di idrogenolisi che coinvolgono l' $H_{ads}$ , portando alla formazione di HFC disostituiti. Invece le specie monoidrogenate si ritiene derivino da un diverso intermedio legato chimicamente alla fase attiva con un solo atomo di carbonio, che viene poi desorbito come illustrato in precedenza<sup>8</sup>.

Secondo le teorie elaborate i prodotti di reazione completamente idrogenati vengono formati in seguito ad estrazioni consecutive di atomi di cloro legati ad un carbonio con la formazione di intermedi carbenici o carbinici che sono poi idrogenati, mentre viene esclusa la possibilità che un prodotto parzialmente idrogenato venga desorbito e adsorbito nuovamente<sup>4</sup>.

## 1.4 Perfluorocarburi e perfluoropolimeri

In seguito alla scoperta del politetrafluoroetilene (PTFE), si cercò di sviluppare una nuova classe di polimeri a basso peso molecolare contenenti fluoro e cloro. Il PTFE è ottenuto dalla polimerizzazione di  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  e presenta ottime proprietà chimiche, fisiche, elettriche e meccaniche. A causa del suo elevato grado di cristallinità si presenta come un materiale difficile da lavorare e manipolare, quindi negli anni sono state sviluppate resine polimeriche che presentassero le stesse proprietà del PTFE ma risultassero più facilmente impiegabili nei processi industriali. Inizialmente per ridurre il grado di cristallinità del PTFE furono studiati e sintetizzati copolimeri costituiti da tetrafluoroetilene e come comonomero clorotrifluoroetilene o esafluoropropilene. Il copolimero ottenuto da tetrafluoroetilene (TFE) e esafluoropropilene (HFP), rinominato Teflon FEP, è stato il primo perfluoro polimero ad essere prodotto, in quanto una volta fuso diminuiva la sua viscosità in modo tale che potesse essere lavorato industrialmente. Tale polimero era costituito da una catena principale fluorocarburea alifatica  $-(\text{CF})_x-$  sulla quale, distribuite in modo casuale, erano presenti delle ramificazioni  $-\text{CF}_3$  che ne modificavano la cristallinità. L'unità ripetente di questa resina è riportata in Figura 1.3.

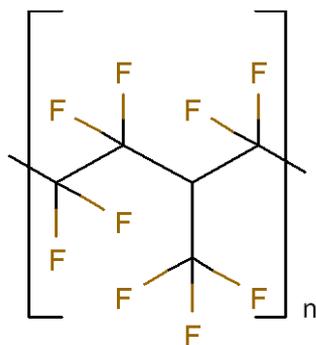


Figura 1.3 Unità ripetente del Teflon FEP.

Nonostante le buone caratteristiche di lavorabilità questo materiale non possedeva le stesse proprietà del PTFE, quindi si è sostituito il copolimero HFP con gruppi che potessero portare a ramificazioni più lunghe come i perfluorovinileteri ( $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ ) o più recentemente i perfluorometilvinileteri ( $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ ). La

copolimerizzazione tra tetrafluoroetilene e perfluorometilviniletere permette di ottenere un polimero con un cristallinità ridotta del 65-75% rispetto alla resina precedente. Questo prodotto industriale è stato rinominato Teflon PFA e commercializzato negli anni '60 da E. I. DuPont de Nemours & Co. La struttura delle catene polimeriche è la medesima del Teflon FEP, fatta eccezione per le strutture delle ramificazioni che sono disposte in maniera casuale sulla catena principale. L'unità ripetente di questa resina è riportata in Figura 1.4.

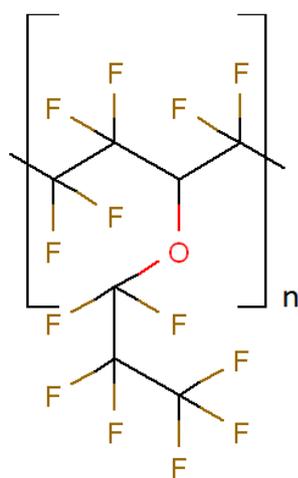


Figura 1.3 Unità ripetente del Teflon PFA.

Le principali caratteristiche di questa resina sono:

- 1) inerzia chimica;
- 2) resistenza termica;
- 3) flessibilità e resistenza meccanica;
- 4) resistenza alla rottura;
- 5) non infiammabilità;
- 6) buone proprietà dielettriche.

#### 1.4.1 Sintesi del perfluoroviniletere

Una via sintetica per ottenere il perfluoroviniletere prevede l'utilizzo come materia prima di esafluoropropilene (HFP) che viene ossidato ad epossido (HFPO) ed

inseguito fatto reagire con un peracilperfluorato (R-COF) per dare fluoroalcossiacetato:

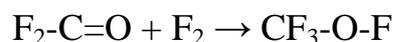


dove  $\text{R} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$

Il fluoroalcossiacetato è poi convertito a viniletere grazie ad un trattamento a 300 °C in ambiente basico:



Un altro processo industriale per la produzione di vinileteri (in questo caso perfluorati) utilizza come reagente base il fluorofosgene dal quale si ottiene metilipofluorito per fluorurazione catalitica:



La reazione avviene in presenza di fluoruro di cesio che opera da catalizzatore. Al metilipofluorito è addizionato 1,2-dicloro-1,2difluoroetilene per ottenere un perfluorometiletere che è in seguito declorurato a perfluorometilviniletere utilizzando zinco metallico:



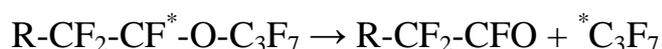
### 1.4.2 Sintesi del Teflon PFA

Come già accennato, per copolimerizzazione dei perfluorovinileteri con il tetrafluoroetilene è possibile ottenere la resina chiamata commercialmente Teflon PFA. La sintesi di questo prodotto può avvenire sia in acqua che in solventi organici.

*Copolimerizzazione in acqua.*

Industrialmente la reazione in fase acquosa è condotta attraverso una polimerizzazione in emulsione utilizzando come iniziatore il persolfato di ammonio

$((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  o permanganato di potassio ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ), entrambi solubili in acqua, e come agente emulsionante il sale ammonico dell'acido perfluorooctanoico ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{COO})\text{NH}_4$ ), in presenza di ossalato d'ammonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). La reazione è condotta ad pressione compresa tra 10 e 25 bar, mentre la temperatura non supera  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in modo da impedire l'insorgere di reazioni parassite. In reazione gli alchilvinileteri tendono a riarrangiarsi portando alla formazione di gruppi terminali acidi secondo la reazione seguente:



Questi gruppi terminali sono stabilizzati trattando le molecole di polimero con ammoniaca o ammine in modo da ottenere catene più stabili. In alternativa il trattamento con fluoro elementare genera gruppi  $-\text{CF}_3$ . In acqua la polimerizzazione risulta controllata dal trasferimento di massa e dalla bassa solubilità del TFE.

*Copolimerizzazione in solventi organici.*

I solventi organici generalmente utilizzati nella produzione del Teflon PFA sono clorofluoroalcani o fluoroalcani come per esempio  $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$ . La reazione è condotta ad una pressione moderata (2-10 bar) grazie all'elevata solubilità del TFE in questi solventi e a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  di temperatura per evitare le reazioni parassite<sup>4</sup>.

### 1.4.3 Proprietà del Teflon PFA

La cristallinità della resina vergine è compresa tra 65 e 75% ma se durante la produzione la temperatura viene abbassata repentinamente una volta formata la resina il valore cala al 48%.

Le *proprietà meccaniche* a  $20\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}$  del Teflon PFA del FEP sono simili; le differenze diventano significative incrementando la temperatura, mentre il Teflon FEP non può essere utilizzato a temperature superiori di  $200\text{ }^\circ\text{C}$  il Teflon PFA risulta performante fino  $260\text{ }^\circ\text{C}$ , inoltre test condotti in azoto liquido ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) mostrano che il PFA è adatto anche per applicazioni criogeniche.

Le *proprietà chimiche* della resina PFA sono eccellenti, infatti numerosi test hanno mostrato che questo materiale è adatto per applicazioni industriali essendo resistente all'attacco di acidi e basi inorganici, alogeni, soluzioni di sali metallici, acidi organici

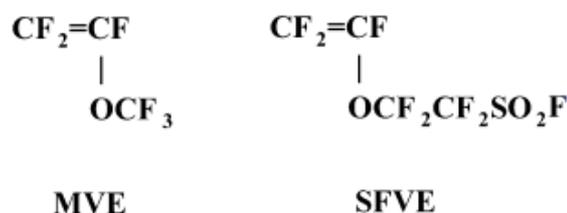
ed anidridi. Idrocarburi aromatici, alcoli, aldeidi chetoni, eteri ed esteri hanno invece leggeri effetti interagendo parzialmente con la struttura polimerica, mentre è nota la sua reattività nei confronti di metalli alcalini e fluoro elementare.

Le *proprietà termiche* lo rendono un polimero termicamente stabile, che fonde alla temperatura di 305 °C, mentre decompone a temperatura superiori a 425 °C. Il trattamento di invecchiamento del Teflon PFA avviene alla temperatura di 285 °C e permette di migliorare la resistenza meccanica del materiale a causa dell'incremento del peso molecolare medio delle molecole. In presenza di fiamma la resina brucia ma, essendo un estintore di fiamma, una volta allontanata il fenomeno si arresta.

L'*utilizzo* principale di questo copolimero è come isolante termico ed elettrico, più in generale è associato a materiali metallici nell'industria per garantirne tempi di vita maggiori riducendone l'usura, inoltre può essere anche lavorato per dare fibre utilizzate nell'abbigliamento tecnico. In ambito chimico è utilizzato per la produzione di tubazioni.

## 1.5 Membrana Hyflon

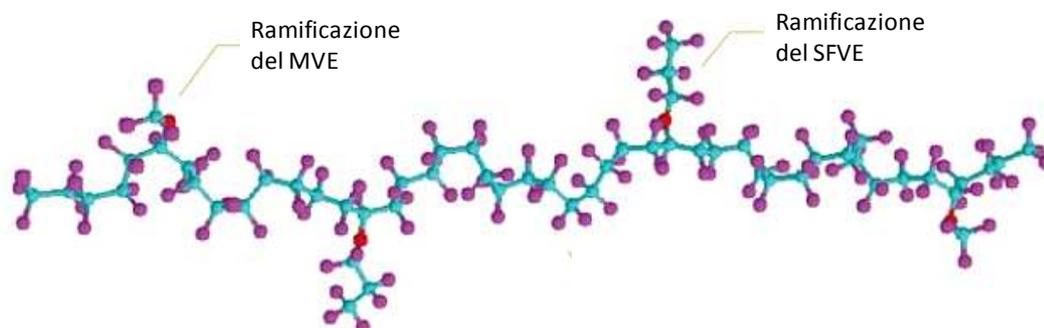
Oltre al Teflon PFA, negli anni sono stati scoperti e studiati classi di polimeri industrialmente interessanti sintetizzati dalla polimerizzazione di perfluorovinileteri e tetrafluoroetilene, uno di questi è commercialmente chiamato Hyflon. L'Hyflon è un copolimero costituito da tetrafluoroetilene (TFE) e perfluorosolfonilfluoroviniletere (SFVE) ed in minor quantità anche da perfluorometilviniletere (MVE) la cui struttura è riportata in Figura 1.4.



**Figura 1.4** I monomeri utilizzati con il TFE nella produzione di Hyflon.

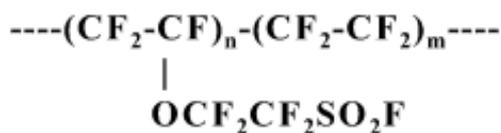
Il copolimero è utilizzato principalmente per la produzione di membrane ionoselettive impiegate nelle celle a combustibile, ma anche nella microfiltrazione,

ultrafiltrazione, pervaporazione e nell'osmosi inversa. In Figura 1.5 è riportata una parte di catena polimerica in cui sono stati evidenziati i comonomeri MVE e SFVE.

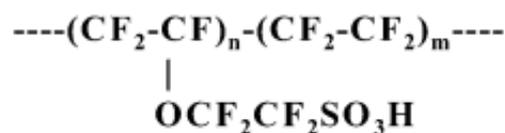


**Figura 1.5** Catena polimerica costitutiva del polimero Hyflon.

Molte delle informazioni relative alla produzione industriale di questo prodotto sono proprietà intellettuale coperta da brevetto, ma in letteratura è riportato che questo copolimero viene sintetizzato per via radicalica ottenendo un polimero caratterizzato dalla presenza di catene laterali aventi gruppi terminali  $-\text{SO}_2\text{F}$  (Figura 1.6a). Il polimero viene trattato a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in soluzione alcalina e successivamente con una soluzione fortemente acida in modo da permettere la formazione di gruppi  $-\text{SO}_3\text{H}$  nelle catene laterali (Figura 1.6b). Il cambiamento chimico nel gruppo terminale delle catene laterali cambia radicalmente la proprietà del materiale rendendolo un polimero ionico e ionipermeabile<sup>13</sup>



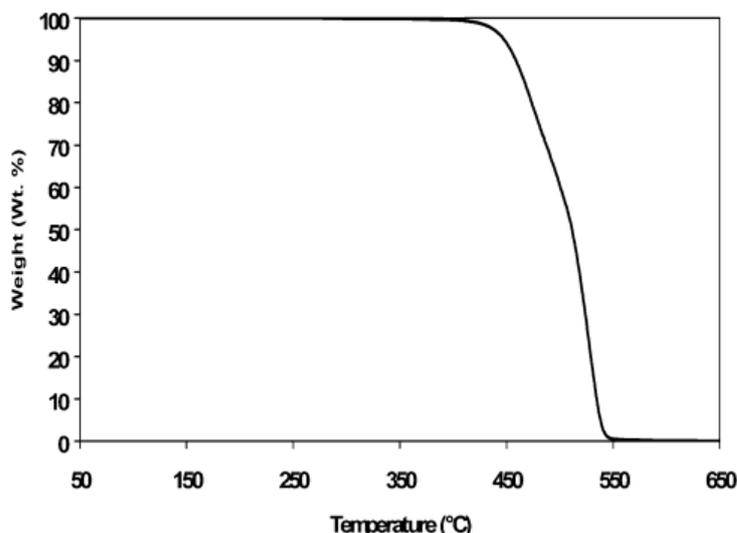
**Figura 1.6a** Catena laterale del polimero Hyflon prima dei trattamenti acido-base.



**Figura 1.6b** Catena laterale del polimero Hyflon dopo i trattamenti acido-base.

Il rapporto TFE/SFVE incide su diverse caratteristiche del polimero finale, per esempio quantità di SFVE superiori al 20% permettono di ottenere un prodotto completamente amorfo mentre sotto tale percentuale si ha un incremento di cristallinità, inoltre un decremento dal 30 al 10% mol. di SFVE comporta un

aumento della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g = 140\text{ °C}$ ) rispettivamente da 5 a 50 °C. Come la maggioranza dei polimeri fluorurati anche questo gode di una buona stabilità termica. In Figura 1.7 sono riportate analisi termogravimetriche fino a 420 °C.



**Figura 1.7** Analisi termogravimetriche (TGA) per un campione di polimero Hyflon.

---

<sup>1</sup> E. Santacesaria, M. Di Serio, G. Basile, S. Carra, J. *Fluor. Chem.*, **1975**, 5, 141.

<sup>2</sup> M. Vecchio “*Hydrocarbon Process*” **1970**, 49.

<sup>3</sup> H. Yu, E. M. Kennedy, A. A. Adesina, B. Z. DLugogorski, *Cat. Surf. From Asia*, **2006**, 10, 40.

<sup>4</sup> T. Mori, J. Kubo, Y. Morikawa, *App. Cat. A: General*, **2004**, 69, 271.

<sup>5</sup> C. D. Thomson, R. M. Rioux, N. Chen, F. H. Ribeiro, *J. Phys. Chem.*, **2000**, 3076.

<sup>6</sup> E. Shin, A. Spiller, G. Tavalaris, M. Keane, *Phys. Chem.*, **1999**, 3173.

<sup>7</sup> A. Weirsmas, A. T. Cate, E. J. A. X. Van de Sandt, M. Makkee, *Amer. Chem. Soc.*, **2007**, 7.

<sup>8</sup> T. Mori, T. Yasuoka, Y. Morikawa, *Cat. Today*, **2004**, 111, 88.

<sup>9</sup> C. Baird, *Chimica Ambientale*, **1997**, cap.2.

<sup>10</sup> G. Guerzoni “*Idrodeclorurazione catalitica in fase gas di molecole fluorurate*” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale AA. **2007-2008**, Università degli studi di Bologna.

<sup>11</sup> A. Srebowata, W. Juszczak, Z. Kaszukur, K. Karpinski, *Cat. Today*, **2007**, 124, 28.

<sup>12</sup> X. Liu, J. Chen, J. Zhang, *Cat. Communication*, **2008**, 1905.

<sup>13</sup> M. R. Tant, K. P. Darst, K. D. Lee, C. W. Martin, *Am. Chem. Soc* **1989**, 395, 370-400.

## CAPITOLO 2

### **Nanoparticelle metalliche**

#### **2.1 Introduzione**

Le particelle metalliche di dimensioni nanometriche hanno acquisito notevole importanza nell'innovazione tecnologica di aree tradizionali come materiali ceramici, catalizzatori e componenti di elettronica.

Le proprietà ottiche, conduttive, magnetiche e catalitiche delle nanoparticelle metalliche hanno suscitato l'interesse del mondo scientifico ed industriale promuovendo lo sviluppo di numerose applicazioni di questi materiali nel settore catalitico, elettronico, ceramico, nell'imaging biomedicale, nella sensoristica e nei supporti magnetici.

Lo sviluppo del metodo e l'ottimizzazione delle giuste condizioni di sintesi delle nanoparticelle, riconosciuti come elementi fondamentali, permettono di conferire importanti proprietà quali forma e dimensioni al materiale finale. Riveste una fondamentale importanza modulare il procedimento sintetico per ottenere delle nanoparticelle con le caratteristiche desiderate controllando i seguenti parametri:

- 1) dimensioni delle particelle;
- 2) forma;
- 3) distribuzione delle dimensioni;
- 4) composizione;
- 5) grado di agglomerazione (nel caso siano sistemi colloidali).

Negli ultimi anni si è cercato di sviluppare un procedimento sintetico a basso impatto ambientale, utilizzando reagenti e solventi economici e non tossici insieme a composti di natura rinnovabile, secondo i principi della chimica verde. Risulta di

particolare interesse, a questo proposito, il procedimento sintetico in fase acquosa, caratterizzato dall'utilizzo di glucosio come agente riducente<sup>1-2-3</sup>.

Nello specifico campo delle dechlorurazione, i principali metalli investigati come rutenio, palladio, platino e nichel sono stati oggetto di numerose ricerche in quanto risultano molto attivi nei confronti della reazione di idrodechlorurazione di CFC. L'utilizzo di nanoparticelle metalliche, in questo tipo di reazione, consente di mettere in relazione l'attività catalitica con la struttura, la composizione e le dimensioni delle particelle utilizzate; inoltre la possibilità di caratterizzare le nanoparticelle prima dell'impregnazione su un supporto permette di osservare eventuali modificazione della fase attiva durante ogni fase precedente e successiva alla reazione.

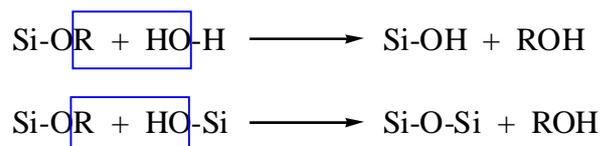
## 2.2 Sintesi di particelle monometalliche

Le principali vie di sintesi dei nanomateriali attualmente studiate sono:

- metodo sol-gel;
- microemulsione;
- sintesi idrotermale e solvotermale;
- sintesi in fase vapore;
- sintesi in polioli;
- sintesi in acqua;

### 2.2.1 Sintesi sol-gel

Il processo sol-gel è una tecnica wet-chemical, noto anche come deposizione chimica da soluzione, usata di recente nei campi della scienza dei materiali e nell'ingegneria. Tali metodi vengono utilizzati principalmente per la fabbricazione di materiali partendo da una soluzione (sol) che agisce come precursore per una rete integrata (gel) di particelle discrete o polimeri reticolati. I precursori tipici sono gli alcossidi metallici e cloruri, che subiscono idrolisi e reazioni di policondensazione per formare un reticolato o una sospensione colloidale (nanoparticelle). Quindi, il sol evolve verso la formazione di un sistema bifasico simil-gel contenente una fase liquida ed una fase solida.



**Figura 2.1** Processo sol-gel

La rimozione del liquido residuo può essere eseguita per filtrazione ed essiccazione, ed è accompagnato normalmente da fenomeni di contrazione volumetrica e densificazione. Mediante tecnologia sol-gel è possibile produrre a temperature relativamente basse un'ampia varietà di materiali, inoltre è poco costoso e facilmente applicabile. Le nanoparticelle ottenute con questo metodo vengono impiegate nella produzione di materiali avanzati come catalizzatori o rivestimenti (coatings); il metodo sol-gel è risultato particolarmente adeguato alla produzione di ossidi e nanopolveri con composizione mista.

### 2.2.2 Microemulsioni

Una microemulsione è una dispersione termodinamicamente stabile di acqua in olio (o di olio in acqua) sotto forma di gocce nanodimensionate, stabilizzate da un opportuno tensioattivo. L'uso delle microemulsioni nella produzione di nanoparticelle consiste nell'impiego delle micelle come nanoreattori, in quanto permettono di controllare la crescita delle particelle. Gli agenti di capping elettrondonatori o accettori, come tioli, ammine, piridine, ferro ceni, permettono di conferire alle nanoparticelle proprietà specifiche, inoltre i tensioattivi sono utilizzati allo scopo di stabilizzare le nanoparticelle e limitandone l'accrescimento. I parametri che influenzano la dimensione e le caratteristiche finali dei cluster sono:

- la concentrazione dei reagenti;
- la temperatura;
- l'agitazione;
- la natura del tensioattivo;
- il rapporto acqua tensioattivo;
- la natura degli agenti cappanti.

Recentemente, la sintesi di nanoparticelle in microemulsione è stata effettuata in presenza di un campo elettromagnetico, l'irradiazione a microonde causa un riscaldamento locale delle nanogocce di acqua con la creazione di forti gradienti termici, portando un aumento della velocità di nucleazione, ma anche alla formazione di nanoparticelle più stabili.

La presenza dell'acqua nel core delle micelle è responsabile della continua crescita delle nanoparticelle, per cui dopo la sintesi queste devono essere separate dal solvente e ridisperse in un solvente apolare.

### **2.2.3 Sintesi idrotermale e solvotermale**

La sintesi idrotermale è un trattamento di soluzioni acquose di sali metallici o metallorganici a temperature elevate, comprese tra i 100 e i 400°C e generalmente condotta in autoclave in sovrappressione<sup>4</sup>. Questi metodi sono usati nella preparazione di solidi inorganici, specialmente zeoliti<sup>5</sup> in modo da ottenere cavità dimensionalmente regolari che consentono l'incorporazione di particelle metalliche. Il meccanismo di formazione proposto per questi materiali prevede tre stadi; in un primo stadio, i polianioni silicati agiscono come leganti multidentati per i gruppi cationici del surfattante, portando ad una interazione forte all'interfaccia surfattante/silice. Successivamente avviene la polimerizzazione del silicato e nell'ultimo stadio, la progressiva condensazione del silicato idrato conduce alla formazione di un materiale composito a simmetria esagonale o cubica.

In condizioni idrotermali l'acqua può essere considerata come un solvente ancora più efficace, capace di dissolvere anche entità non polari, inoltre variando le caratteristiche delle soluzioni iniziali e le condizioni di processo è possibile controllare la forma e la dimensione delle nanoparticelle e le fasi cristalline che si desiderano sintetizzare.

Una variante di questa tipologia di sintesi è costituita dalla sintesi solvotermale in cui vengono utilizzati vari tipi di solventi organici.

### 2.2.4 Sintesi in fase vapore

Per la sintesi in fase vapore è possibile riconoscere un metodo fisico ed uno chimico, entrambi permettono di ottenere prodotti di dimensioni e caratteristiche controllate. Uno dei metodi fisici è chiamato PVD (*physical vapour deposition*) e permettono di ottenere materiali solidi (metalli, ossidi e ceramici). Il metodo PVD consiste nella condensazione allo stato solido di un vapore: un metallo viene vaporizzato per riscaldamento e raffreddato rapidamente in atmosfera controllata, lasciandolo depositare su di un substrato. Le caratteristiche del materiale sono direttamente influenzate dall'ambiente di reazione, dalla sorgente del riscaldamento e dal substrato. La fase di riscaldamento prevede l'utilizzo di una sorgente di calore elettrica, termica, fotochimica o al plasma, la fase di raffreddamento avviene flussando il metallo vaporizzato in una camera contenente un gas inerte od un reagente. Uno dei metodi chimici utilizzati è la deposizione chimica da vapore (*chemical vapour deposition, CVD*), nella quale si ha una fase di riscaldamento volta alla vaporizzazione del metallo, come accade nel metodo PVD, ma nella fase di condensazione i vapori metallici vengono fatti entrare in contatto con un reagente in fase gas o con un substrato su cui avviene la reazione. Entrambi questi metodi permettono di ottenere prodotti ad elevata purezza ma con lo svantaggio di costi di esercizio molto alti.

### 2.2.5 Sintesi in polioli

Questo metodo prevede la preparazione di una miscela degli ioni metallici in un poliolo che ha la doppia funzione di chelante e di stabilizzante nei confronti delle particelle in formazione. Alla miscela viene aggiunto un agente riducente in soluzione acquosa che dà inizio alla reazione di idrolisi, la sospensione ottenuta viene poi centrifugata e lavata per isolare la fase solida.

La sintesi in polioli prevede una rapida nucleazione, che si ottiene dall'aggiunta dell'agente riducente nell'ambiente di reazione, ad alta temperatura ed agitato, contenente un solvente con alta capacità di coordinazione, seguita da un lento accrescimento dei nuclei formati

La sintesi in glicoli può essere schematizzata in tre fasi principali:

1. solubilizzazione dei Sali metallici precursori nel glicole e successivo riscaldamento fino ad una temperatura prefissata, mantenendo sotto agitazione. Nel caso di nucleazione eterogenea vengono aggiunti dei nuclei di metalli nobili;
2. aggiunta di una quantità nota di acqua in funzione del grado di idrolisi desiderato e della tipologia delle particelle che si otterranno (metallo, ossido o idrossido);
3. Modulazione del tempo di reazione e della temperatura per modificare le caratteristiche finali delle nanoparticelle. In questa fase il sistema deve essere mantenuto sotto agitazione.

I solventi comunemente utilizzati sono polialcoli alto bollenti con proprietà disperdenti in grado di dissolvere sali inorganici e con capacità riducenti (es. dietilenglicole, DEG, o etilenglicole, EG<sup>6</sup>)

La versatilità di questo tipo di sintesi è data dalla possibilità di modificare diversi fattori:

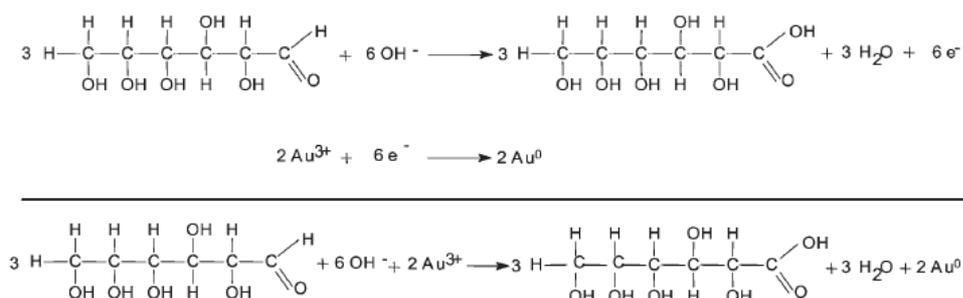
- tipologia del glicole;
- temperatura di reazione;
- grado di idrolisi;
- natura del precursore;
- tipo di additivo stabilizzante;
- pH del mezzo;
- tempo di reazione.

### **2.2.6 Sintesi in acqua**

La sintesi di nanoparticelle in acqua prevede la riduzione di ioni metallici in soluzione ad opera di un agente riducente idrosolubile e la segregazione delle particelle di metallo allo stato fondamentale da parte di un agente stabilizzante organico che impedisce l'aggregazione delle nanoparticelle, una volta formate. Gli

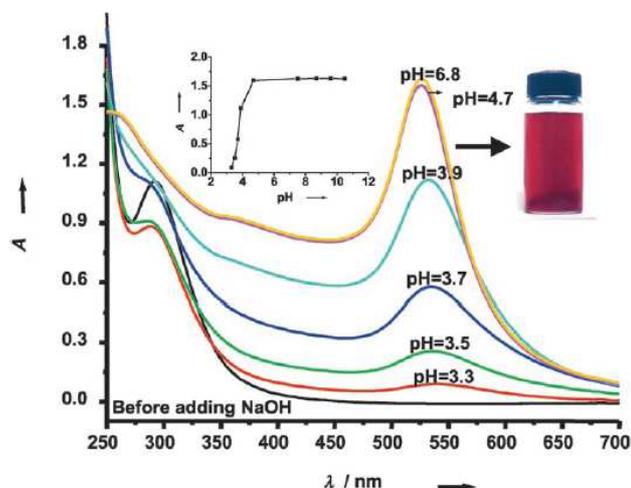
agenti riducenti comunemente utilizzati sono composti altamente instabili che danno reazioni fortemente esotermiche ( $\text{LiAlH}_4$  e  $\text{NaBH}_4$ <sup>5-7</sup>), mentre gli agenti stabilizzanti, in grado di prevenire l'aggregazione delle nanoparticelle, operano per repulsione sterica o elettrostatica. In alcuni casi l'agente protettivo, presente in eccesso nell'ambiente di reazione, può essere utilizzato anche da agente riducente.

In alternativa all'utilizzo di specie simili agli idruri sono state studiate metodologie più "green" per la sintesi di nanoparticelle in soluzioni acquose, l'utilizzo di  $\beta$ -D-glucosio in ambiente basico per NaOH permette di formare un riducente sufficientemente efficace<sup>1-2-3</sup>. In Figura 2.2 è riportata la reazione di formazione di particelle di oro metallico formate per riduzione con il sistema  $\beta$ -D-glucosio/NaOH. Nella reazione lo zucchero è rappresentato in forma aperta, anche se in soluzione acquosa lo si trova in forma ciclica.



**Figura 2.2** Reazione redox per la sintesi di nanoparticelle di oro<sup>5</sup>.

Dal grafico in Figura 2.3 è possibile vedere come il contenuto di soda, e quindi il pH sia determinante per la sintesi delle nanoparticelle. A valori di pH crescenti si nota un decremento dell'intensità del picco a 290 nm, relativo alla specie  $\text{HAuCl}_4$ , che scompare nelle analisi eseguite a partire da pH = 5. Per gli stessi valori di pH, il segnale della banda plasmonica delle nanoparticelle di oro aumenta di intensità, inoltre lo spostamento della banda verso lunghezze d'onda più basse (blue-shift) evidenzia una diminuzione nelle dimensioni delle nanoparticelle. Ciò indica che l'aggiunta di NaOH incrementa il potere riducente del  $\beta$ -D-glucosio permettendo di ottenere nanoparticelle più piccole.

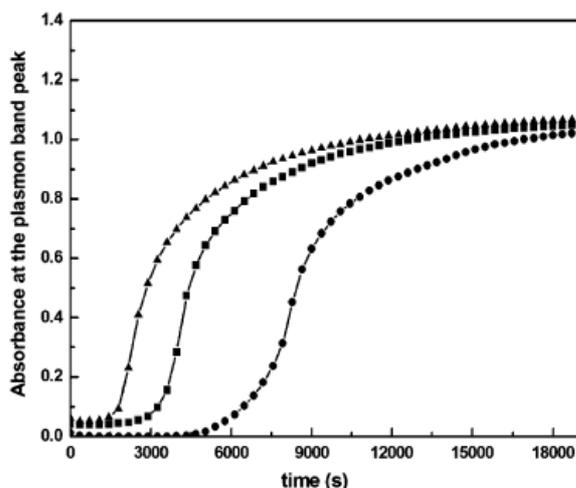


**Figura 2.3** Spettro di assorbimento UV-Vis delle nanoparticelle di oro in una soluzione acquosa 0,03M di  $\beta$ -D-glucosio a diversi valori di pH<sup>5</sup>.

### *Effetto di additivi*

Altri studi mostrano come il polivinilpirrolidone (PVP) possa essere utilizzato nella sintesi in acqua di nanoparticelle metalliche, sia come riducente che come stabilizzante<sup>8-9</sup>. Il polivinilpirrolidone è un polimero polivinilico solubile in acqua e in alcol, molto utilizzato nelle sintesi di nanoparticelle perché è in grado di conferire stabilità sterica alle sospensioni colloidali, inoltre è stato osservato come il PVP si comporti anche come agente riducente.

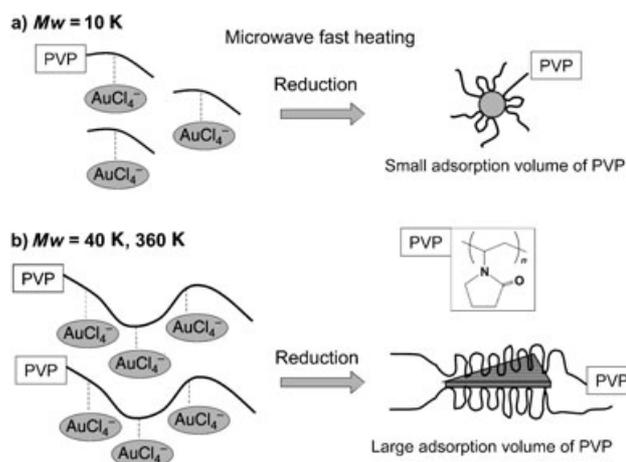
L'utilizzo del PVP come riducente è riportato in letteratura per diverse sintesi di nanosospensioni metalliche, nelle quali si può osservare un rapporto PVP/metallo molto elevati (da 20° a 6000). In Figura 2.4 si evidenzia come l'aumentare della concentrazione di PVP corrisponda ad una diminuzione delle dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate, a causa di un incremento della cinetica della reazione di riduzione dei precursori metallici.



**Figura 2.4** Variazione di intensità della banda plasmonica in funzione del tempo, per concentrazioni di PVP crescenti e concentrazione di precursore costante<sup>10</sup>.

In letteratura viene mostrato, inoltre, come l'aumento del rapporto PVP/precursore influenzi anche la forma delle nanoparticelle; in presenza di un elevato rapporto PVP/metallo si nota la formazione di particelle di oro sferiche monodisperse, mentre all'aumento del contenuto metallico rispetto al PVP sono state ottenute particelle più grandi.

Oltre al rapporto PVP/precursore viene evidenziata anche la dipendenza della forma delle nanoparticelle in funzione della lunghezza della catena di polivinilpirrolidone. Generalmente con catene corte si ottengono piccole particelle di forma sferiche, invece l'aumentando del peso molecolare del PVP corrisponde ad un aumento del diametro medio delle particelle che acquisiscono forme poligonali a causa della possibilità di crescere su piani cristallografici preferenziali, dando così origine a particelle dalla forma allungata o poligonale (Figura 2.5)



**Figura 2.5** Schema di formazione di nanoparticelle di oro in  $\text{H}_2\text{O}$  utilizzando PVP a diversa lunghezza di catena<sup>8</sup>.

## 2.3 Sintesi di particelle bimetalliche

Negli ultimi anni l'interesse nel campo della catalisi si focalizzato su materiali bimetallici nanostrutturati per le loro potenzialità nel campo scientifico ed industriale<sup>3</sup>. Dal punto di vista tecnologico, le nanoparticelle costituite da due differenti elementi metallici presentano effetti sinergici che permettono notevoli miglioramenti rispetto alle monometalliche<sup>6</sup>. Questo si manifesta modificando in modo significativo l'attività del catalizzatore per una data reazione migliorandone le prestazioni catalitiche in termini di conversione e selettività.

Anche per i sistemi bimetallici esistono molteplici approcci alla sintesi di nanoparticelle:

1. Riduzione simultanea o co-riduzione dei precursori metallici;
2. decomposizione termica;
3. crescita in presenza di un seme;
4. reazione galvanica di sostituzione;
5. reazione di riduzione indotta da metallo nobile.

### 2.3.1 Riduzione simultanea o co-riduzione

Questo tipo di sintesi sfrutta il diverso potenziale redox dei due metalli che possono ridursi separatamente, nel momento della riduzione del secondo metallo esistono tre possibili comportamenti che andranno ad influenzare le caratteristiche delle particelle bimetalliche:

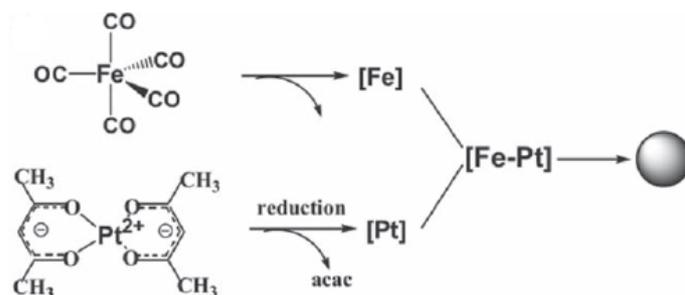
- 1) *deposizione su nuclei preformati* del primo metallo permette la formazione di particelle core/shell;
- 2) *deposizione preferenziale* in alcune posizioni dei nuclei monometallici consente di ottenere particelle di composizione e struttura eterogenea;
- 3) *diffusione all'interno dei nuclei preformati* permette che il secondo metallo diffonda all'interno del primo formando nuovi legami metallo-metallo all'interno dei nuclei dando origine a strutture intermetalliche o leghe.

Per evitare la nucleazione separata dei due metalli, è necessario scegliere un opportuno agente riducente e delle consone condizioni di reazione. L'utilizzo di riducenti forti non permette di controllare in maniera efficace il processo di riduzione, per ovviare a questo problema è necessaria la presenza nell'ambiente di reazione di tensioattivi. E' possibile controllare i processi di nucleazione ed accrescimento aggiungendo all'ambiente di reazione un opportuno tensioattivo o legante polimerico, come già evidenziato in precedenza la concentrazione di additivi influenza sia la forma che la dimensione delle nanoparticelle. In questo modo è possibile ottenere dei cristalli monodispersi in un sistema in cui nucleazione e crescita sono due stadi separati<sup>11</sup>.

### 2.3.2 Decomposizione termica

In letteratura sono presentati metodi di sintesi basati sulla decomposizione termica di precursori organometallici per ottenere materiali nanostrutturati con una stretta distribuzione delle dimensioni<sup>12</sup>. La metodica consiste nell'iniezione di precursori metallici coordinanti in un ambiente di reazione ad alta temperatura (circa 350 °C). Una volta introdotto nell'ambiente di reazione, il precursore si decompone formando numerosi nuclei, la rapida iniezione del precursore freddo è seguita da una

diminuzione della temperatura che idealmente arresta la fase di nucleazione. I nuclei così formati in hanno dimensioni omogenee e la fase di accrescimento avviene a temperature più basse di quella di iniezione, ciò permette di controllare la reazione ed arrestarla quando si ottengono le dimensioni desiderate. Anche in questa sintesi, il potere riducente dell'ambiente di reazione e la presenza di additivi determina fortemente forma e dimensioni delle nanoparticelle. In Figura 2.6 è riportato uno schema di reazione che avviene per decomposizione termica.



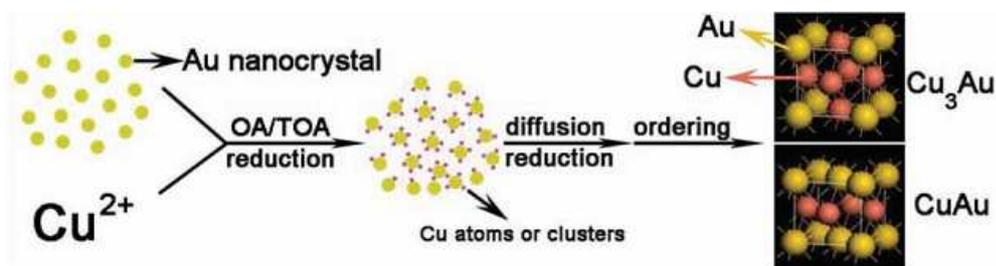
**Figura 2.6** Illustrazione schematica della formazione di nanoparticelle Fe-Pt per decomposizione e riduzione<sup>12</sup>.

### 2.3.3 Crescita in presenza di un seme

Questo metodo è utilizzato principalmente per formare nanoparticelle di struttura core/shell o etero strutture; la crescita della particelle avviene attorno ai semi preformati di una specie metallica e le dimensioni delle nanoparticelle dipendono dal rapporto metallico nella soluzione finale. La sintesi prevede una fase di riduzione di un precursore metallico in soluzione con un forte agente riducente, la presenza di uno stabilizzante permette di evitare la successiva fase di accrescimento dei cristalli monometallici. A questa soluzione viene aggiunta una miscela contenente sali di un'altra specie metallica, un riducente blando ed un tensioattivo.

Se il metallo secondario si deposita uniformemente sulla superficie del seme si ottengono struttura core/shell, mentre se la crescita avviene preferenzialmente in un sito specifico del seme si ottengono particelle eterogenee. E' tuttavia possibile discriminare tra la formazione di leghe o nanocristalli intermetallici modificando opportunamente le condizioni di reazione. In Figura 2.7 è rappresentata una sintesi di nanoparticelle di Au-Cu sintetizzate per crescita in presenza di un seme. I semi sono

costituiti dai nanocristalli di oro metallico che vengono aggiunti ad una miscela contenente ioni rameici, un riducente ed uno stabilizzante, tipicamente octilammina e trioctilammina.



**Figura 2.7** Illustrazione schematica della formazione di nanoparticelle bimetalliche per crescita in presenza di un seme<sup>12</sup>.

### 2.3.4 Reazione galvanica di sostituzione

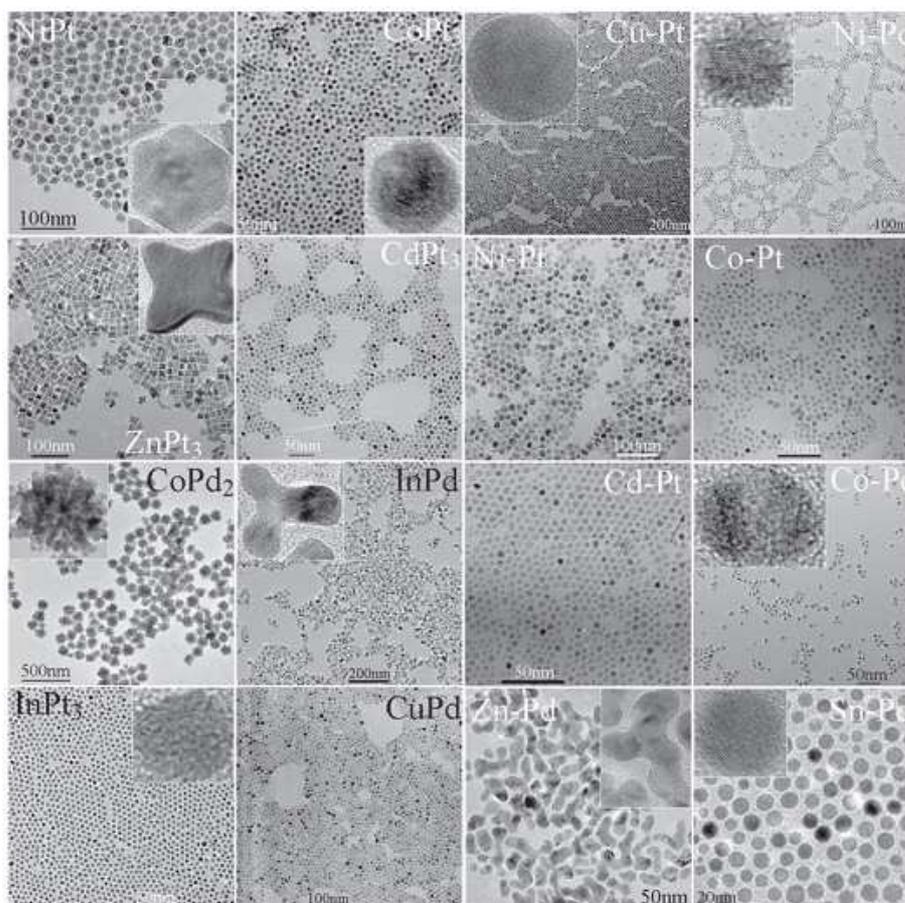
In questo metodo di sintesi si una soluzione in cui i cristalli preformati di una specie metallica vengono parzialmente consumati per ossidazione, mentre gli ioni di una seconda specie metallica vengono ridotti. Gli ioni ridotti si depositano in questo modo sui cristalli del primo metallo modificandone la struttura. Per sintetizzare nanoparticelle bimetalliche è necessario considerare due fattori:

- 1) la *concentrazione degli ioni* metallici non deve essere maggiore di quella del metallo presente in forma ridotta, in modo che quest'ultimo non venga completamente consumato;
- 2) la *natura e la concentrazione dei cristalli preformati* devono essere controllate attentamente per garantire che la morfologia della nanostruttura bimetallica desiderata venga mantenuta<sup>12</sup>.

Questo metodo permette di ottenere principalmente nanoparticelle di tipo core/shell, in funzione della natura dei reagenti ed il relativo potenziale redox, è possibile sintetizzare nanoparticelle bimetalliche con diverse strutture costituite dagli stessi metalli.

### 2.3.5 Riduzione indotta da un metallo nobile

Questa sintesi permette di ottenere nanoparticelle bimetalliche costituite da un metallo nobile (es: Au, Pd, Pt, Ir, Rh, Ru) ed uno non nobile (es: Ni, Cu, Co, Mn, Fe, Zn) grazie ad un fenomeno di adsorbimento del secondo metallo, presente in forma ionica, sul primo, presente allo stato fondamentale. La reazione avviene all'interno di un solvente amminico che possiede gruppi nucleofili, nel quale è solubilizzato il metallo nobile. I cationi del metallo non nobile vengono attratti dalla nuvola elettronica ed adsorbiti sulla superficie del metallo in forma ridotta. Ciò avviene perché il passaggio di elettroni dalla specie metallica agli ioni è sfavorito dalla minor stabilità dei metalli non nobili una volta ridotti, l'adsorbimento invece permette una parziale condivisione degli elettroni ed una maggior stabilità per entrambi i metalli. La frazione di carica positiva presente sulle particelle bimetalliche viene bilanciata dagli elettroni forniti dal solvente amminico. Forma e dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate con questo metodo possono essere controllate dalla natura dei reagenti e dalla temperatura di reazione, mentre la composizione dei sistemi bimetallici dipende esclusivamente dal rapporto molare dei due metalli. In Figura 2.8 sono riportate immagini TEM di sistemi bimetallici a base di Pt e Pd nelle quali viene messa in evidenza la forma delle nanoparticelle ottenute.



**Figura 2.8** Illustrazione di nanoparticelle bimetalliche a base di Pd o Pt ottenute per riduzione indotta<sup>12</sup>.

## 2.4 Sintesi e caratterizzazione di sistemi Pd-Cu

Questi sistemi nanoparticellari sono stati utilizzati nella reazione di idrodeclorurazione di CFC a fronte di quanto illustrato nei capitoli 1.3 e successivi; in letteratura sono presenti studi riferiti a catalizzatori costituiti da palladio e rame e nel capitolo seguente sono riportati alcuni metodi di sintesi oltre a dei test volti a caratterizzare i sistemi bimetallici Pd-Cu nanostrutturati.

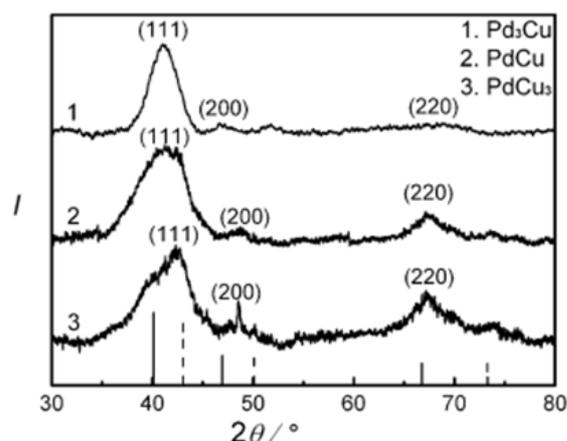
Si trovano diversi esempi in cui il palladio viene associato ad altri metalli come Co, Pt, Fe, Ag, Au, Ni e Cu e diverse metodologie di sintesi delle nanoparticelle bimetalliche, come la *decomposizione termica*, la *sintesi in fase vapore*, il *metodo sol gel* e la *sintesi per co-riduzione*<sup>13</sup>. Quest'ultimo metodo largamente utilizzato in quanto permette di ottenere particelle bimetalliche di dimensioni nanometriche, in

tempi brevi e con buoni valori di polidispersità, inoltre è possibile utilizzare sia precursori organici che inorganici.

Il gruppo di S. W. Han ha condotto uno studio sulle nanoparticelle di Pd-Cu a diverso rapporto metallico ( $\text{PdCu}_3$ , PdCu,  $\text{Pd}_3\text{Cu}$ ), caratterizzando le fasi sintetizzate. La sintesi è stata effettuata per co-riduzione del  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  e  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  in trioctilammina (TOA), utilizzato come solvente e agente riducente, in presenza di acido oleico come stabilizzante. Le immagini TEM, relative ai 3 sistemi sintetizzati, hanno mostrato la formazione di nanoparticelle sferiche di 3 nm di diametro con ottimi valori di polidispersità ( $\pm 0,15$  nm), inoltre è stata evidenziata la presenza della lega Pd-Cu. Per aver maggiori informazioni riguardo alle leghe formate sono state condotte analisi XRD (Figura 2.9) nelle quali sono evidenziati i riflessi del Pd, indicati secondo gli indici di Miller (111). All'aumentare della concentrazione di rame è possibile osservare 2 effetti:

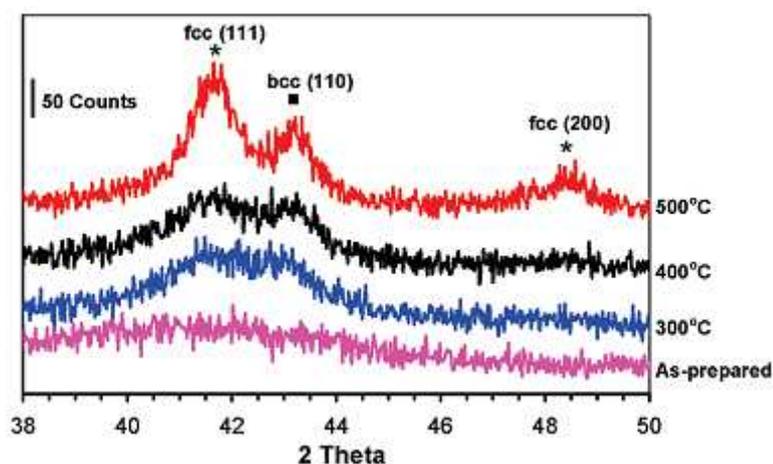
- 1) lo spostamento verso  $^{\circ}2\theta$  maggiori rispetto ai riflessi caratteristici del palladio metallico;
- 2) l'aumento di intensità del riflesso relativo alla lega Pd-Cu;

Il primo fenomeno indica una distorsione nelle distanze interplanari dei cristalliti costituenti la lega, causata dall'introduzione degli atomi di rame all'interno del reticolo del palladio. Il secondo fenomeno indica una relazione tra l'aumento del contenuto di rame e l'incremento di intensità del riflesso relativo alla lega  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ , indicato dagli indici di Miller come (200).



**Figura 2.9** Patterns relativi a 1.Pd<sub>3</sub>Cu, 2.PdCu, 3.PdCu<sub>3</sub> per un analisi XRD<sup>14</sup>.

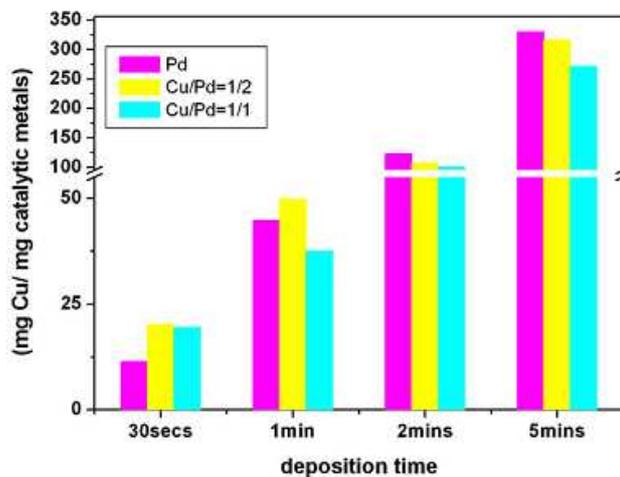
N.N. Kariuki ed il suo gruppo hanno condotto analisi XRD su sistemi Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>, prima e dopo trattamenti termici in H<sub>2</sub>, a diverse temperature, i risultati ottenuti (Figura 2.10) mostrano sia la presenza della lega Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> caratterizzata dai riflessi a 41,66 e 48,48 °2θ, sia la presenza di una fase mista di composizione Pd<sub>40</sub>Cu<sub>60</sub> evidenziata dal riflesso a 43 °2θ.



**Figura 2.10** Pattern relativi al sistema Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> per un analisi XRD.

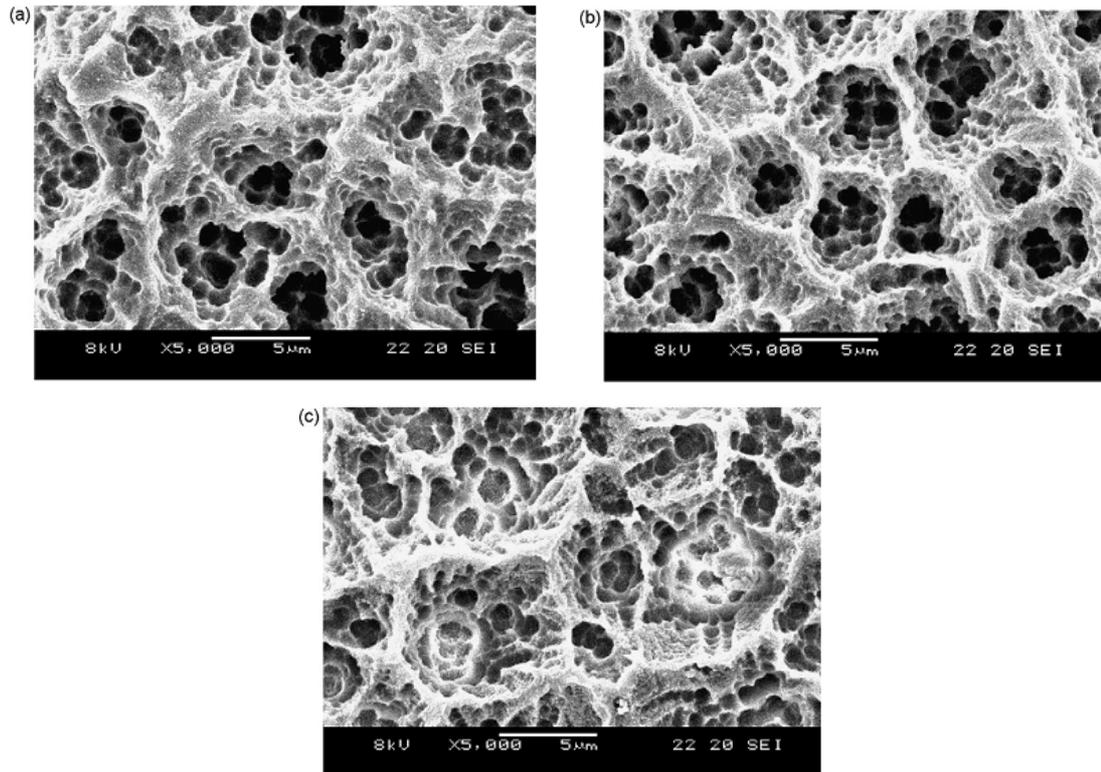
Un'altra sintesi di particelle bimetalliche di Pd-Cu è stata condotta dal gruppo di S. Hsiao-Yun Lo. La sintesi è stata effettuata partendo da precursori inorganici (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), utilizzando citrato sodico anidro come agente complessante ed PVP come protettivo, l'agente riducente è un sistema formato da aldeide formica attivata in ambiente fortemente basico per NaOH. Sono state

sintetizzate nanoparticelle di Pd e Pd-Cu con rapporti metallici differenti e successivamente sono state confrontate in una reazione di deposizione elettrochimica, allo scopo di capire in che modo il sistema mono e bimetallico funzionasse da attivatore nell'elettrodeposizione di Cu. In Figura 2.11 sono riportati i mg di Cu depositati in funzione dei mg di fase attiva presente, al variare del tempo di deposizione. I sistemi bimetallici dimostrano un'attività maggiore rispetto alle particelle costituite di solo palladio per tempi di esposizione brevi, questo andamento si inverte per tempi di esposizione maggiori.



**Figura 2.11** Quantità di Cu depositato su nanoparticelle di Pd-Cu nel tempo.

Nonostante i sistemi Pd-Cu siano in grado di incrementare le prestazioni rispetto a quelli costituiti da solo palladio, la deposizione elettrochimica a permesso di riscontrare un limite legato alla quantità di rame presente. L'aumento della quantità di metallo non nobile nelle particelle bimetalliche provoca una diminuzione dell'area superficiale e la segregazione del palladio all'interno della particella. Questo fenomeno non permette al Pd di entrare in contatto con l'ambiente di reazione e quindi svolgere la sua attività catalitica. Dalle immagini SEM riportate di seguito è possibile vedere come la superficie delle particelle diminuisca la sua porosità all'aumentare del contenuto di rame.



**Figura 2.12** Immagini TEM della deposizione di Cu su:  
 a) particelle di Pd; b) particelle di Pd<sub>2</sub>Cu<sub>1</sub>; c) particelle di PdCu.

- 
- <sup>1</sup> M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti, M. Bitossi, United States Patent Application WO2010/100107 (2010) Assigned to Colorobbia.
- <sup>2</sup> Albonetti S, Blosi M, Gatti F, Migliori A, Ortolani L, Morandi V, Baldi G, Dondi M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175 (2010) 621.
- <sup>3</sup> Pasini T, Piccinini M, Blosi M, Bonelli R, Albonetti S, Dimitratos N, Lopez-Sanchez JA, Sankar M, He Q, Kiely CJ, Hutchings GJ, Cavani F. *Green Chem.*, 13 (2011) 2091.
- <sup>4</sup> X. Feng, M. Z. Hu, *Ceramic Nanoparticle Synthesis*. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, ed. H.S. Nalwa, 1, 687-726.
- <sup>5</sup> J. Liu, G. Qin, P. Raveendran and Y. Ikushima “Facile green synthesis, characterization, and catalytic function of  $\beta$ -D-glucose-stabilized Au nanocrystals” *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2131.
- <sup>6</sup> Y. Xiong, J.Chen, B. Wiley, Y. Xia “Understanding the role of oxidative etching in the polyol synthesis of Pd nanoparticles with uniform shape and size” *J.A.C.S.* **2005**.
- <sup>7</sup> L. B. Belykh, Y. Y. Titova, V. A. Umanets, A. V. ROKhin, F. K. Schmidt “The role of lithium tetrahydroaluminate in the formation of nanodimensional nickel hydrogenation catalysis” *Appl. Cat. A: General*, **2011**, 65-72, Vol. 401.
- <sup>8</sup> M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa and M. Tsuji, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 440.
- <sup>9</sup> V.K. LaMer and R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.
- <sup>10</sup> P. Raveendran, J. Fu and S.L. Wallen, *Green Chem*, **2006**, 8, 34.
- <sup>11</sup> M.S. Bakashi, F. Possmayer, N.O. Petersen, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1257.
- <sup>12</sup> D. Wang and Y. Li, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1044.
- <sup>13</sup> T.Teranishi, M.Miyake, *Chem. Mater.* 1999, 11, 3414-3416.
- <sup>14</sup> K.H.Park, Y.W.Lee, S.W.Kang, S.W.Han “A facile one-step synthesis and enhanced formic acid oxidation of monodisperse Pd-Cu nanocatalysts” *chem.. Asian J.* **2011**, 6, 1515-1519.

## CAPITOLO 3

### Parte sperimentale

#### 3.1 Introduzione

Durante il periodo di tesi, sono state svolte diverse attività orientate a definire con maggior precisione le fasi attive, costituite da sistemi mono e bimetallici di palladio e rame a diverso rapporto molare, utilizzate per la reazione di deidroclorurazione. Inizialmente si è proceduto con l'ottimizzazione della sintesi e la caratterizzazione delle sospensioni colloidali di nanoparticelle, successivamente con la preparazione e lo studio delle caratteristiche di catalizzatori supportati su  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  ottenuti per impregnazione delle sospensioni metalliche ed in fine il confronto delle reattività per i diversi sistemi catalitici preparati nella reazione di declorurazione dell'AM ( $\text{CF}_3\text{OCFCICF}_2\text{Cl}$ ) ad MVE ( $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ ). La sintesi delle nanoparticelle è stata sviluppata in ambiente acquoso, mediante riduzione dei metalli con glucosio in presenza di NaOH e polivinilpirrolidone (PVP) come stabilizzante, mentre i catalizzatori sono stati ottenuti per incipient wetness impregnation.

Le tecniche analitiche impiegate per la caratterizzazione delle fasi attive sintetizzate, dei supporti e dei sistemi catalitici sono:

- ❖ DLS (Dynamic Light Scattering): utilizzato sulle sospensioni per determinare il diametro idrodinamico delle nanoparticelle;
- ❖ XRF (X Ray Fluorescence): impiegato per ottenere informazioni sulla resa di reazione della sintesi di nanoparticelle;
- ❖ XRD (X Ray Diffraction): usato sia sulle sospensioni che sui catalizzatori per ottenere dati relativi al tipo di fasi cristalline presenti e alle dimensioni delle nanoparticelle formate;

- ❖ TEM (Temperature Programmed Desorption -Reduction -Oxidation):  
impiegato per studiare le modificazioni nello stato di ossidazione o nei desorbimenti di gas di decomposizione che avvengono nei catalizzatori per temperature fino 700 °C;
- ❖ TPDRO–MS (Temprature Programed Desorption Reduction or Oxidation):  
impiegato per studiare le modificazioni dei catalizzatori per temperature fino 700 °C.

### 3.2 Materie prime utilizzate

In tabella 3.1 è riportato l'elenco dei composti e delle materie prime utilizzate per la sintesi delle sospensioni di nanoparticelle per la preparazione dei catalizzatori.

<b>Composto</b>	<b>Stato fisico</b>	<b>PM (g/mol)</b>	<b>Purezza (%)</b>	<b>Produttore</b>
PVP 25K (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub>	Solido bianco	114,1	-	Sigma Aldrich
NaOH	Pellets bianchi	40,0	99	Sigma Aldrich
Glucosio (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	Solido bianco	180,0	99,9	FLuka
PdCl <sub>2</sub>	Solido viola	177,3	99,9	Sigma Aldrich
CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O	Solido azzurro	249,7	99,5	Carlo Erba
TiO <sub>2</sub> – DT 51	Solido bianco	-	-	Millenium
SiO <sub>2</sub> 1302	Solido bianco	-	-	Grace

**Tabella 3.1** Materie prime utilizzate.

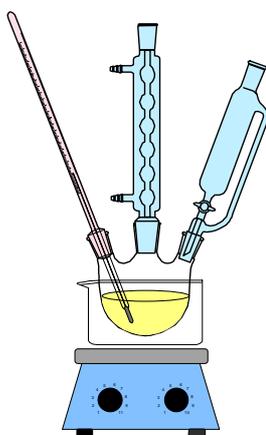
### 3.3 Sintesi delle nanoparticelle

Per la sintesi della sospensione di nanoparticelle di palladio e palladio rame in soluzione acquosa è stata seguita una metodologia ottimizzata per un sistema analogo di nanoparticelle di oro e rame<sup>1</sup>, apportando dei cambiamenti nella fase di riscaldamento e di introduzione dei reagenti nell'ambiente di reazione. In primo luogo sono stati disciolti polivinilpirrolidone (PVP) e NaOH in acqua distillata all'interno del reattore e la temperatura della miscela è stata portata a 90 °C, successivamente, sotto forte agitazione, è stato formato il sistema riducente *in-situ* aggiungendo glucosio. Parallelamente si è preparata una soluzione contenente i precursori metallici che è stata inserita nell'ambiente di reazione trascorsi 30 secondi dall'aggiunta del glucosio. La sintesi avviene ad una temperatura compresa tra 90 e 93 °C, sotto forte agitazione e in un tempo di 2,5 minuti allo scopo di favorire la fase di nucleazione delle nanoparticelle piuttosto che la fase di accrescimento. Come illustrato nel capitolo 2, la sintesi è possibile grazie alla riduzione degli ioni metallici presenti in soluzione ad opera dell'acido gluconico formatosi per attivazione del glucosio in presenza di soda. La concentrazione metallica totale, come anche il volume della soluzione, sono stati mantenuti identici in ogni sintesi, indipendentemente dai rapporti molari dei metalli. Non vengono variati concentrazione e volume in modo tale da mantenere invariate le condizioni di nucleazione ed accrescimento delle nanoparticelle. I rapporti molari utilizzati per la sintesi di nanoparticelle monometalliche di palladio e di rame sono i seguenti:  $mol\ PVP/mol\ Pd = 2,75$ ;  $mol\ PVP/mol\ Cu = 15$ ;  $mol\ NaOH/mol\ Pd = 8$ ;  $mol\ NaOH/mol\ Cu = 18$ ;  $mol\ Glucosio/mol\ Pd = 2$ ;  $mol\ Glucosio/mol\ Cu = 12$ <sup>1</sup>. Per la sintesi delle sospensioni bimetalliche è stata utilizzata una media pesata dei valori relativi ai singoli metalli, in Tabella 3.2 sono riportati i rapporti molari utilizzati per ogni sospensione a diverso contenuto metallico.

Sospensione	Contenuto metallico (%wt)	%mol Pd	%mol Cu	$\frac{\text{mol PVP}}{\text{mol(Pd + Cu)}}$	$\frac{\text{mol NaOH}}{\text{mol(Pd + Cu)}}$	$\frac{\text{mol glucosio}}{\text{mol(Pd + Cu)}}$
Pd	1	100	-	2,75	8	2
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub>	1,3	66	33	10,25	17	8,75
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	1,6	50	50	17,75	26	14
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub>	2,2	33	66	32,75	44	26

**Tabella 3.2** Rapporti molari mediati delle specie utilizzate in sintesi.

La reazione di sintesi è stata condotta in un pallone a 3 colli dotato di termometro, refrigerante a ricadere ed ancoretta magnetica, inoltre è stato impiegato un sistema di riscaldamento tradizionale costituito da un bagno di glicole, mantenuto in agitazione, posto su una piastra riscaldante.



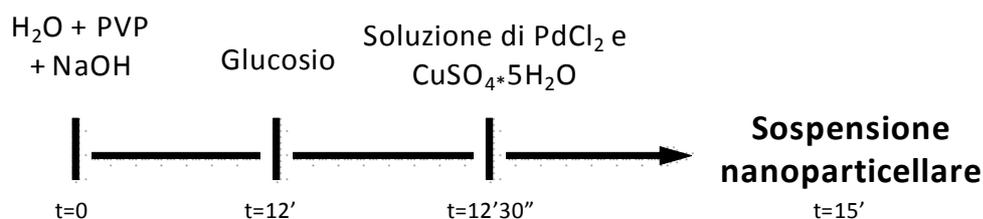
**Figura 3.1** Rappresentazione schematica del sistema di reazione per la sintesi di nanoparticelle.

*Elenco delle operazioni unitarie per la sintesi di nanoparticelle di Pd/Cu*

1. Introdurre nel pallone a 3 colli NaOH, PVP ed acqua distillata.
2. Inserire refrigerante, termometro e posizionare il pallone in bagno di glicole.
3. Solubilizzare i precursori CuSO<sub>4</sub> e PdCl<sub>2</sub> separatamente, acidificando la soluzione di Pd<sup>2+</sup> con HCl<sub>conc.</sub>
4. Miscelare i precursori.

5. Impostare la temperatura a 93 °C e l'agitazione.
6. Attendere che la temperatura raggiunga 90 °C ed introdurre il glucosio nel pallone lavando accuratamente le pareti del pallone con acqua distillata (aggiunto il glucosio la soluzione diventa bruna).
7. Dopo 30 secondo dall'introduzione del glucosio, aggiungere i precursori e lavare con 10 ml di acqua distillata.
8. Attendere 2,5 minuti a 93 °C costanti sotto agitazione.
9. Raffreddare rapidamente la miscela di reazione fino a temperatura ambiente per arrestare la reazione.

Le operazioni principali svolte per la sintesi possono essere schematizzate come segue (Figura 3.2):



**Figura 3.2** Principali operazioni svolte per la sintesi delle sospensioni di nanoparticelle metalliche.

A fine reazione, dopo aver portato il reattore a temperatura ambiente, viene prelevata un'aliquota di sospensione per l'impregnazione del supporto. Il volume di sospensione da prelevare dipende dalla quantità di supporto che si desidera impregnare, allo scopo di ottenere catalizzatori con il carico metallico mostrato in Tabella 3.3. L'aliquota prelevata è sottoposta a una fase di concentrazione ed una di lavaggio prima di essere impregnata. La fase di concentrazione è volta a minimizzare il volume di impregnazione ed eliminare gran parte della frazione organica residua. Questa operazione è svolta grazie a filtri da centrifuga Millipore Amicon Ultra da 30kDa costituiti da una membrana di cellulosa in grado di trattenere la sospensione con i metalli e di filtrare la soluzione acquosa, eliminando l'eccesso di PVP ed altri reagenti disciolti in acqua (Figura 3.3).

<b>Diametro medio particelle (nm)</b>	<b>Dimensioni della luce dei filtri in UMA (Da)</b>
1,5 < Ø < 3	3000
3 < Ø < 5	10000
5 < Ø < 7	30000
7 < Ø < 10	50000
10 < Ø	100000

**Tabella 3.3** Filtri Millipore Amicon Ultra disponibili in funzione dei diametri.

Successivamente la sospensione viene lavata due volte con acqua distillata calda, allo scopo di diminuire ulteriormente la frazione organica, riducendo così il volume di sospensione a pochi ml con filtri da centrifuga da 30kDa. Il volume di sospensione da impregnabile è legata alla porosità del supporto, per avere una corretta distribuzione all'interno della porosità risulta necessario raggiungere la completa bagnabilità del supporto ed evitare un numero di impregnazioni consecutive superiore a 4. Ogni fase di deposizioni è intervallata da un periodo di essiccamento in stufa a 120 °C.

### 3.4 Caratterizzazione delle sospensioni di nanoparticelle metalliche

Le sospensioni di nanoparticelle metalliche sono state caratterizzate mediante l'utilizzo di tecniche quali DLS, XRD, XRF. inoltre per le sospensioni Pd, Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> e Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub> sono state effettuate analisi TEM. In Figura 3.3 sono riportate in modo schematico le fasi di caratterizzazione delle sospensioni sintetizzate.

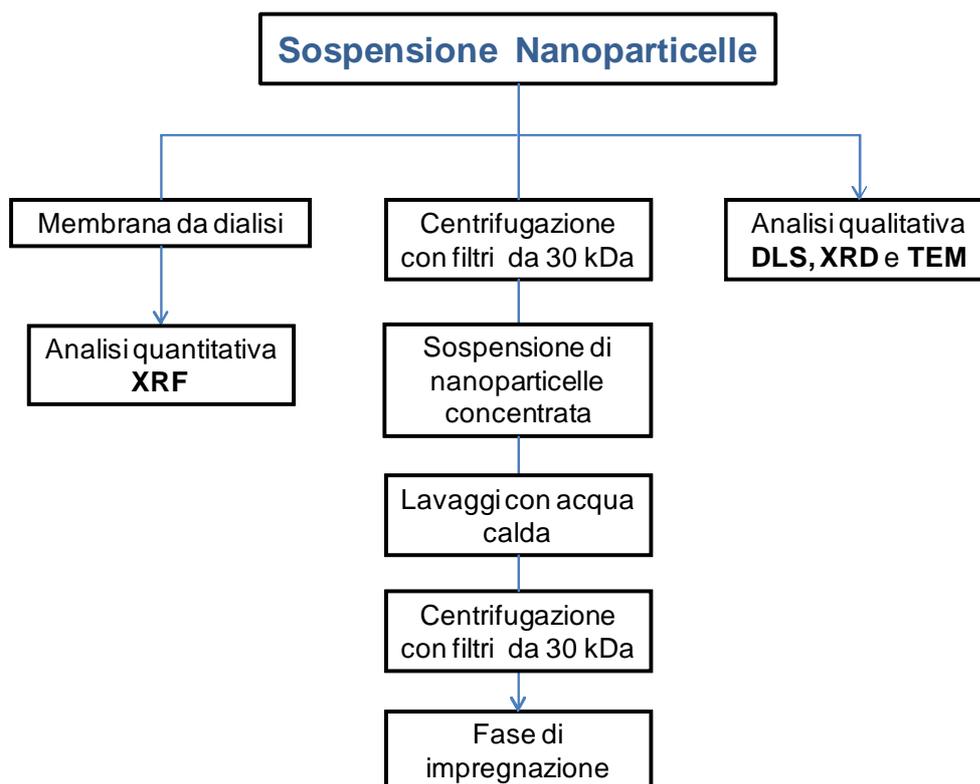


Figura 3.3 Operazioni unitarie di pre-impregnazione.

### 3.4.1 X-Ray Fluorescence (XRF)

L'analisi XRF è un'analisi elementare non distruttiva utile per determinare la composizione chimica di un campione valutandone gli elementi costituenti anche quantitativamente.

Per comprendere il principio che sta alla base di questa tecnica è necessario tenere presente come è fatto un atomo. Il modello atomico classico prevede la presenza di un nucleo contenente protoni carichi positivamente e neutroni con carica neutra, circondati da elettroni disposti su orbitali. Dall'illustrazione in Figura 3.4, si osserva che spostandosi dal nucleo verso l'esterno si trovano i gusci K, L e M; il guscio L è composto da tre sottolivelli, quello M da cinque.

Gli elettroni vengono liberati dai gusci più interni a seguito dell'esposizione ad una radiazione incidente particolarmente energetica (raggi X), in questo modo si produce una vacanza elettronica, quando la vacanza così creata viene riempita dalla transizione di un elettrone di un livello più esterno si ha l'emissione di raggi  $X^2$ . L'intensità del raggio emesso è legata alla differenza di energia tra i gusci elettronici, inoltre è caratteristica per ciascun elemento. L'intensità si può considerare

proporzionale alla concentrazione di atomi responsabili di quell'emissione caratteristica se:

- 1) Non c'è una dipendenza tra lo spessore o un assorbimento di energia del campione e i raggi X emessi.
- 2) Tutte le vacanze o una frazione costante vengono colmate da transizioni che liberano raggi X.

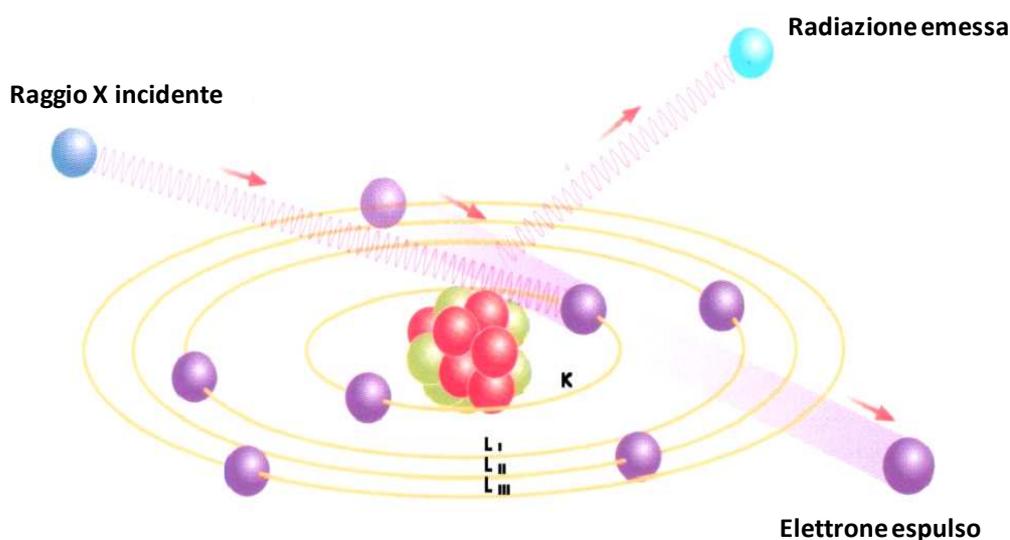


Figura 3.4 Produzione della radiazione caratteristica<sup>3</sup>.

Se un atomo viene esposto ad una radiazione ad elevata energia, in questo si creano più vacanze che possono essere riempite da elettroni provenienti da gusci diversi, ottenendo così molteplici transizioni che producono emissioni di raggi X di intensità differente. In questo modo si ottengono delle righe di emissione caratteristiche per ogni elemento, che sono una vera e propria impronta digitale. Per classificare le diverse righe dello spettro si indica il guscio da cui è stato espulso l'elettrone (K,L,M) con una lettera greca che indica l'intensità della radiazione ( $\alpha, \beta, \gamma$ ).

Questa tecnica analitica è stata impiegata per calcolare la resa di reazione nella sintesi delle nanoparticelle, fornendo i valori di concentrazione relativi agli ioni metallici non ritenuti dalla membrana da dialisi. Per effettuare le analisi è stato utilizzato uno strumento a Fluorescenza a Raggi X a dispersione di lunghezza d'onda

Panalytical Axios Advanced, che impiega come sorgente un anodo di rodio. L'analisi è stata effettuata a pressione ambiente in un flusso di elio.

#### *Preparazione del campione*

Un'aliquota della miscela di fine reazione viene inserita all'interno di una membrana osmotica di forma cilindrica e posizionata in un cilindro graduato. All'esterno della membrana viene aggiunto un volume noto di acqua distillata, fino al raggiungimento del battente idrostatico della sospensione. Nel tempo i cationi metallici non reagiti passano attraverso la membrana spinti dal gradiente di concentrazione che tende ad essere annullato. Trascorse tre ore, viene prelevata un aliquota della soluzione acquosa ed inseriti nell'apposita cella di misura per effettuare l'analisi, il dato ottenuto viene poi elaborato, calcolando la concentrazione di ioni non ridotti relativi ai precursori metallici.

### **3.4.2 X-Ray Diffraction (XRD)**

La diffrattometria di raggi X (XRD) è una tecnica non distruttiva molto utilizzata per lo studio delle proprietà di massa di un solido che permette di rivelarne diverse importanti proprietà:

- la cristallinità di un solido o di un componente;
- la stima della grandezza dei microcristalli presenti;
- il tipo di fasi presenti;
- le dimensioni dell'unità di cella e il tipo di atomi che la compongono.

L'analisi si effettua facendo incidere sul campione un fascio collimato di raggi X, che viene diffratto solo in particolari direzioni dello spazio, a seconda dalle fasi cristalline presenti seguendo la legge di Bragg:

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

dove:

$n$  = numero intero;

$\lambda$  = lunghezza d'onda del raggio X incidente;

$d$  = distanza tra gli stati atomici in un cristallo;

$\theta$  = angolo di incidenza.

L'intensità del raggio diffratto viene misurata in funzione dell'angolo di diffrazione. Nel corso dell'attività di tesi sono state effettuate analisi XRD su sospensioni nanometriche monometalliche e bimetalliche con lo scopo di determinare le fasi cristalline presenti e le dimensioni delle nanoparticelle. Per valutare le dimensioni dei cristalliti è stata utilizzata l'equazione di Debye-Scherrer:

$$d = K\lambda / b \cos \theta$$

dove:

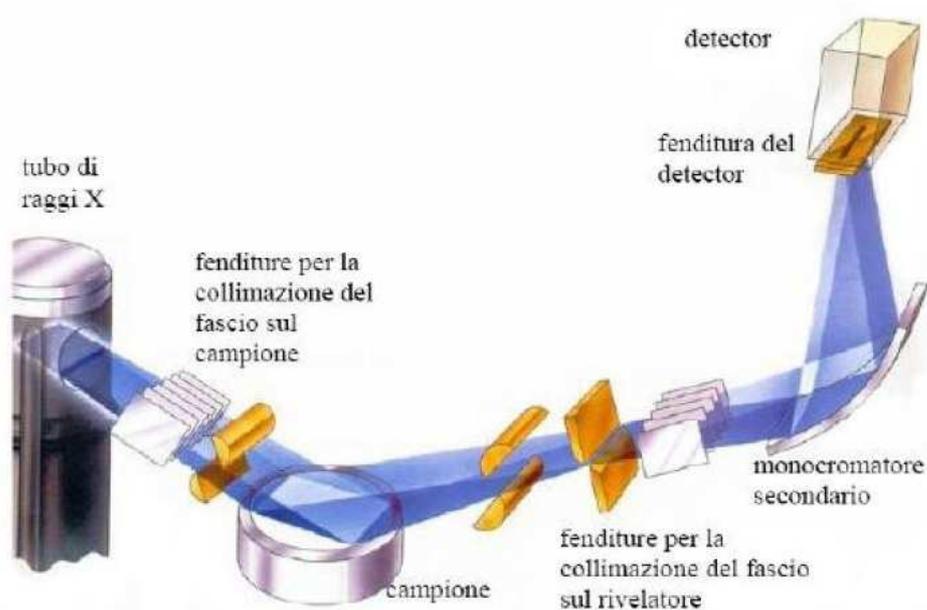
$b$  = larghezza del riflesso a metà altezza;

$\theta$  = angolo di incidenza del raggio;

$\lambda$  = lunghezza del raggio X incidente;

$K$  = costante  $\sim 0,9$

Per le sospensioni, le analisi sono state eseguite, a temperatura ambiente con un diffrattometro Bragg/Brentano Philips PW 1710, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ( $K\alpha, \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) effettuando analisi da  $5$  a  $80^\circ 2\theta$ , con acquisizioni di 2 secondi ogni  $0,1^\circ 2\theta$ . Inoltre, per valutare le dimensioni dei cristalli delle nanoparticelle monometalliche e bimetalliche, è stato utilizzato un diffrattometro Bragg/Brentano X'PertPro Panalytica effettuando analisi da  $35$  a  $44^\circ 2\theta$  con acquisizioni di 800 secondi per step di  $0,05^\circ 2\theta$ . In Figura 3.5 è riportato uno schema della strumentazione XRD.



**Figura 3.5** Sezione di analisi per uno strumento XRD.

#### *Preparazione del campione*

Sono state depositate alcune gocce di sospensione nanostrutturata su un vetrino, successivamente questo è stato posto in stufa per permettere alla soluzione di essiccare; per aumentare la concentrazione di metallo e rendere più omogeneo il campione sono state fatte diverse deposizioni successive.

#### **3.4.3 Dynamic light scattering (DLS)**

Grazie alla tecnica analitica DLS (Dynamic Light Scattering) è stato possibile effettuare la misura del diametro idrodinamico medio delle nanoparticelle in sospensione, lo strumento utilizzato è stato un *Malvern Zetasizer Nanoseries*.

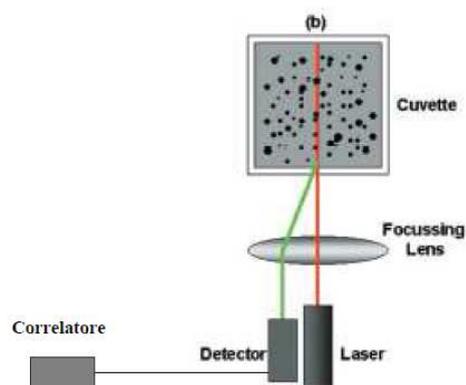
La tecnica DLS si basa sullo scattering subito da un raggio laser che investe una sospensione colloidale, in cui le dimensioni delle particelle sono sub-micrometriche (la rilevabilità dello strumento è compresa tra 0,6 nm a 6  $\mu\text{m}$ ).

La tecnica DLS non è invasiva, è fondata sull'assunzione che ogni particella soggetta al moto casuale di tipo *browniano*, investita dalla luce laser, produca il fenomeno di scattering. La velocità con cui si muovono le particelle è correlata alle loro dimensioni: particelle che possiedono un moto veloce, avranno dimensioni minori rispetto ad altre che si muovono più lentamente. L'intensità della luce diffusa ha una frequenza di fluttuazione dipendente dalla velocità di diffusione delle particelle, che

a sua volta dipende dalle loro dimensioni: quindi le dimensioni delle particelle possono essere estrapolate dall'analisi delle fluttuazioni dell'intensità della luce diffusa.

La luce laser, rossa, che investe il campione, con una lunghezza d'onda di 633 nm, viene diffusa dalle particelle in tutte le direzioni e rilevata solo in una direzione, quella in cui viene posizionato il detector. Nello strumento utilizzato, il detector è posizionato ad un angolo di  $173^\circ$  rispetto alla direzione del fascio incidente. Le fluttuazioni dell'intensità della luce sono convertite in segnali elettrici, che vengono elaborati da un correlatore digitale, che fornisce i dati sulle dimensioni (Figura 3.6).

La luce laser emessa dalla sorgente viene attenuata da una lente per ridurre l'intensità del laser ed evitare sovraccarichi del rivelatore. Se il fascio laser non fosse attenuato, una grande quantità di luce sarebbe diffusa ed andrebbe a stimolare il detector (rivelatore) generando errori di determinazione.



**Figura 3.6** Principali componenti del DLS.

Lo strumento misura il diametro idrodinamico delle nanoparticelle, ossia il diametro dell'unità cinetica in movimento, comprendente la sfera di coordinazione e le eventuali specie adsorbite sulla superficie (per esempio polimeri o tensioattivi).

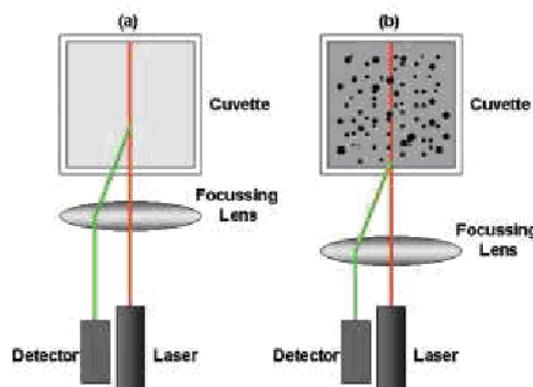
Le concentrazioni di solido consigliabili per avere una misura attendibile dipendono dalle dimensioni delle particelle in sospensione: per diametri minori di 10 nm, è contemplato solo un limite inferiore di solido ( $[conc] > 0,5 \text{ g/L}$ ), mentre per particelle con diametro compreso tra 10 e 100 nm il range di concentrazione ottimale è compreso tra 0,1 mg/L e il 5% in peso (per densità di  $1 \text{ g/cm}^3$ ), onde evitare

fenomeni di interazione particella-particella che, modificando la velocità di diffusione, alterano la stima delle dimensioni.

Un altro effetto negativo dell'alta concentrazione è lo scattering multiplo, che si verifica quando la luce diffusa non passa direttamente al fotorivelatore, ma è nuovamente diffusa da altre particelle, sottostimando le dimensioni.

Il fenomeno dello scattering multiplo viene ridotto grazie al rivelatore posto a  $173^\circ$  rispetto al campione; tale dispositivo rileva le radiazioni retrodiffuse ed è detto NIBS (*non invasive back scattered*). Grazie a questo rivelatore il segnale risulta migliorato, visto che si elimina il problema dello scattering multiplo ed è ridotto l'effetto di eventuali impurezze.

Un accorgimento che lo strumento attua in automatico per migliorare la determinazione delle dimensioni consiste nel variare la posizione di acquisizione della misura nella cuvetta. Infatti, nel caso di particelle molto piccole e poco concentrate, al fine di massimizzare l'effetto di scattering il raggio è focalizzato al centro della sospensione, mentre per sospensioni molto concentrate è focalizzato sulle pareti dove la densità delle particelle è minore, in modo da minimizzare lo scattering multiplo (Figura 3.7).



**Figura 3.7** Posizioni di misura consigliate per l'analisi: (a) per basse concentrazioni di solido; (b) per alte concentrazioni di solido.

Lo strumento permette di ottenere una distribuzione statistica delle dimensioni, sulla base dell'intensità di scattering. Inoltre, dai risultati ottenuti è possibile ricavare due

diverse tipologie di distribuzioni calcolate: la prima fornisce la distribuzione rispetto al volume occupato dalle particelle mentre la seconda rispetto al numero.

Dalla misura si ottengono: una curva di distribuzione granulometrica, un valore di diametro medio, e un indice che fornisce informazioni sul grado di polidispersione (PDI) della sospensione. Tale indice è compreso tra 0 e 1, quanto più è vicino a 0 tanto più la sospensione è monodispersa, mentre per indici pari a 1 le sospensioni si considerano totalmente polidisperse. In generale, una sospensione può considerarsi monodispersa per valori di  $PDI \leq 0,2$ , mediamente polidispersa per  $0,2 \leq PDI \leq 0,5$  e polidispersa per valori superiori a 0,6.

#### *Preparazione dei campioni*

Per effettuare l'analisi è necessario diluire il campione in acqua distillata (10 gocce di sospensione in 10 mL di H<sub>2</sub>O). Si procede inserendo la cuvetta con la sospensione diluita e disponendola nell'apposito sito dello strumento; per eseguire l'analisi è necessario impostare nel software la viscosità del solvente e l'indice di rifrazione delle particelle da analizzare. Quest'ultimo parametro, facile da reperire per i metalli puri, diventa più complicato da determinare per le particelle bimetalliche, per le quali si ricorre alla media pesata dei valori degli indici di rifrazione dei metalli puri ( $R.I._{Pd} = 1,77$ ;  $R.I._{Cu} = 0,583$ )<sup>4</sup>.

Si riportano in Tabella 3.4 gli indici di rifrazione utilizzati per le diverse composizioni metalliche.

<b>Sospensione</b>	<b>R.I.</b>
Pd	1,770
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub>	1,487
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	1,328
Cu	0,583

**Tabella 3.4** Indici di rifrazione calcolati per le composizioni metalliche analizzate.

#### **3.4.4 Transmission electroscopy microscopy (TEM)**

Le analisi TEM, effettuate con un microscopio TEM/ STEM FEI TECNAI F20 equipaggiato con un detector HAADF (high angle annular dark face), sono state

condotte per studiare le proprietà delle fasi attive sintetizzate in sospensioni monometalliche e bimetalliche, allo scopo di trarre le seguenti informazioni:

- il tipo di fasi presenti;
- la composizione delle fasi;
- la cristallinità dei componenti;
- dimensione delle particelle presenti.

Nella sorgente del microscopio un fascio di elettroni viene accelerato da un potenziale elettrico di  $10^6$  V che ne riduce fortemente la lunghezza d'onda, in seguito sono trasmessi direttamente attraverso un campione dello spessore circa di 200 nm (bright field image). In alternativa il campione può essere irradiato da un raggio diffratto (dark field image). Gli elettroni che attraversano il campione in parte non subiscono nessuna deviazione ed in parte vengono diffratti, questi due fasci di raggi successivamente passano attraverso una lente obiettivo che consente di sviluppare e trasmettere l'immagine del campione.

#### *Preparazione del campione*

La sospensione nanoparticellare diluita è stata dispersa su un film di carbonio supportato da una griglia in rame. Il preparato è stato asciugato a 80 °C, quindi trattato in plasma (25% O 75% Ar) per eliminare gran parte dei contaminanti organici che provocano un effetto di mascheramento nell'analisi elementare STEM.

### **3.5 Preparazione di catalizzatori supportati**

Dopo la fase di concentrazione e di lavaggio le sospensioni monometalliche e bimetalliche sono state supportate su silice e titania. Per fare ciò è stata utilizzata la tecnica di incipient wetness impregnation che consiste nella deposizione goccia a goccia della sospensione contenente i metalli in forma nanoparticellare sui grani del solido. Il liquido viene così assorbito portando la fase attiva all'interno dei pori del supporto. Come indicato in precedenza, le deposizioni della sospensione nanoparticellare sui supporti avviene per incipient wetness impregnation. Il volume

di impregnazione è stato calcolato considerando la porosità dei supporti (circa 1 ml/g) ed un numero massimo di impregnazioni pari a quattro, ognuna alternata da una fase di essiccamento in stufa a 120 °C.

I catalizzatori monometallici e bimetallici preparati sono riportati in Tabella 3.5 in funzione del tipo di supporto e del carico metallico.

<b>Catalizzatore</b>	<b>Sospensione</b>	<b>Supporto</b>	<b>Cu (%wt)</b>	<b>Pd (% wt)</b>	<b>Metallo tot (%wt)</b>
Pd – Ti	Pd	TiO <sub>2</sub>	-	1	1
0,5Pd – Ti	Pd		-	0,5	-
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub> – Ti	Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub>		0,3	1	1,3
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> – Ti	Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>		0,6	1	1,6
Pd – Si	Pd	SiO <sub>2</sub>	-	1	1
0,5Pd – Ti	Pd		-	0,5	-
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub> – Si	Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub>		0,3	1	1,3
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> – Si	Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>		0,6	1	1,6

**Tabella 3.5** Catalizzatori preparati.

### 3.6 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori ottenuti, come le fasi attive, sono stati caratterizzati con diverse tecniche analitiche allo scopo di osservare modificazioni della fase attiva e del supporto in seguito all'impregnazione, alla calcinazione all'utilizzo dei catalizzatori in reazione. Le tecniche analitiche utilizzate sono state: misura dell'area superficiale, XRD e TGA.

### 3.6.1 Area superficiale

Il metodo BET si basa su un adsorbimento di tipo fisico di una fase gas su un solido attraverso interazioni deboli, senza che avvenga una reazione chimica. L'adsorbimento di tipo fisico è reversibile e viene usato per ottenere informazioni riguardanti la superficie del solido come la sua area superficiale. L'analisi per adsorbimento è utilizzata per determinare l'area superficiale di un campione solido, misurando la quantità di azoto fisisorbito sulla superficie. L'elaborazione dei dati utilizza l'equazione di Brunauer-Emmet-Teller (BET):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

dove:

$P_0$  = Pressione di saturazione

$V$  = Volume di gas adsorbito per grammo di solido per una pressione  $P$

$V_m$  = Volume di  $N_2$  adsorbito per grammo, necessario per coprire la formazione del monostrato

$C$  = Costante di BET, legata al calore netto di adsorbimento

Questa equazione è lineare nell'intervallo  $0,05 < P/P_0 < 0,35$  di pressione relativa; dal valore della pendenza ( $(C-1)/V_m C$ ) e dall'ordinata all'origine ( $1/V_m C$ ) si calcolano  $V_m$  e  $C$ . La superficie specifica ( $S_{BET}$ ), in  $m^2/g$ , si ottiene mediante l'equazione:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_0} * N_a * \frac{k}{g_{CAT}}$$

dove:

$V_m$  = Volume di  $N_2$  adsorbito per grammo, necessario per coprire la formazione del monostrato

$V_0$  = volume molare del gas adsorbito

$N_a$  = numero di Avogadro

$k$  = fattore di conversione che tiene conto di densità e peso molecolare del gas adsorbito

$g_{CAT}$  = peso del campione solido sottoposto ad analisi

Il modello BET, è basato sulle seguenti approssimazioni: le molecole si comportano come corpi rigidi; sono ignorate le eterogeneità della superficie; il primo strato di molecole si adsorbe con energia maggiore rispetto al calore di condensazione; gli strati superiori al primo, adsorbiti su molecole, hanno energia di adsorbimento pari al calore di condensazione.

### *Preparazione del campione*

La preparazione del campione consiste in un trattamento termico a 150 °C per eliminare gas e composti leggeri fisisorbiti sul campione, al fine di ottenere risultati attendibili e confrontabili.

### **3.6.2 X-Ray Diffraction (XRD)**

Analisi XRD sono state effettuate anche sui catalizzatori allo scopo di definire le caratteristiche di cristallinità dei metalli supportati e per verificare la formazione della lega per le fasi attive bimetalliche. Le analisi sui catalizzatori sono state eseguite con un diffrattometro Bragg/Brentano Philips PW 1710 Panalytical, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ( $K\alpha, \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) effettuando analisi da 5 a 80° 2 $\theta$ , con acquisizioni di 2 sec. ogni 0,1° 2 $\theta$ .

### **3.6.3 Riduzione in programmata di temperatura**

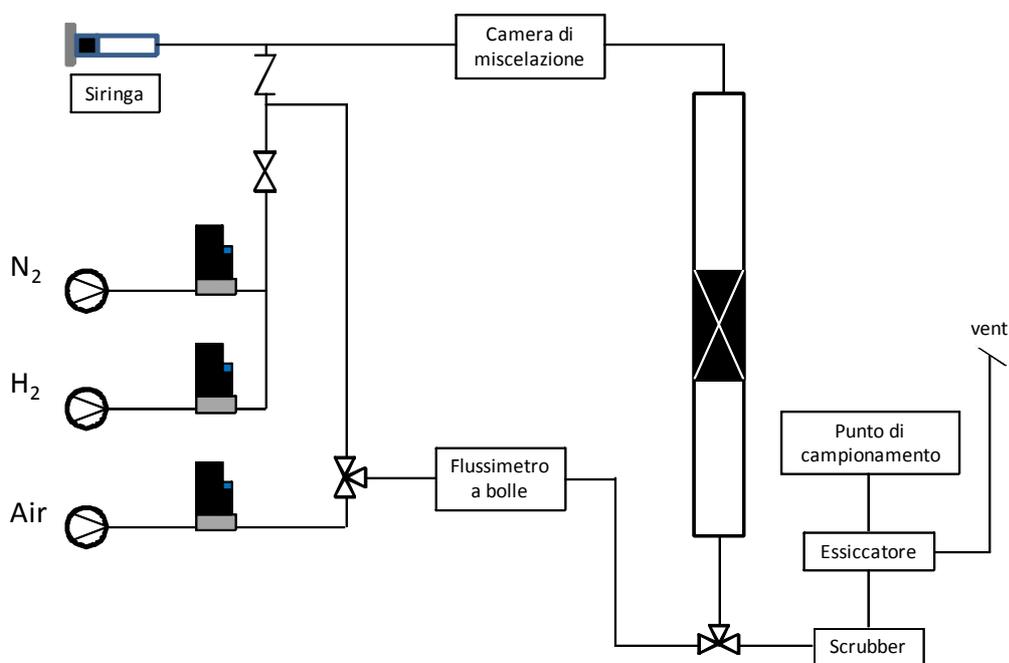
Questo strumento permette di osservare i comportamenti di un analita soggetto ad una corrente contenente un gas riducente (H<sub>2</sub>) in funzione dell'aumento di temperatura. I profili di riduzione dei catalizzatori sono ottenuti utilizzando uno strumento TPD/R 1100 Catalytic Surface Analyzer della ThermoQuest. L'analisi, effettuata su un campione di 0,06-0,07 g, richiede una fase di degasaggio in flusso di He di 20 ml/min da temperatura ambiente fino a 120 °C con un incremento di 10 °C/min; mantenendo poi il campione a 150 °C per 30 min. Le prove sono condotte in un flusso di 20 ml/min di una corrente di 5% (v/v) H<sub>2</sub>/Ar a 700 °C utilizzando la seguente programmata di temperatura:

- incremento di 10 °C/min da 60 °C a 700 °C;
- isoterma a 700 °C per 30 min;
- raffreddamento in flusso di He fino a 60 °C.

Lo strumento utilizza come rivelatore un TCD, inoltre accoppiando uno spettrometro di massa a quadrupolo per seguire lo sviluppo dei gas è possibile effettuare analisi di tipo TPRO/MS.

### 3.7 Test catalitici

I catalizzatori monometallici e bimetallici preparati sono stati utilizzati nella reazione di idrodeclorurazione dell'1,2-dicloro1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene (MVE) allo scopo di studiarne l'attività catalitica. La reazione è stata condotta in fase gas in un reattore tubolare in acciaio Hastelloy con diametro 0,95 cm assimilabile al modello di flusso a pistone a pressione atmosferica e alla temperatura di 250 °C. In Figura 4.7 è riportato uno schema a blocchi dell'impianto utilizzato.



**Figura 3.8** Schema a blocchi dell'impianto di laboratorio per la idrodeclorurazione dell'1,2-dicloro1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano

La miscela di reazione è composta da un flusso di N<sub>2</sub> (20 ml/min.), H<sub>2</sub> puro (7 ml/min.) ed AM (6,35 ml/min.) che prima di entrare nel reattore viene omogeneizzata in una camera di miscelazione a temperatura costante (T = 80 °C).

Ogni prova è stata condotta per 30 ore nelle seguenti condizioni:

- tempo di contatto di 2,5 sec.;
- temperatura di 250 °C;
- pressione di 1 atm.

Il reattore è riscaldato all'interno di un forno e la temperatura è rilevata da una termocoppia, inserita al centro del reattore stesso, in testa ed in coda sono presenti due fasce riscaldanti che evitano l'insorgere di fenomeni di condensazione. Inoltre in uscita al reattore è posizionato una trappola con acqua per l'abbattimento della componente acida dai prodotti di reazione. Prima del punto di campionamento per le analisi dei prodotti di reazione in fase gas è posizionata una trappola costituita da drierite (miscela di CaSO<sub>4</sub> e CoCl<sub>2</sub>) per l'abbattimento dell'acqua eventualmente presente nella corrente gassosa. Durante i test catalitici è stata valutata l'influenza del supporto e del contenuto dei due metalli sulla resa di reazione in condizioni operative costanti. Le prove catalitiche sono state condotte in continuo utilizzando la tecnica gascromatografica per studiare l'attività del catalizzatore nel tempo.

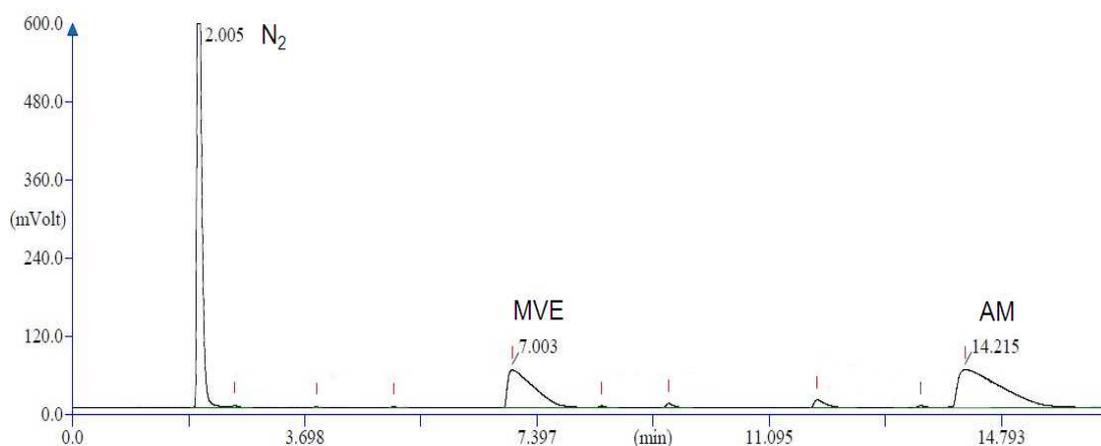
#### **3.7.1 Analisi della miscela di reazione**

Le analisi della miscela di fine reazione sono state effettuate utilizzando uno strumento GC (Thermo Trace GC) con rivelatore TCD, dotato di una colonna PoraBOND Q (Varian) per la separazione di composti volatili.

Come gas carrier viene utilizzato He e l'analisi è stata eseguita utilizzando la seguente rampa di temperatura:

- 40 °C per 3 minuti;
- riscaldamento di 10 °C/min. fino a 175 °C;
- riscaldamento di 20 °C/min. fino a 250 °C;
- plateau a 250 °C per 9 minuti.

In Figura 4.8 è riportato un tipico cromatogramma ottenuto dall'analisi eseguita sulla corrente gassosa in uscita dal reattore catalitico



**Figura 3.9** Esempio di cromatogramma che riporta i picchi dei diversi prodotti analizzati con relativi tempi di ritenzione.

Nel cromatogramma mostrato sono stati evidenziati, in ordine di uscita, il picco relativo all'azoto a 2 min., quello dell'MVE a 7 min. ed infine quello dell'AM a 14. Nelle analisi l'azoto è utilizzato come standard interno al fine di eliminare l'errore dovuto alla variabilità del volume iniettato in colonna (100 µl). Grazie allo standard interno, infatti, è possibile ricavare le concentrazioni dei prodotti di reazione normalizzate.

---

<sup>1</sup> S. Orтели “Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale AA. **2009-2010**, Università degli studi di Bologna.

<sup>2</sup> J. M. Thomas, W. J. Thomas “Principles and practice of heterogeneous catalysis” *VCH*, **1997**, 149.

<sup>3</sup> P. Brouwer “Theory of XRF” PANalytical B.V. **2006**, The Netherlands.

<sup>4</sup> P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd," *Phys. Rev. B*, Vol. 9, No. 12, 15 June 1974, pp. 5056-5070

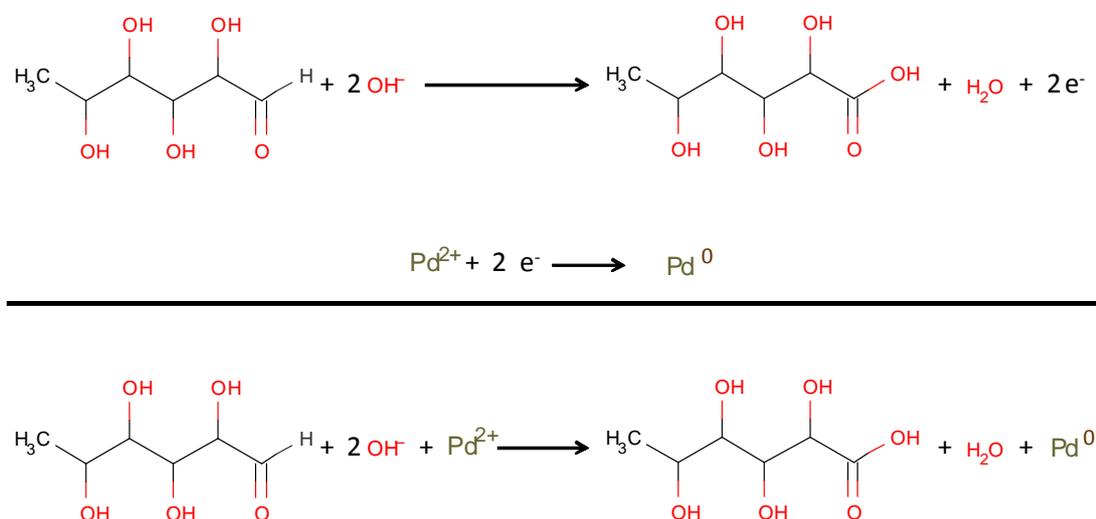
## CAPITOLO 4

### Risultati e discussioni

#### 4.1 Introduzione

Lo scopo della prima parte di questo lavoro di tesi è stato quello di produrre nanoparticelle monometalliche di Pd e bimetalliche di palladio e rame per riduzione dei precursori metallici con glucosio in solvente acquoso ed in presenza di NaOH e PVP (polivinilpirrolidone, agente stabilizzante). Tale procedura rappresenta un metodo di sintesi a basso impatto ambientale per la produzione di nanosospensioni metalliche.

La formazione delle nanoparticelle avviene secondo il meccanismo ossidoriduttivo riportato in Figura 4.1 proposito del palladio.



**Figura 4.1** Reazione redox per la sintesi delle nanoparticelle di Pd.

In presenza di una base, il glucosio subisce l'attacco nucleofilo dell'OH<sup>-</sup> al carbonile del gruppo aldeidico, formando l'acido gluconico: questo spiega come la presenza di

alcali aumenti il potere riducente del glucosio. Contemporaneamente a questa reazione di ossidazione, si ha la riduzione del catione metallico<sup>1</sup>.

Le sospensioni così sintetizzate sono state depositate, con il metodo della incipient wetness impregnation, su diversi supporti a base di TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>, previa opportuna concentrazione. La caratterizzazione è stata effettuata sia sulla sospensione delle nanoparticelle metalliche che sui catalizzatori finali.

I catalizzatori così preparati sono stati utilizzati per lo studio della reazione di idrodechlorurazione dell' 1,2 dicloro 1,2,2-trifloro-1-trifluorometossi etano (AM) a 1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi) etene (MVE).

### 4.2 Studi preliminari

Lo sviluppo e l'ottimizzazione della sintesi di nanoparticelle Pd/Cu è stata portata avanti sulla base dell'esperienza già acquisita sui sistemi bimetallici Au/Ag e Au/Cu<sup>2-3-4</sup>.

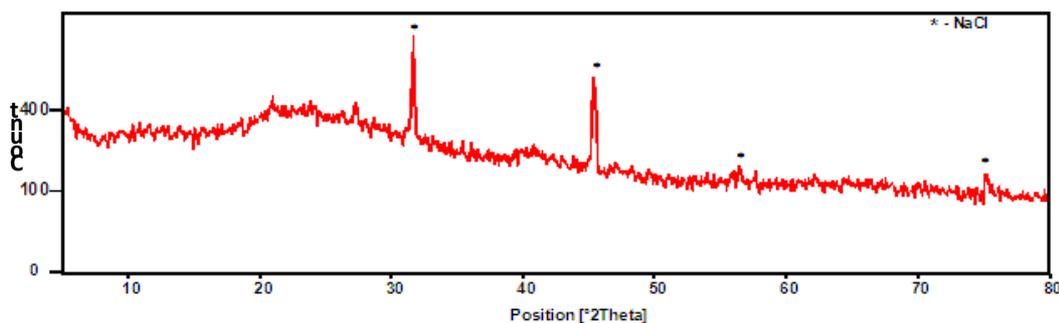
In questa fase preliminare del lavoro sono state ottimizzate le condizioni di riscaldamento e agitazione del sistema utilizzato per la sintesi e si sono ricercati i precursori metallici del Pd e del Cu più opportuni per garantire una buona riproducibilità di sintesi. La caratterizzazione delle sospensioni di nanoparticelle, mediante tecnica di Dynamic Light Scattering (DLS), ha permesso di valutare le dimensioni del raggio idrodinamico delle nanoparticelle e la tendenza di queste all'aggregazione.

I dati DLS ottenuti per le sospensioni Pd/Cu a diverso rapporto molare (1:1 e 1:2), preparati utilizzando diversi precursori del Pd [PdCl<sub>2</sub> e Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e del Cu [CuSO<sub>4</sub> e Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], sono riassunti in Tabella 4.1. Questi dati e le osservazioni effettuate nel corso della reazione ci hanno permesso di selezionare la coppia costituita dai precursori PdCl<sub>2</sub> e CuSO<sub>4</sub> quale ottimale per la preparazione delle sospensioni bimetalliche utilizzate per la sintesi dei catalizzatori.

<b>Rapporti molari Pd/Cu</b>	<b>Precursori metallici</b>	<b>Diametro idrodinamico (nm)</b>	<b>PdI</b>
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	PdCl <sub>2</sub> – CuSO <sub>4</sub>	52	0,25
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub>	PdCl <sub>2</sub> – CuSO <sub>4</sub>	51	0,24
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	PdCl <sub>2</sub> – Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50	0,26
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub>	PdCl <sub>2</sub> – Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	106	0,13
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	105	0,44
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub>	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80	0,44

**Tabella 4.1** Confronto dei risultati DLS ottenuti per le sospensioni Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> o Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub> sintetizzati con precursori metallici diversi.

La caratterizzazione delle sospensioni essiccate mediante diffrazione ai raggi X (XRD), della quale si riporta un esempio nella Figura 4.2, ha anche evidenziato la presenza di riflessi caratteristici a 31 e 45 °2θ, attribuibili alla formazione di NaCl, favorita dalla presenza di elevate quantità di cloruri e di NaOH in ambiente di reazione. La presenza di questo sale nella miscela di reazione in quantità significativa può influenzare negativamente la stabilità della sospensione favorendo la formazione di aggregati ed è stato quindi necessario minimizzarne la presenza.



**Figura 4.2** Analisi XRD di una sospensione con composizione Pd<sub>1</sub>Cl<sub>1</sub>.

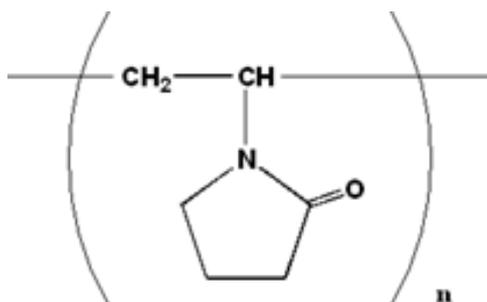
### 4.3 Studio della sintesi delle nanoparticelle

La sintesi delle nanoparticelle è stata effettuata in acqua ad una temperatura di 93°C, utilizzando come riducente il glucosio in presenza di soda e come stabilizzante il PVP. Il glucosio ha il compito di ridurre i sali precursori scelti nella fase di studio preliminare (PdCl<sub>2</sub> – CuSO<sub>4</sub>), coadiuvato dalla soda che ne aumenta il potere riducente facilitandone l'ossidazione, mentre il PVP stabilizza le nanoparticelle metalliche che si vengono a formare grazie ad interazioni di tipo sterico<sup>5</sup>. I rapporti molari dei diversi reagenti sono stata ottimizzati nel corso di tesi precedenti<sup>3</sup> per sistemi Au/Cu. In Tabella 4.2 sono riportate le composizioni delle fasi attive nanoparticellare in sospensione evidenziando il contenuto di rame crescente.

Sospensione	%mol [Pd]	%mol [Cu]	$\frac{[\text{PVP}]}{[\text{Pd}] + [\text{Cu}]}$	$\frac{[\text{NaOH}]}{[\text{Pd}] + [\text{Cu}]}$	$\frac{[\text{glucosio}]}{[\text{Pd}] + [\text{Cu}]}$
Pd	100	-	2,75	8	2
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub>	67	33	10,25	17	8,75
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	50	50	17,75	26	14
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub>	33	67	32,75	44	26

**Tabella 4.2** Composizione molare dei reagenti utilizzati nelle diverse sintesi.

La concentrazione dei reagenti è molto importante in quanto è in grado di influenzare la forma e le dimensioni medie delle nanoparticelle che si formano<sup>6</sup>. A questo proposito risulta fondamentale l'utilizzo di uno stabilizzante come il PVP, polimero idrosolubile, per ottenere nanoparticelle di dimensioni appropriate<sup>7</sup>.



**Figura 4.3** Monomero costitutivo del PVP.

La sintesi è stata effettuata in un sistema batch mantenuto sotto forte agitazione allo scopo di favorire l'omogeneità della soluzione, migliorando così la nucleazione delle nanoparticelle al momento dell'introduzione della soluzione dei precursori nell'ambiente di reazione.

#### **4.3.1 Analisi X Ray Fluorescence (XRF)**

Per la valutazione della resa di reazione delle sintesi sono state effettuate analisi quantitative mediante Fluorescenza a raggi X (XRF) sulle acque ottenute dopo dialisi delle sospensioni. Infatti, al fine di quantificare la quantità di precursore non ridotto a nanoparticella metallica, un'aliquota della sospensione di nanoparticelle è stata posta all'interno di una membrana osmotica di forma tubolare per 3 ore a contatto con una quantità nota di acqua distillata, oggetto poi dell'analisi XRF.

Con questa tecnica si è potuto separare le nanoparticelle metalliche, ritenute dalla membrana, dagli ioni metallici che, trasferitisi nell'acqua distillata al di fuori della membrana, sono oggetto dell'analisi in fluorescenza.

Nel corso dello sviluppo iniziale della sintesi delle nanoparticelle Pd/Cu, le rese in riduzione del rame, mostravamo valori compresi tra il 70% ed il 98%, evidenziando problemi nella procedura di sintesi. L'ottimizzazione effettuata sia sui sistemi di filtrazione utilizzati che sull'omogeneità dell'agitazione e riscaldamento nel reattore di sintesi hanno permesso di risolvere questi problemi e tutte le sospensioni descritte in questa tesi hanno evidenziato una resa di riduzione per entrambi i metalli del 100%.

### 4.3.2 Analisi mediante Dynamic Light Scattering (DLS)

Le sospensioni sintetizzate sono state analizzate mediante la tecnica del Dynamic Light Scattering (DLS), per avere una misura del diametro idrodinamico delle nanoparticelle presenti in sospensione.

Oltre a questo, con questa tecnica, è possibile valutare il PDI, ovvero l'indice di polidispersità, che permette di capire di quanto le misure ottenute si discostano dal valore medio e quindi quanto è omogenea la dimensione delle nanoparticelle formate.

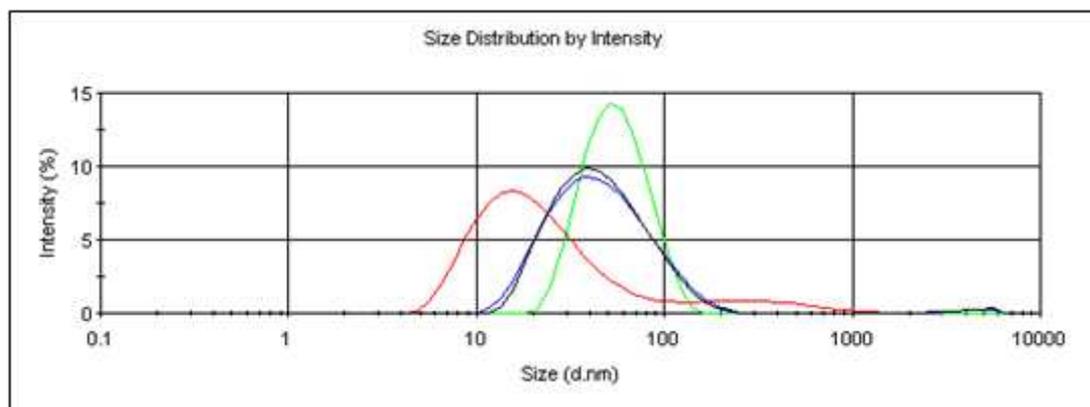
In Tabella 4.4. sono riportati i valori dei diametri idrodinamici medi ottenuti per le diverse sospensioni a contenuto crescente di Cu con i relativi PDI.

<b>Sospensione</b>	<b><math>\varnothing_{\text{medio}}</math> (nm)</b>	<b>PDI</b>
Pd	24	0,34
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub>	59	0,15
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	52	0,25
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub>	51	0,24

**Tabella 4.4** Diametro medio e di PDI delle sospensioni in funzione del contenuto di rame (misure DLS).

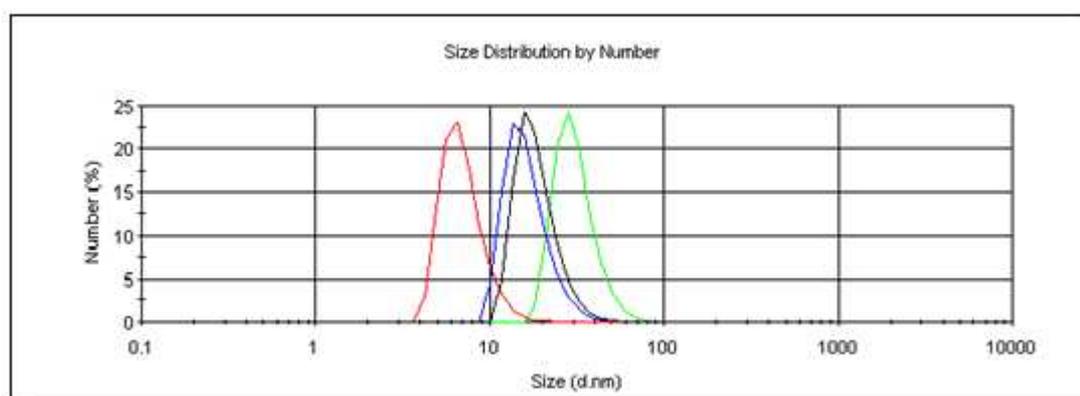
Come è possibile osservare dai dati riportati, la sospensione monometallica mostra diametro idrodinamico inferiore rispetto ai sistemi bimetallici preparati. In particolare l'aumento del diametro idrodinamico tra la sospensione contenente solo Pd e le altre a composizione di rame variabile potrebbe essere associato a fenomeni di aggregazione. Contrariamente a quanto osservato per i sistemi Au/Cu<sup>5</sup>, dove si era evidenziato un chiaro aumento del diametro idrodinamico all'aumentare del contenuto di rame, in questo caso non si osserva un andamento preciso. Nonostante questo, i valori relativi alla polidispersità migliorano all'aumentare del contenuto di rame contrariamente a quanto visto per i sistemi Au/Cu.

È possibile avere un miglior confronto dei risultati ottenuti osservando le curve che riportano i valori di intensità in funzione del diametro medio (Figura 4.4) o il numero di particelle in funzione del diametro medio (Figura 4.5).



**Figura 4.4** Diametro medio (DLS) delle nanoparticelle rispetto all'intensità %: — Pd; — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>0,5</sub>; — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>; — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>.

Questo tipo di rappresentazione consente di evidenziare abbastanza chiaramente un aumento del diametro idrodinamico medio delle nanoparticelle all'aumentare del contenuto di rame. Inoltre si può notare come il diametro medio ottenuto valutando il numero di particelle e non l'intensità del segnale (che dipende maggiormente dalle particelle di grandi dimensioni) mostri una dimensione media molto più piccola (5-20 nm rispetto a 20-50 nm). Si tenga comunque conto che queste analisi evidenziano un diametro idrodinamico in sospensione e sono fortemente influenzati dai fenomeni di aggregazione presenti nel sol, per cui differenze dimensionali significative tra campioni a diversa composizione potrebbero anche essere dovute a diversa stabilità delle sospensioni ottenute.



**Figura 4.5** Diametro medio (DLS) delle nanoparticelle espresso rispetto al numero di nanoparticelle presenti: — Pd; — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>0,5</sub>; — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>; — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>.

### 4.3.3 Analisi mediante diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi XRD permette di ricavare informazioni relative alle dimensioni e alle strutture reali dei cristalliti della fase attiva formati durante la sintesi.

Le prime analisi XRD sono state condotte su sospensioni essiccate di Pd e Pd-Cu con diverso rapporto molare. Nei diffrattogrammi riportati in Figura 4.6, acquisite in condizioni piuttosto veloci (step di  $0,1^\circ 2\theta$  e tempo per step di 2 secondi) mostrano chiaramente la presenza dei riflessi tipici del cloruro di sodio, derivante dall'utilizzo del precursore  $\text{PdCl}_2$  e dall'aggiunta di NaOH. Inoltre si evidenzia un riflesso piuttosto allargato a intorno a  $40^\circ 2\theta$  che potrebbe essere attribuito ad una fase di Pd metallico. (numero di reference NaCl 01-070-2509; Pd 01-087-0643)

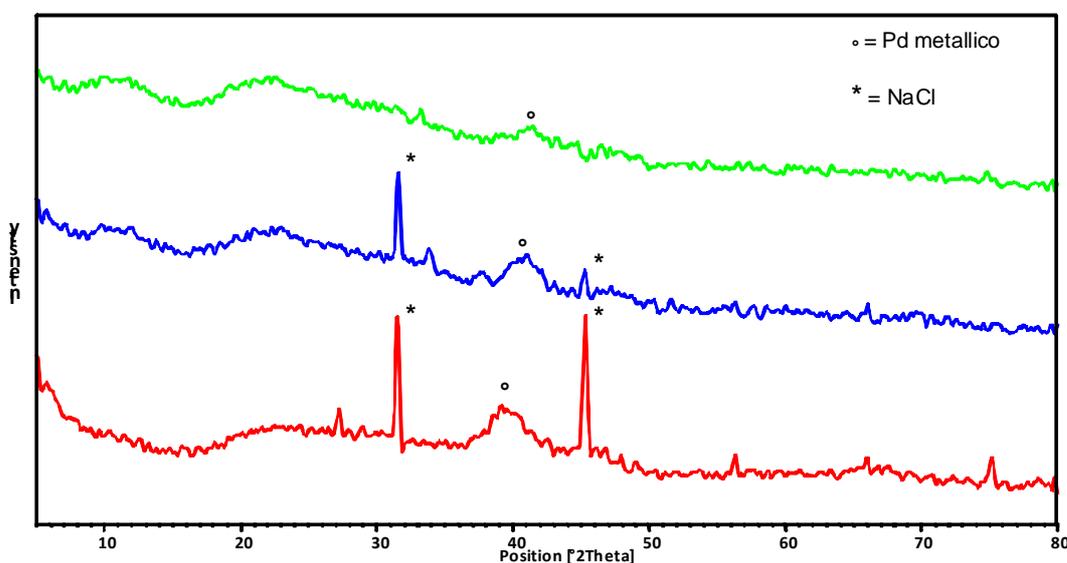
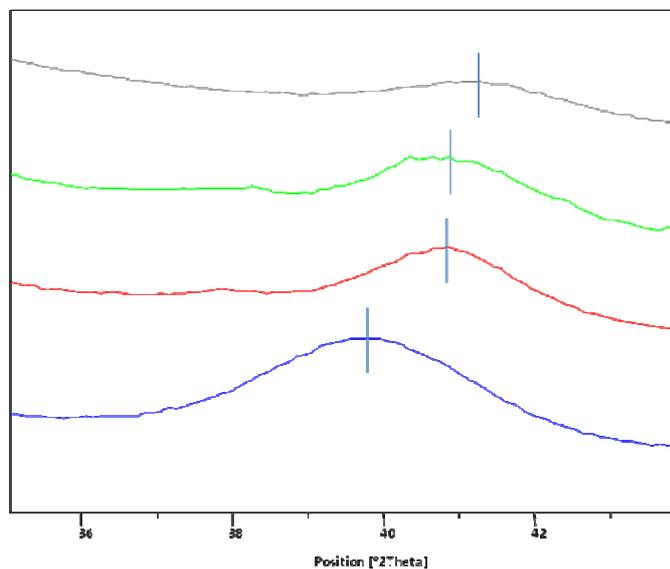


Figura 4.6 Diffrattogrammi RX di sospensioni Pd/Cu a diverso contenuto

di rame: — Pd —  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$  —  $\text{Pd}_1\text{Cu}_2$

Allo scopo di investigare ulteriormente la possibilità di identificare le fasi cristallizzate nel corso della sintesi delle nanoparticelle è stata effettuata un'analisi XRD molto lenta (step =  $0,1^\circ 2\theta$ , tempo per step di 800 secondi) nella zona  $35-43^\circ$  in cui cadono i riflessi principali di numerose specie di Pd e leghe Pd/Cu. Come si nota dai diffrattogrammi riportati in Figura 4.7 si verifica uno spostamento del riflesso principale, caratteristico dell'Pd ( $39,7^\circ 2\theta$  e Ref. 01-087-0643) verso gradi  $2\theta$  maggiori, al crescere del contenuto di Cu. Questo fatto supporta l'ipotesi di

formazione di una lega Pd/Cu già in fase di sintesi delle nanoparticelle; inoltre si nota come a questo aumento corrisponda una diminuzione di intensità del riflesso.



**Figura 4.7** Diffratogrammi delle sospensioni sintetizzate: — Pd — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>0,5</sub>  
— Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>

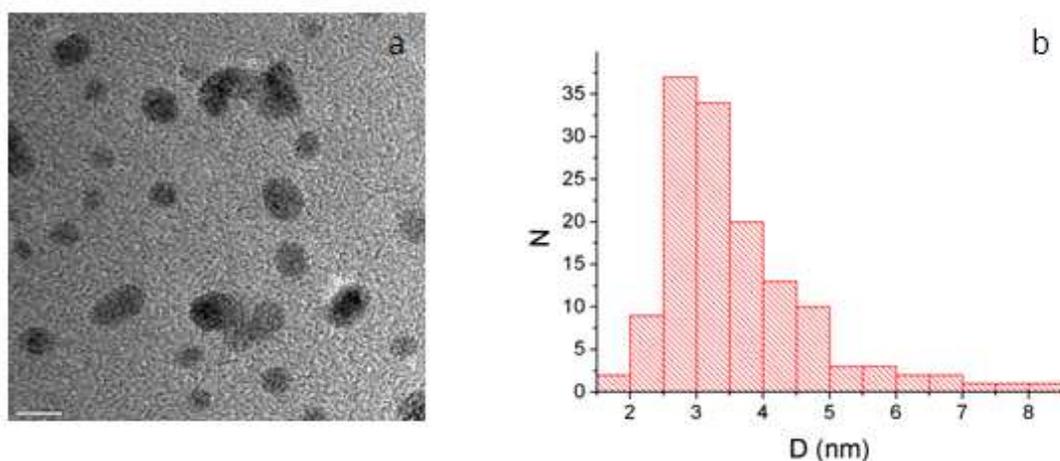
Grazie a questi risultati è stato possibile, applicando l'equazione di Debye-Scherrer, stimare le dimensioni dei cristalliti primari presenti nei diversi campioni (Tabella 4.5). Questi risultati ci consentono di evidenziare come questa metodologia di sintesi porti a cristalliti di dimensione molto piccole (~ 4nm) e come, contrariamente a quanto osservato al DLS, l'aumento del contenuto di Cu porti ad una diminuzione del diametro medio dei cristalliti nanoparticelle.

Sospensione	Dimensioni dei cristalliti (nm)
Pd	4,5
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub>	4,3
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	4,3
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub>	4,1

**Tabella 4.5** Dimensione media dei cristalliti nelle sospensioni a diverso contenuto di rame

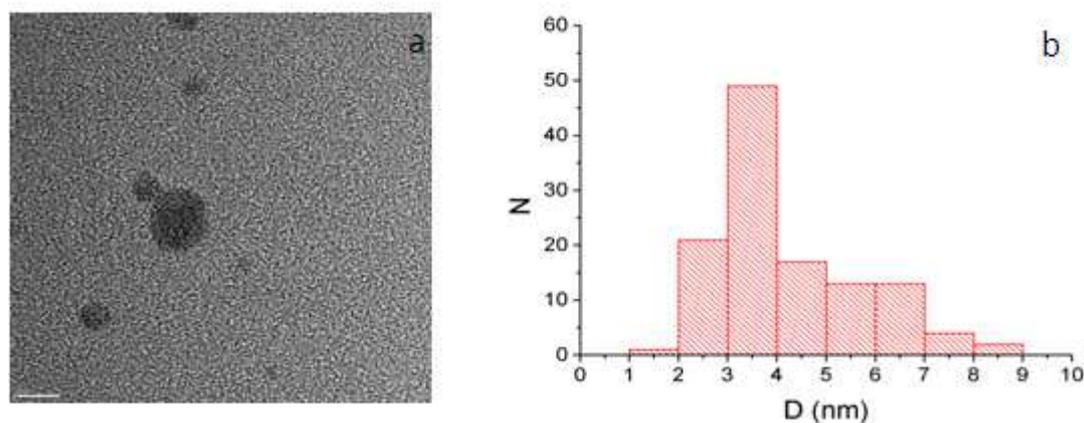
#### 4.3.4 Analisi mediante microscopia in trasmissione (TEM)

Per mezzo dell'analisi TEM è stato possibile studiare le dimensioni delle nanoparticelle costituenti la fase attiva, la loro struttura e composizione in relazione all'aumento del contenuto di rame. In Figura 4.8a è riportata l'immagine HREM delle particelle presenti nella sospensione di solo palladio, le particelle risultano di forma sferica e dai dati di diffrazione elettronica è stato possibile stabilire che la struttura cristallina delle particelle è compatibile con una cella cubica a facce centrate con parametro di 0.38 nm. Il diametro medio delle particelle, stimato su una popolazione di circa 130 individui in zone diverse del campione, è di 3,7 nm con deviazione standard di 1.1 nm (Figura 4.8b).



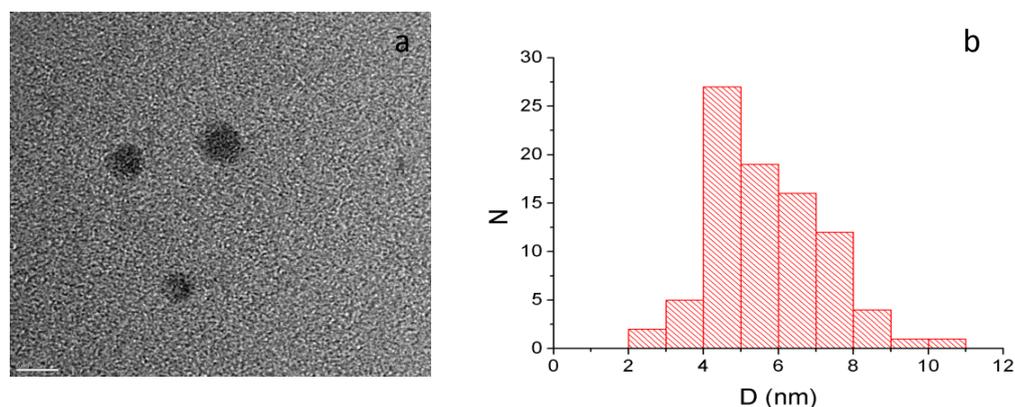
**Figura 4.8** a) Immagini HREM della sospensione di Pd,  
 b) Distribuzione dimensionale delle particelle della sospensione di Pd.

In Figura 4.9a l'immagine HREM mostra particelle di forma sferica costituenti la sospensione di Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>. L'analisi dei dati di diffrazione elettronica ha permesso di stabilire che la struttura cristallina delle particelle è compatibile con una cella cubica di dimensioni identiche a quelle riscontrare per il solo palladio. Il diametro medio, stimato su una popolazione di circa 120 individui, delle particelle è di 4,2 nm con deviazione standard di 1.5 nm (Figura 4.9b).



**Figura 4.9** a) Immagini HREM della sospensione di Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>,  
 b) Distribuzione dimensionale delle particelle della sospensione di Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>.

Le analisi TEM per la sospensione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub> hanno mostrato, dall'immagine HREM riportata in Figura 4.10a, particelle di forma sferica. L'analisi dei dati di diffrazione elettronica ha permesso di stabilire che la struttura cristallina delle particelle è compatibile con una cella cubica di dimensioni identiche a quelle riscontrate per i due test precedenti. Il diametro medio delle particelle, stimato su una popolazione di circa 90 individui, è di 5,7 nm con deviazione standard di 1,5 nm (Figura 4.10b).



**Figura 4.10** a) Immagini HREM della sospensione di Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>,  
 b) Distribuzione dimensionale delle particelle della sospensione di Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>.

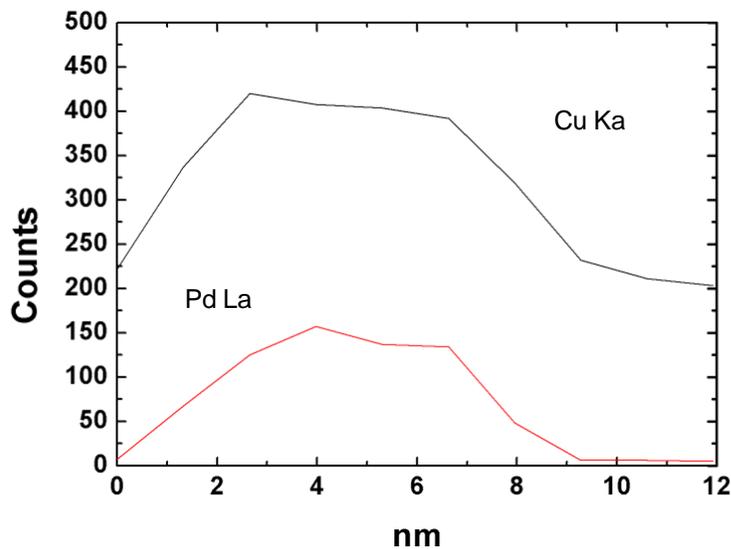
Dal confronto dei diametri medi ottenuti dalle analisi di diffrazione elettronica per le tre sospensioni studiate è possibile evidenziare un aumento del diametro medio delle nanoparticelle in funzione della quantità di rame (Tabella 4.6). Questi dati evidenziano un andamento opposto a quanto osservato per le dimensioni dei

cristalliti stimate all’XRD, in entrambe i casi comunque, le dimensioni rilevate sono circa 4 nm.

Sospensione	Diametro medio dei cristalliti (nm)
Pd	3,7
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	4,2
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub>	5,7

**Tabella 4.6** Misure dei diametri medi delle nanoparticelle Pd e Pd-Cu determinati al TEM.

L’analisi TEM si è dimostrata fondamentale per verificare l’effettiva presenza della lega Pd-Cu e della sua composizione, anche se questo dato non è stato facilmente determinabile a causa della griglia di rame per il portacampione. Infatti gli elettroni retro diffusi colpendo la griglia hanno generato un segnale che si è sovrapposto a quello derivante dal campione. La Figura 4.11 mostra il profilo di microanalisi su una particella contenuta nella sospensione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>, i cluster all’interno di questa sospensione sono costituiti da una lega Pd-Cu il cui rapporto 1:1.



**Figura 4.11** Profilo di microanalisi di una particella presente nella sospensione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>.

La Figura 4.12 mostra il profilo di microanalisi su una particella contenuta nella sospensione  $\text{Pd}_1\text{Cu}_2$ , i cluster all'interno di questa sospensione presentano un rapporto Cu/Pd significativamente maggiore di quello del campione  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ . Il dato è confermato dai dati ottenuti all'XRD ma non ci permette di definire con esattezza in che rapporto palladio e rame si trovino all'interno della lega.

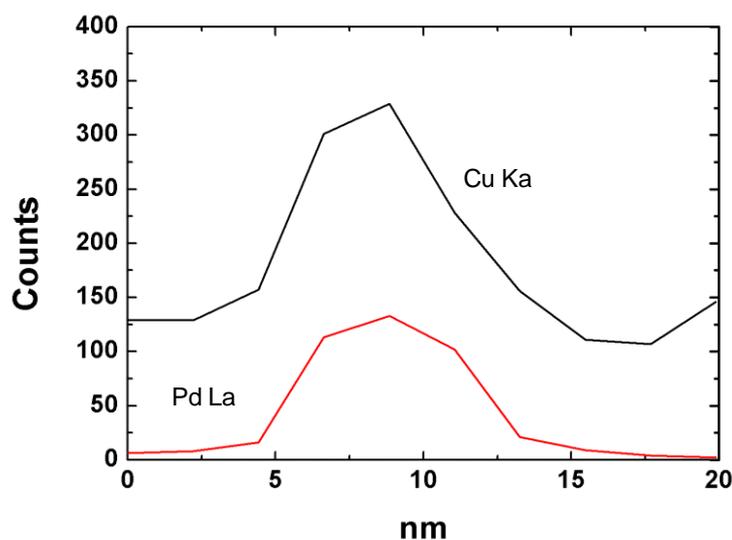


Figura 4.12 Profilo di microanalisi di una particella presente nella sospensione  $\text{Pd}_1\text{Cu}_2$ .

I dati TEM mostrano un andamento nelle misure dei diametri medi delle nanoparticelle opposto a quanto osservato per le dimensioni dei cristalliti stimate all'XRD. In entrambe i casi, comunque, le dimensioni rilevate sono circa 4 nm.

#### 4.4 Preparazione e caratterizzazione di catalizzatori supportati

Le sospensioni sintetizzate sono state utilizzate per preparare catalizzatori a base di Pd e Pd/Cu supportati su ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) e ossido di silicio ( $\text{SiO}_2$ ) con la tecnica di incipient wetness impregnation. In Tabella 4.7 sono riportate i dati relativi alle analisi porosimetriche eseguite su entrambi i supporti prima dell'impregnazione, allo scopo di definire le distribuzioni dimensionali dei pori in relazione alle aree superficiali.

<b>Campione</b>	<b>Area superficiale (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Area micropori (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Ø medio micropori (Å)</b>	<b>Ø medio mesopori (Å)</b>	<b>Ø medio pori (Å)</b>
SiO <sub>2</sub> Grace 1302	389	166	12,5	116	106
TiO <sub>2</sub> -DT 51 Millennium	85,6	4,8	-	126	151

**Tabella 4.7** Dati delle analisi porosi metriche relative ai campioni si SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>.

Le sigle relative ad i vari catalizzatori preparati e le varie composizioni utilizzate. In Tabella 4.8 sono riportate le sigle relative ad i vari catalizzatori preparati e le varie composizioni utilizzate.

<b>Catalizzatore</b>	<b>Sospensione</b>	<b>Supporto</b>	<b>Cu (%wt)</b>	<b>Pd (% wt)</b>	<b>Metallo tot (%wt)</b>
Pd – Ti	Pd	TiO <sub>2</sub>	-	1	1
0,5Pd – Ti	Pd		-	0,5	-
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub> – Ti	Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub>		0,3	1	1,3
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> – Ti	Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>		0,6	1	1,6
Pd – Si	Pd	SiO <sub>2</sub>	-	1	1
0,5Pd – Ti	Pd		-	0,5	-
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub> – Si	Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub>		0,3	1	1,3
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> – Si	Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>		0,6	1	1,6

**Tabella 4.8** Etichetta e composizione dei catalizzatori preparati da sols preformati in funzione del tipo di supporto.

Dopo la fase di impregnazione tutti i catalizzatori sono stati essiccati per 12 ore a 120°C ed in seguito caratterizzati allo scopo di definire con maggiore chiarezza il sistema supporto-fase attiva. Inoltre alcuni campioni sono stati calcinati a 400°C in aria.

Inoltre per permettere il confronto con sistemi standard preparati con un metodo classico descritto in letteratura, sono stati preparati alcuni campioni impregnando direttamente la soluzione dei sali precursori (Tabella 4.9)

<b>Catalizzatore</b>	<b>Sospensione</b>	<b>Supporto</b>	<b>Cu %wt</b>	<b>Pd % wt</b>	<b>Metallo tot %wt</b>
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -Ti-I	Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	TiO <sub>2</sub>	1	1	2
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -Si-I	Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	SiO <sub>2</sub>	1	1	2

**Tabella 4.9** Sigla e composizione dei catalizzatori preparati direttamente dai sali precursori in funzione del tipo di supporto.

#### 4.4.1 Sistemi Pd e Pd/Cu supportati su TiO<sub>2</sub>

Su tutti i campioni studiati sono state effettuate alcune caratterizzazioni come la misura di area superficiale (BET), l'analisi XRD, l'analisi TPR e TPR-MS, e l'analisi porosimetria.

##### *Analisi di area superficiale e porosimetria.*

Con la tecnica di analisi porosimetrica e il metodo BET è stato possibile valutare l'area superficiale e la distribuzione di porosità dei catalizzatori preparati su titania dopo essiccamento e calcinazione. I dati ottenuti utilizzando i catalizzatori preparati da nanoparticelle preformate sono stati confrontati con quelli ottenuti da impregnazione con i sali precursori.

La Tabella 4.10 riporta i diversi dati ottenuti sui catalizzatori studiati. Questi risultati mostrano come le impregnazioni portino la fase metallica ad occupare parzialmente i pori della titania, infatti si nota un decremento significativo rispetto all'area superficiale del supporto tal quale. Questa diminuzione di area superficiale è tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di fase attiva, a causa delle maggiori quantità di disperdente e riducente rispetto ai sistemi monometallici, la variazione di area superficiale potrebbe anche essere imputata, come osservato per altri sistemi<sup>3</sup> ad una parziale chiusura dei pori dovuta alla presenza di composti organici pesanti.

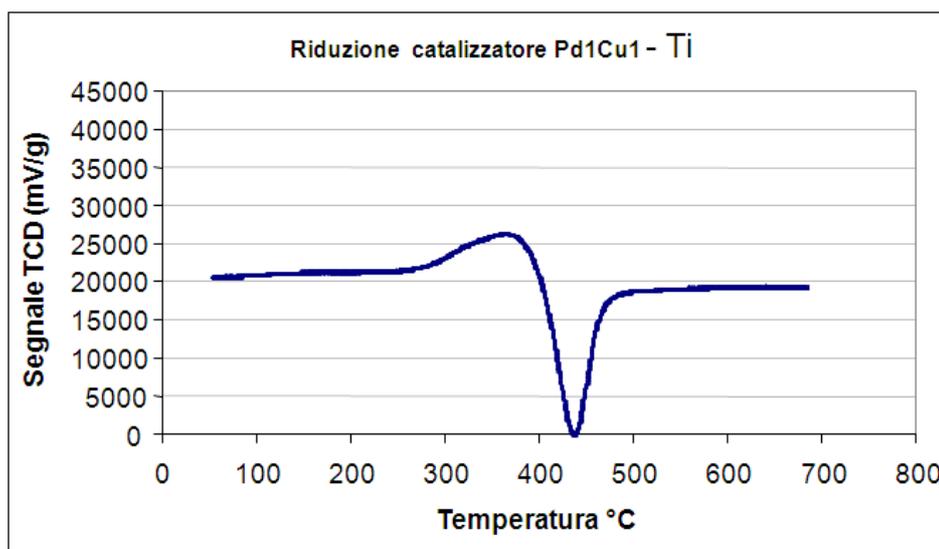
I valori di area superficiale ottenuti dopo calcinazione in aria non mostrano però un ripristino dell'area superficiale dopo il trattamento termico, e questo potrebbe indicare una scarsa influenza dei residui organici su questo.

<b>Campione</b>	<b>Area sup.(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Area sup. Calcinato (m<sup>2</sup>/g)</b>
TiO <sub>2</sub>	84	–
0,5Pd–Ti	78	76
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub> –Ti	73	70
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> –Ti	63	60
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> –Ti-I	71	74

**Tabella 4.10** Area superficiale dei catalizzatori supportati su TiO<sub>2</sub>.

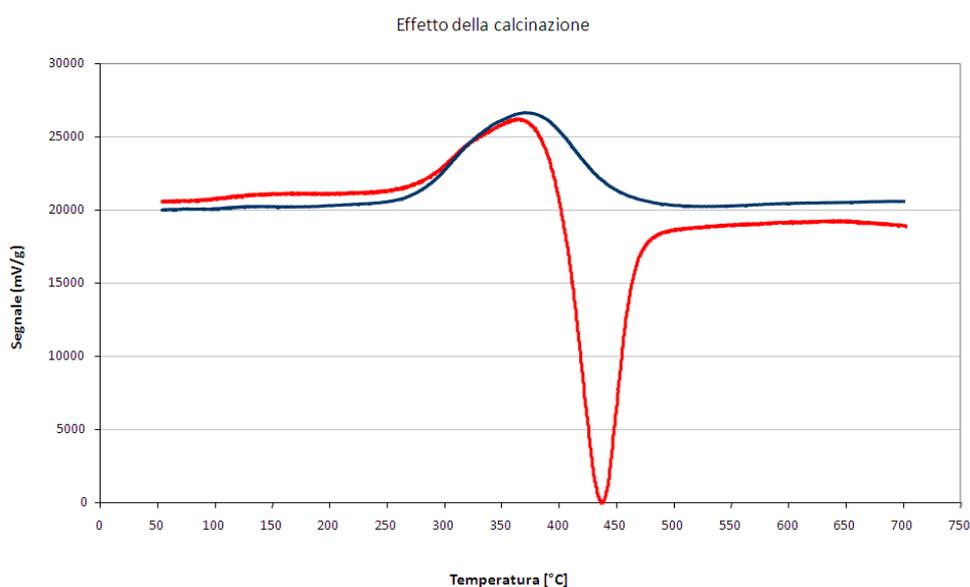
*Analisi termiche in programmata di temperatura e spettrometria di massa*

In Figura 4.13 è riportata l'analisi in programmata di temperatura (TPR) relativa al campione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti essiccato. Nel range di temperatura comprese tra 200 e 500°C il catalizzatore evidenzia due fenomeni distinti. In un primo momento, fino al raggiungimento di 380°C, si osserva un massimo nel profilo di riduzione, dovuto ad un consumo di idrogeno, mentre ad una temperatura di circa 440°C, si osserva un minimo nel profilo. La presenza di questo minimo è probabilmente da attribuirsi al desorbimento di composti organici, residui dalla reazione di sintesi delle nanoparticelle, adsorbiti sulla superficie del catalizzatore.



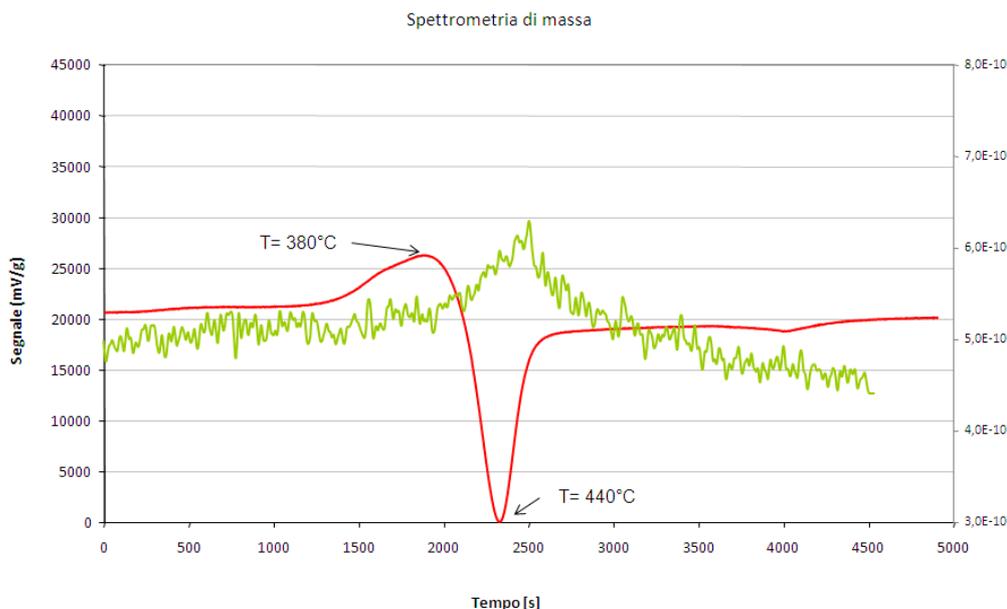
**Figura 4.13** Analisi TPR del campione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti essiccato.

Al fine di confermare l'attribuzione del picco negativo al TCD quale segnale dovuto al desorbimento di residui organici decomponibili con un trattamento termico ad alta temperatura è stato effettuata un'analisi TPR sul campione  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1\text{-Ti}$  calcinato a  $450^\circ\text{C}$  in aria. In effetti, dal grafico di confronto (Figura 4.14) si può notare l'assenza del minimo a  $440^\circ\text{C}$  per il campione calcinato ( $\text{Pd}_1\text{Cu}_1\text{-Ti-C}$ ) mentre è presente il picco di riduzione a bassa temperatura.



**Figura 4.14** Profili di riduzione per un campione  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1\text{-Ti}$  essiccato ( $120^\circ\text{C}$ ) e calcinato ( $450^\circ\text{C}$ ).

Per cercare di meglio comprendere la natura dei componenti che desorbono dal campione nel corso dell'analisi i gas in uscita dallo strumento TPR sono stati analizzati ulteriormente con la spettrometria di massa. Purtroppo la scarsa sensibilità dello strumento non ha permesso l'identificazione di elementi molto significativi. L'unica variazione sensibile osservata sul segnale è quella dell' $\text{H}_2$  (Figura 4.15) indice di un rilascio di questo componente nel corso della trasformazione che avviene a  $440^\circ\text{C}$ .

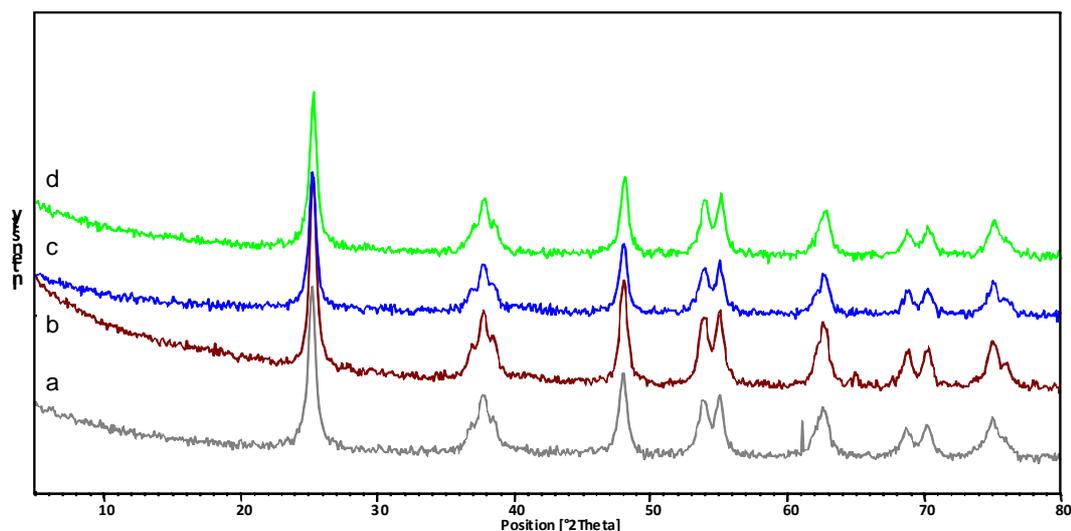


**Figura 4.15** Analisi TPR-MS del campione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti essiccato.

### Analisi XRD

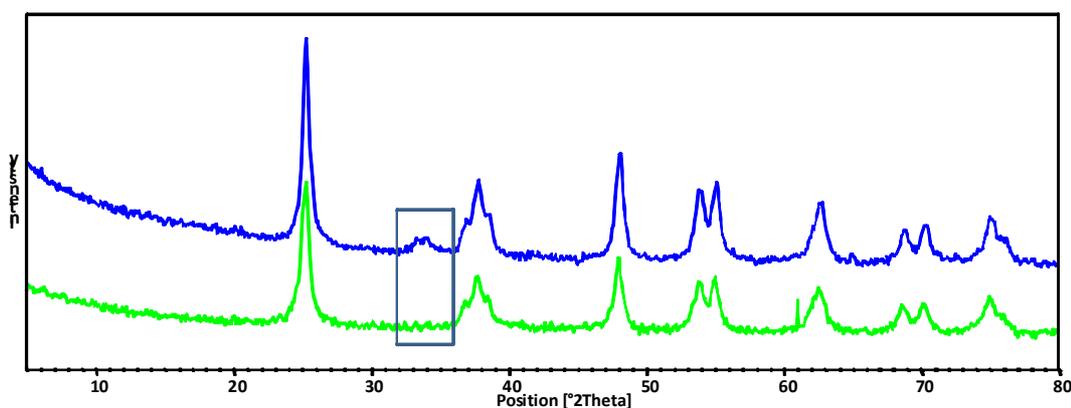
Sui catalizzatori sintetizzati sono state effettuate le analisi XRD, per identificare il tipo di fasi presenti e per determinare la dimensione media dei cristalliti della fase attiva (se determinabile).

I diffrattogrammi dei campioni essiccati preparati da nanoparticelle supportate a diverso rapporto Pd/Cu sono riportati in Figura 4.16 (diffrattogrammi a-c). Dai dati è possibile identificare i riflessi della titania, presente sotto forma di anatase mentre non si evidenziano, anche con acquisizioni più lente, i riflessi relativi a composti di Pd e Cu. Il campione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti-I preparato mediante impregnazione, diffrattogramma d, non mostra la presenza di riflessi attribuibili a PdCl<sub>2</sub> e CuSO<sub>4</sub>, precursori della fase attiva.



**Figura 4.16** Difrattogrammi dei catalizzatori supportati su  $\text{TiO}_2$ : a) — Pd-Ti; b) —  $\text{Pd}_1\text{Cu}_{0,5}$ -Ti; c) —  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ -Ti; d) —  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ -Ti-I

Allo scopo di studiare gli effetti sulla fase attiva della calcinazione dei catalizzatori in aria a  $450^\circ\text{C}$  le analisi XRD sono state condotte anche sul campione  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ -Ti dopo trattamento termico a  $450^\circ\text{C}$  in aria (campione  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ -Ti-C). Il confronto tra i diffrattogrammi dei campioni prima e dopo calcinazione sono riportati in Figura 4.17, dove è possibile notare, per il campione calcinato, un riflesso a  $33,8^\circ$   $2\theta$ , attribuibile ad una fase di ossido di palladio formata durante la calcinazione (Ref. JCPDS-ICDD 00-043-1024). La dimensioni dei cristalliti di ossido di palladio formate in queste condizioni è stata stimata all'incirca a 7 nm.



**Figura 4.17** Difrattogrammi XR del campione  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ -Ti prima e dopo la calcinazione: —  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ -Ti; —  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ -Ti-C

#### 4.4.2 Sistemi Pd e Pd/Cu supportati su SiO<sub>2</sub>

Anche in questo caso, su tutti i catalizzatori preparati sono state effettuate caratterizzazioni quali la misura dell'area superficiale e l'analisi XRD.

##### *Analisi mediante BET*

L'analisi con il metodo BET dei catalizzatori supportati su SiO<sub>2</sub> ad alta area superficiale (Grace DAVICAT 13021 ha permesso di evidenziare una diminuzione dell'area superficiale di circa 100 m<sup>2</sup>/g in seguito alla fase di impregnazione (Tabella 4.11) questa diminuzione non sembra essere correlabile con il carico di fase attiva e di rame sul supporto, infatti si nota una diminuzione inferiore all'aumentare del contenuto di Cu nella fase attiva, nonostante queste nanoparticelle contengano una frazione di organico superiore. La calcinazione ha permesso di ripristinare parzialmente le aree superficiali dei catalizzatori portando questo parametro ad un valore di circa 360 m<sup>2</sup>/g.

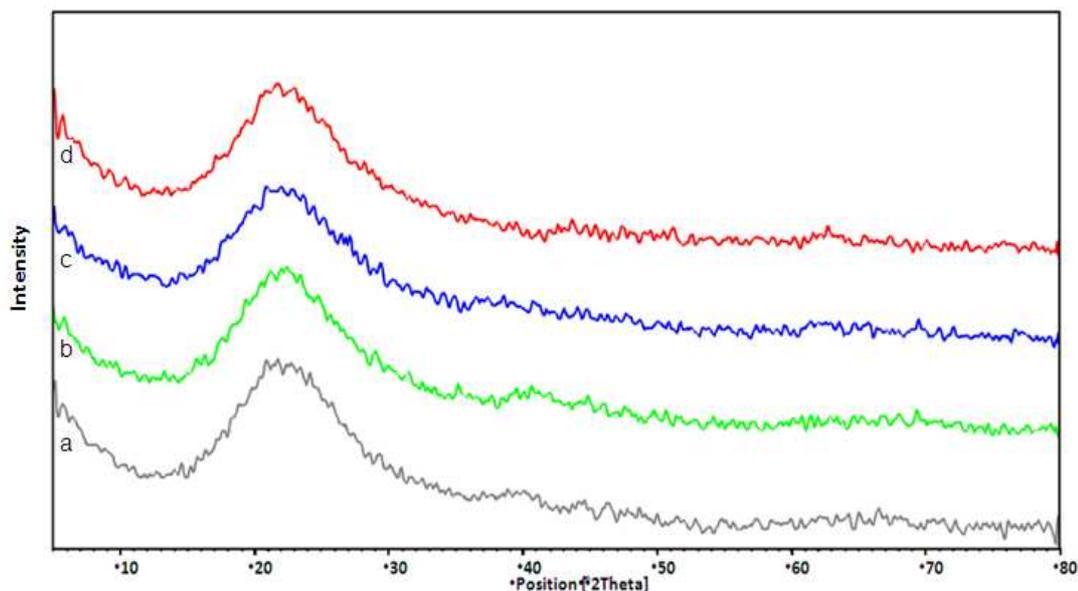
<b>Campione</b>	<b>Area sup. (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Area sup. Calcinato (m<sup>2</sup>/g)</b>
SiO <sub>2</sub>	446	-
0.5Pd-Si	356	367
Pd-Si	320	362
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub> -Si	329	362
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -Si	340	360
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -Si-I	340	360

**Tabella 4.11** Area superficiale di catalizzatori supportati su SiO<sub>2</sub>.

##### *Analisi XRD*

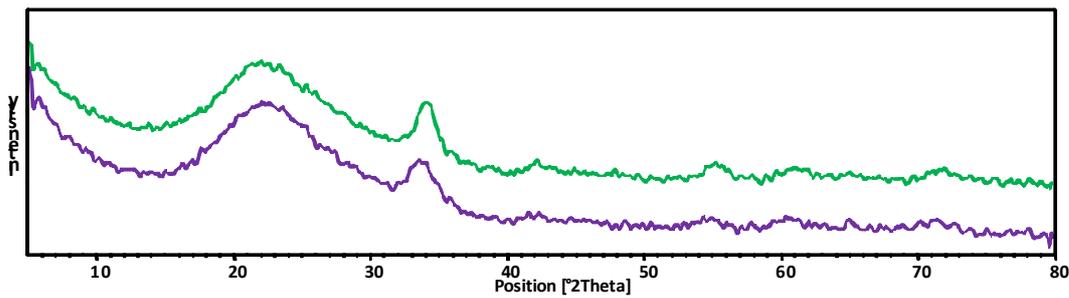
I diffrattogrammi dei campioni essiccati preparati da nanoparticelle supportate su SiO<sub>2</sub> a diverso rapporto Pd/Cu sono riportati in Figura 4.18 (diffrattogrammi a-c). Come per i campione supportati su TiO<sub>2</sub>, anche in questo caso, è possibile osservare il diffrattogramma caratteristico del supporto mentre non si evidenziano i riflessi relativi a composti di Pd e Cu. Nei diffrattogrammi a e b è possibile riscontrare la presenza di un riflesso particolarmente allargato a circa 40° 2θ, che in queste

condizioni di analisi risulta non sufficientemente definito per essere identificato ed utilizzato nel calcolo delle dimensioni dei cristalliti. Il campione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Si-I, preparato mediante impregnazione, diffrattogramma d, non mostra la presenza di riflessi attribuibili al PdCl<sub>2</sub> e CuSO<sub>4</sub>, precursori della fase attiva.



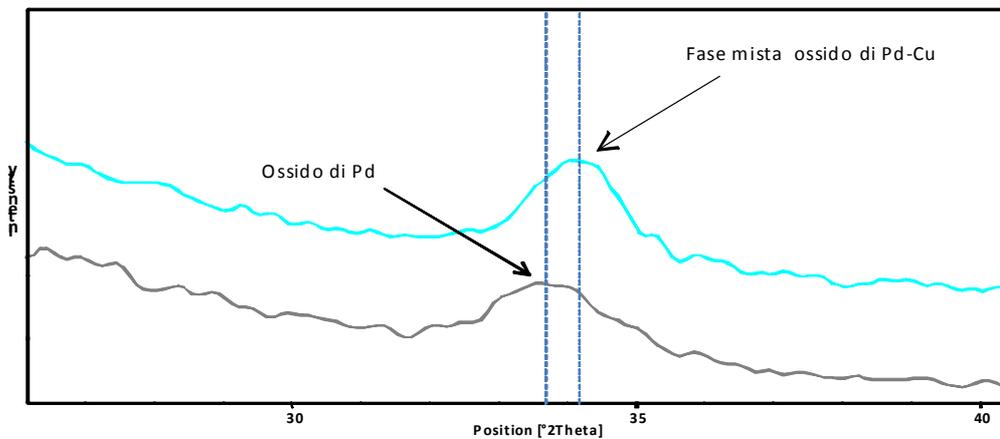
**Figura 4.18** Diffrattogrammi XR di campioni Pd/Cu supportati su SiO<sub>2</sub>  
essiccati: — Pd-Si — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>0,5</sub>-Si — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Si — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Si-I

Allo scopo di studiare gli effetti della calcinazione in aria sulla fase attiva supportata su SiO<sub>2</sub>, le analisi XRD sono state condotte anche sui campioni Pd-Si e Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Si dopo trattamento termico a 450°C in aria (single materiali Pd-Si-C e Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Si-C rispettivamente). Il confronto tra i due campioni calcinati è riportato in Figura 4.19. Anche con questo supporto, come con la titania è possibile notare che la calcinazione comporta l'ossidazione della fase attiva e porta alla comparsa di un riflesso a circa 34 °2θ.



**Figura 4.19** Difrattogrammi XR di campioni Pd/Cu supportati su SiO<sub>2</sub> calcinati — Pd-Si-C — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>0,5</sub>-Si-C.

Confrontando i diffrattogrammi dei campioni calcinati ed ingrandendo il riflesso a 34 °2θ è stato possibile riconoscere uno spostamento del massimo in funzione del contenuto di rame del campione. In Figura 4.20 sono riportati gli ingrandimenti dei campioni calcinati presenti in Figura 4.19. Da questo confronto risulta evidente uno spostamento del riflesso per il catalizzatore contenente rame. E' stato possibile identificare il riflesso a 34,2 °2θ osservabile nel diffrattogramma relativo al campione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>0,5</sub>-Si-C come una fase mista di ossido di palladio e ossido di rame (Ref.JCPDS-ICDD 00-044-0185). Applicando l'equazione di Debye Scherrer sul riflesso presente per i campioni calcinati, è possibile stimare le dimensioni dei cristalliti presenti sul supporto. I dati sono riportate in Tabella 4.12. Come si può notare da questi risultati il diametro dei cristalliti aumenta leggermente con l'introduzione del rame nella fase attiva.



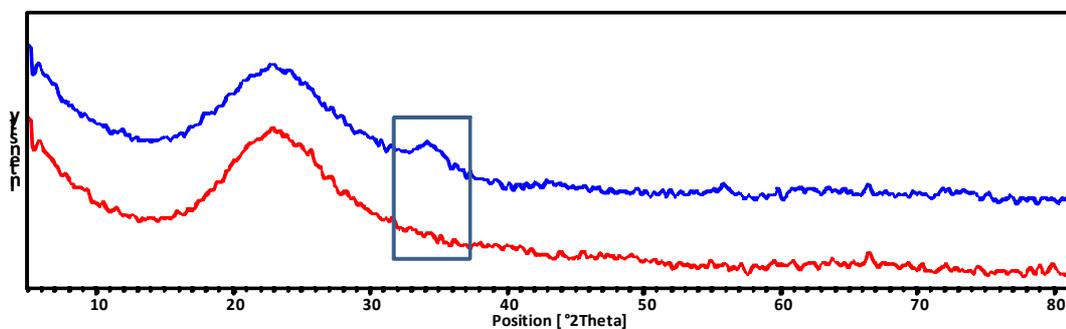
**Figura 4.20** Ingrandimento dei diffrattogrammi relativi ai catalizzatori calcinate supportate su silice: — Pd-Si-C — Pd<sub>1</sub>Cu<sub>0,5</sub>-Si-C.

Catalizzatore	Ø medio (nm)
Pd-Si-C	4,7
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub> -Si-C	5,8

**Tabella 4.12** Diametro medio dei cristalliti della fase attiva per i catalizzatori Pd e Pd/Cu calcinati in aria.

Per evidenziare eventuali differenze nelle fasi formate, è stato preparato un catalizzatore monometallico a base di Pd con un contenuto di fase attiva inferiore al 1% generalmente utilizzato per la preparazione dei catalizzatori. Anche per questo campione, chiamato 0.5Pd-Si è stato verificato l'effetto della calcinazione a 450°C in aria (codice campione 0.5Pd-Si-C).

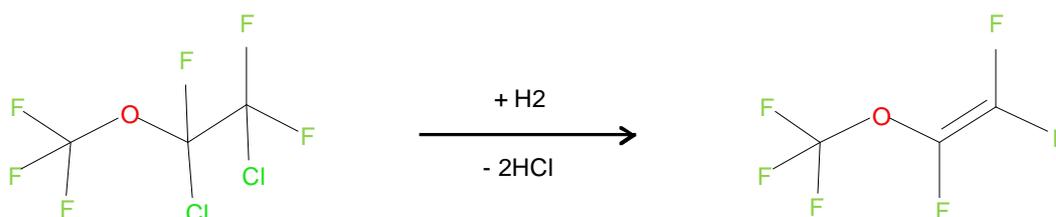
I diffrattogrammi sono riportati in Figura 4.21. Anche in questo caso è possibile notare come dopo la fase di calcinazione il catalizzatore subisca una ossidazione della fase attiva evidenziata dalla presenza del riflesso a circa 34 °2θ. La stima della dimensione dei cristalliti per il materiale calcinato identifica un valore pari a 4,2 nm, paragonabile a quello ottenuto per il campione Pd-Ti-C (circa 7 nm).



**Figura 4.21** Diffrattogrammi XR del campione 0.5Pd-Si essiccato e calcinato

## 4.5 Prove catalitiche

I catalizzatori a base di Pd e Pd-Cu supportate su titania e silice sono state oggetto di studi catalitici nella reazione di dechlorurazione assistita da idrogeno del 1,2-dicloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano (AM) a 1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene (MVE).



La reazione è stata condotta in un reattore a letto fisso assimilabile al modello di flusso a pistone. Le condizioni operative riportate in Tabella 4.13 sono state fissate grazie a studi di ottimizzazione condotti precedentemente ed in particolare sono limitate, per quanto concerne la temperatura, dalla degradazione termica del prodotto di reazione.

<b>Condizioni operative</b>		
<b>T (°C)</b>	<b><math>\tau</math> (sec)</b>	<b>P (atm)</b>
250	2,5	1

**Tabella 4.13** Condizioni operative.

La corrente gassosa costituita da azoto (20 ml/min), idrogeno (7 ml/min) e AM (6,3 ml/min) viene alimentata al reattore dopo una fase di omogeneizzazione in una camera di miscelazione a circa 80°C. La corrente gassosa in uscita dal reattore depurata dall'HCl, HF ed H<sub>2</sub>O è stata analizzata per gascromatografia. I sistemi catalitici sono stati testati in reazione per circa 30 ore.

In Tabella 4.14 sono riportati tutti i catalizzatori utilizzati nelle prove catalitiche.

Catalizzatore	Supporto	%wt Cu	% wt Pd
Pd-Ti	TiO <sub>2</sub>	-	1
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub> -Ti		0,3	1
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -Ti		0,6	1
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -Ti-I		1,2	1
0.5Pd-Si	SiO <sub>2</sub>	-	0.5
Pd-Si		-	1
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>0,5</sub> -Si		0,3	1
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -Si		0,6	1
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -Si-I		1,2	1

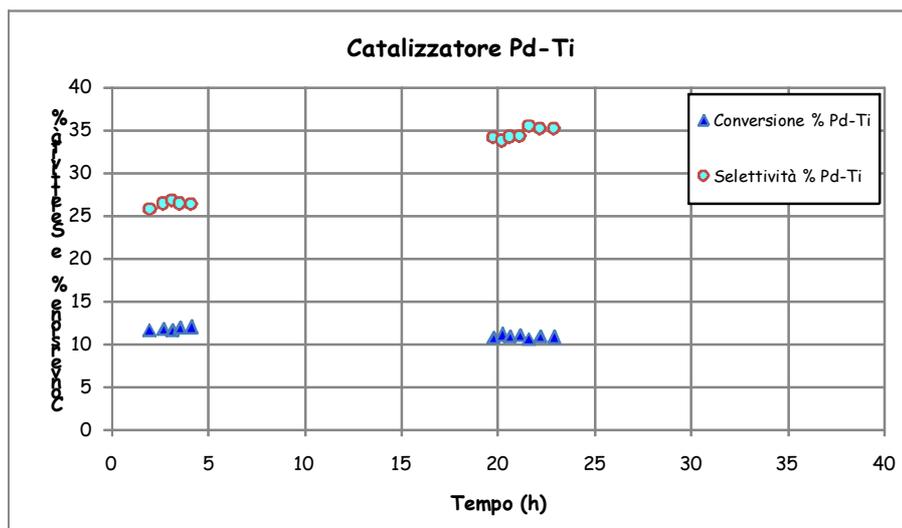
**Tabella 4.14** Catalizzatori impiegati nei test catalitici.

Prima del test catalitico i catalizzatori preparati da nanoparticelle preformate sono stati calcinati a 450°C in aria per 3 ore in modo da eliminare l'organico residuo presente sulle nanoparticelle e poi ridotti con H<sub>2</sub> puro in reattore a 300°C per 3 ore.

I campioni preparati mediante impregnazione diretta dei precursori metallici sono stati invece preparati utilizzando la classica procedura descritta in letteratura<sup>8</sup>, con una riduzione in H<sub>2</sub> puro a 300°C per 3 ore.

#### 4.5.1 Attività catalitiche dei sistemi Pd e Pd/Cu supportati su TiO<sub>2</sub>

I primi sistemi catalitici studiati per la reazione di deidrociorazione sono stati quelli supportati su TiO<sub>2</sub>. In Figura 4.22 sono riportati i valori di conversione percentuale di AM (CF<sub>3</sub>OCFCICF<sub>2</sub>Cl) e di selettività a MVE (CF<sub>3</sub>OCCF=CF<sub>2</sub>) per il catalizzatore monometallico contenente l'1% di Pd supportato su titania. Come si può notare dai dati riportati, nelle blande condizioni utilizzate il catalizzatore mostra una discreta conversione (circa 12%) ma una selettività nel prodotto voluto molto bassa (25-35%).



**Figura 4.22** Conversione e selettività per il catalizzatore di Pd supportati su  $\text{TiO}_2$ .

Introducendo il Cu nella fase attiva si nota una significativa perdita di attività (Figura 4.23), che dal 12% passa al 7 e 6% rispettivamente per i catalizzatori  $\text{Pd}_1\text{Cu}_{0,5}\text{-Ti}$  e  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1\text{-Ti}$  ma evidenzia un drastico aumento della selettività (Figura 4.20) che raggiunge dopo 30 ore di reazione, il 72% per entrambi i campioni bimetallici studiati.

Nel dettaglio, i dati riportati in Figura 4.24 indicano come ad un aumento della concentrazione di rame presente nella fase attiva corrisponda un aumento della selettività percentuale a MVE, inoltre si nota un incremento notevole della selettività nel tempo per tutti i catalizzatori ed una stabilizzazione delle prestazioni per tempi di marcia superiori alle 20 ore di reazione.

Durante le 30 ore di reattività tutti i catalizzatori mostrano una leggera ma progressiva disattivazione, indipendentemente dal contenuto di Cu piuttosto diverso, nel tempo, e si stabilizzano a valori di conversione e selettività molto simili.

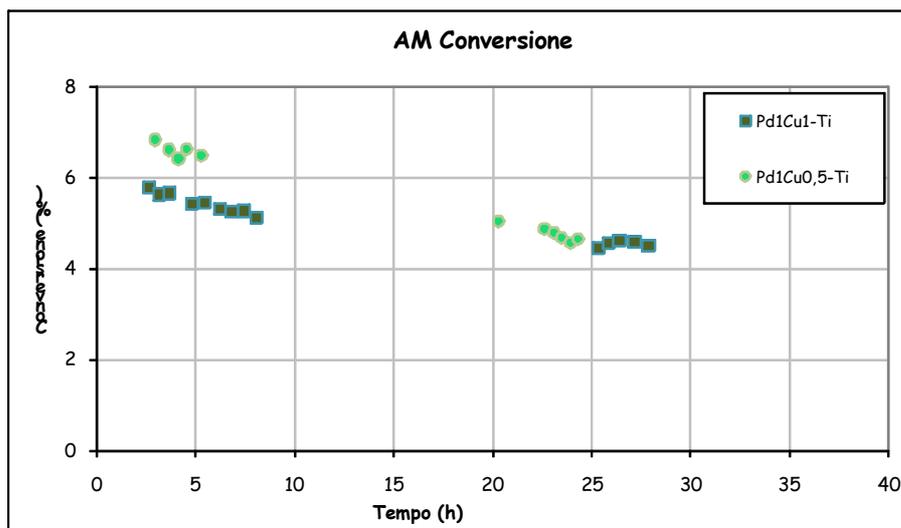


Figura 4.23 Conversione del  $\text{CF}_3\text{OCFCICF}_2\text{Cl}$  per catalizzatori di Pd e Pd/Cu su  $\text{TiO}_2$ .

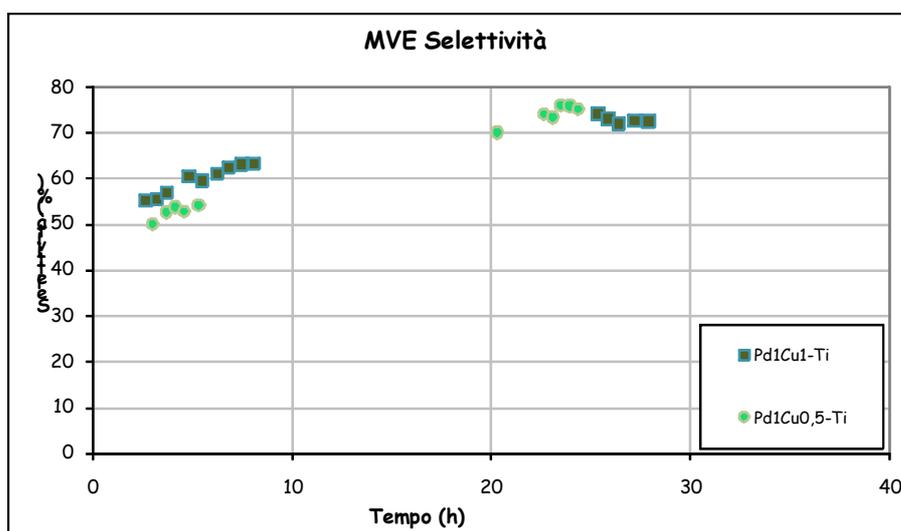
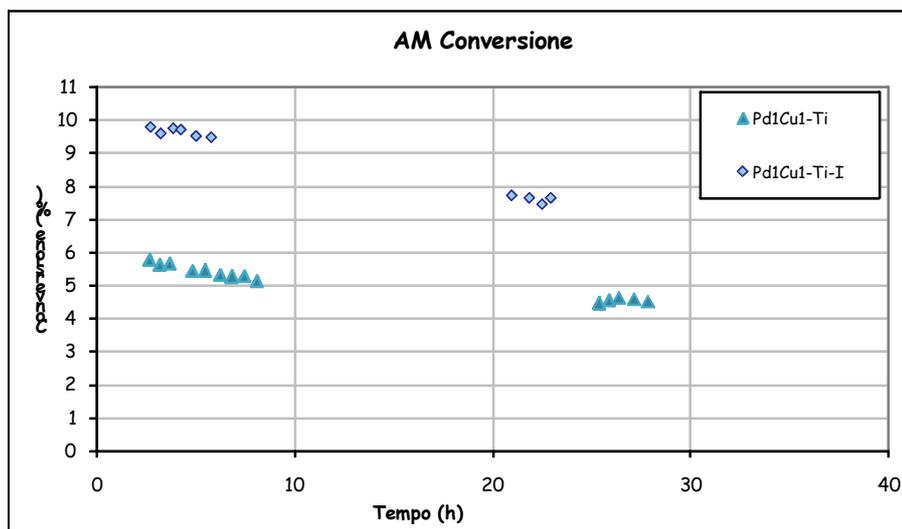


Figura 4.24 Selettività in  $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$  per catalizzatori di Pd e Pd/Cu su  $\text{TiO}_2$ .

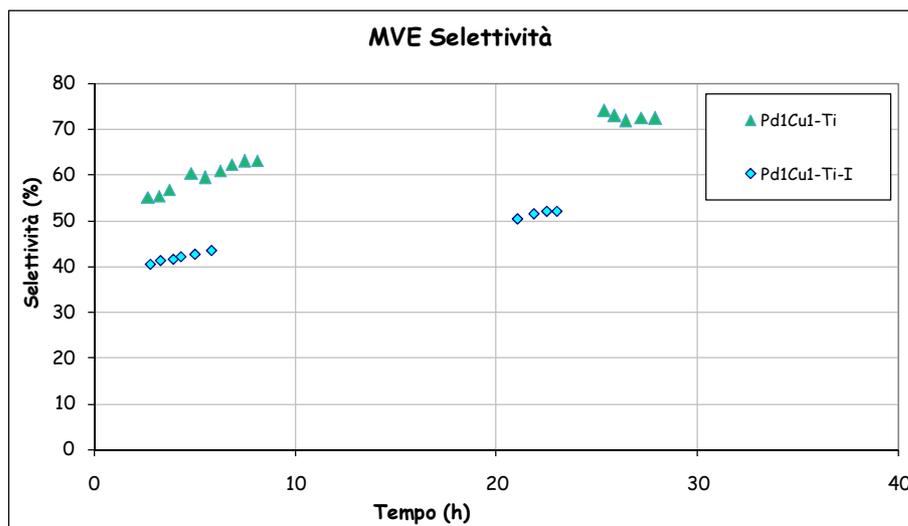
Poiché generalmente i catalizzatori utilizzati per queste reazioni di idrodeclorurazione vengono preparati per impregnazione<sup>8</sup>, in questa fase è stato sintetizzato un campione con apporto molare Pd/Cu=1:1 (sigla Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti-I) da confrontare con il campione preparato da nanoparticelle. Prima del test catalitico, il catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti-I è stato attivato in H<sub>2</sub> puro a 300°C senza nessun trattamento di calcinazione in aria. In Figura 4.25 vengono confrontate le prestazioni catalitiche in termini di conversione percentuale dei due sistemi. Il catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti da nanoparticelle preformate mostra una conversione iniziale del 6% che a causa di fenomeni di disattivazione diminuisce nel tempo stabilizzandosi dopo 20 ore

ad un valore del 4,5%. D'altra parte il catalizzatore impregnato, Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti-I, fin dalle prime ore di reazione mostra conversione dell'AM superiore, anch'essa affetta da disattivazione nel tempo. Dall'iniziale conversione dell'10% si passa in 20 ore a valori del 7,5%.



**Figura 4.25** Effetto del metodo di preparazione del catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti sulla conversione dell'AM.

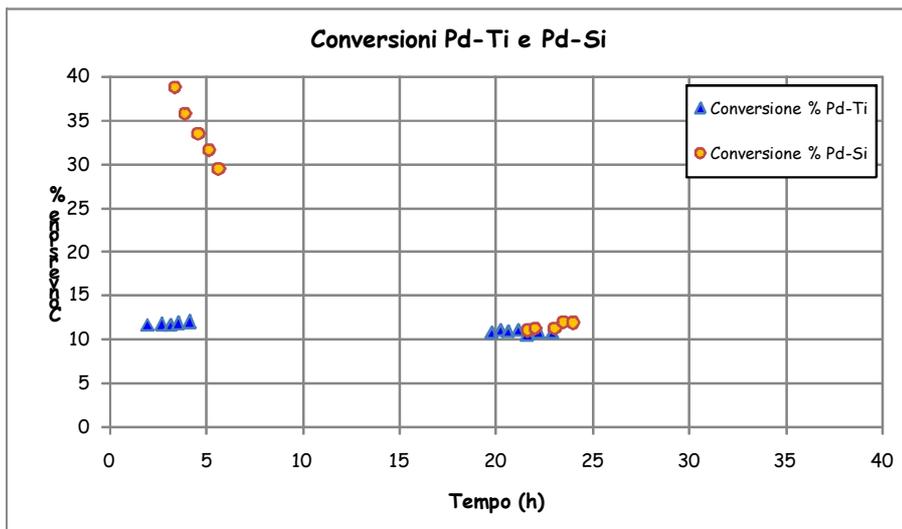
Le prestazioni catalitiche in termini di selettività a MVE relativi ai test effettuati sugli stessi catalizzatori sono riportati in Figura 4.26. Da questi dati si nota come il catalizzatore preparato da nanoparticelle preformate sia più selettivo di quello preparato per impregnazione. Infatti per il campione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti-I la selettività a MVE è pari al 40% e migliora nel tempo fino al 52%, mentre il secondo catalizzatore mostra sin dal principio una selettività più alta, che dal 55% aumenta fino al 72%.



**Figura 4.26** Effetto del metodo di preparazione del catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti sulla selettività a MVE.

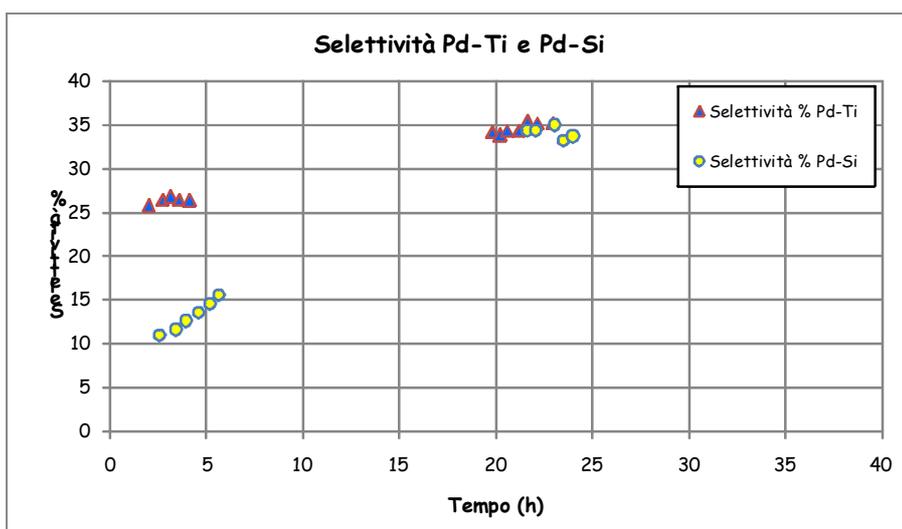
#### 4.5.2 Attività catalitiche dei sistemi Pd e Pd/Cu supportati su SiO<sub>2</sub>

Come per i catalizzatori a base di Pd e Pd-Cu supportati su titania, anche per quelli supportati su silice sono stati svolti test catalitici per la reazione di deidroclourazione dell'AM ad MVE. In Figura 4.27 sono confrontati i valori di conversione percentuale di AM (CF<sub>3</sub>OCFCICF<sub>2</sub>Cl) per i catalizzatori monometallici contenenti l'1% di Pd supportati su titania (Pd-Ti) e su silice (Pd-Si). Come si può notare dai dati riportati, nelle stesse condizioni di reazione, i due catalizzatori mostrano andamenti iniziali notevolmente diversi, il che può dipendere dalla grande differenza di area superficiale dei supporti utilizzati. Il catalizzatore Pd-Si mostra una buona conversione (circa 40%) nelle primissime ore di reazione che cala rapidamente, stabilizzandosi, dopo 20 ore di reazione, su valori molto bassi identici a quelli del Pd-Ti (circa 12%). La causa di questa forte disattivazione può essere imputata alla degradazione del supporto ad opera dell'HF formato in grande quantità durante la reazione.



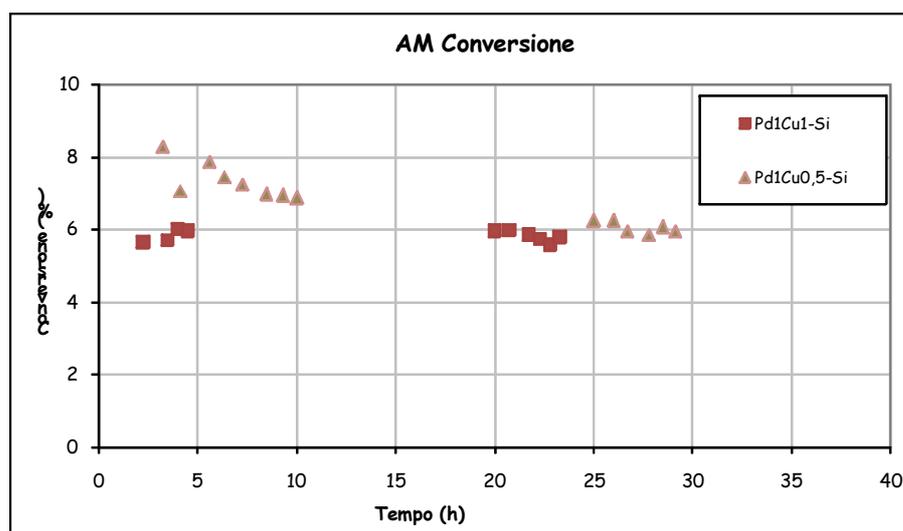
**Figura 4.27** Confronto delle conversioni percentuali di AM per i catalizzatori di Pd supportati su  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ .

I dati riportati in Figura 4.28 mostrano come, nelle prime ore di reazione il catalizzatore supportato su silice abbia una selettività percentuale a MVE molto bassa (circa 10%), inferiore anche al catalizzatore monometallico supportato su titanio. Nel tempo comunque si nota un maggior incremento rispetto al Pd-Ti. Trascorse 20 ore di reazione i valori in termini di selettività percentuale a MVE si stabilizzano al 35% come quanto osservato per il catalizzatore Pd-Ti.



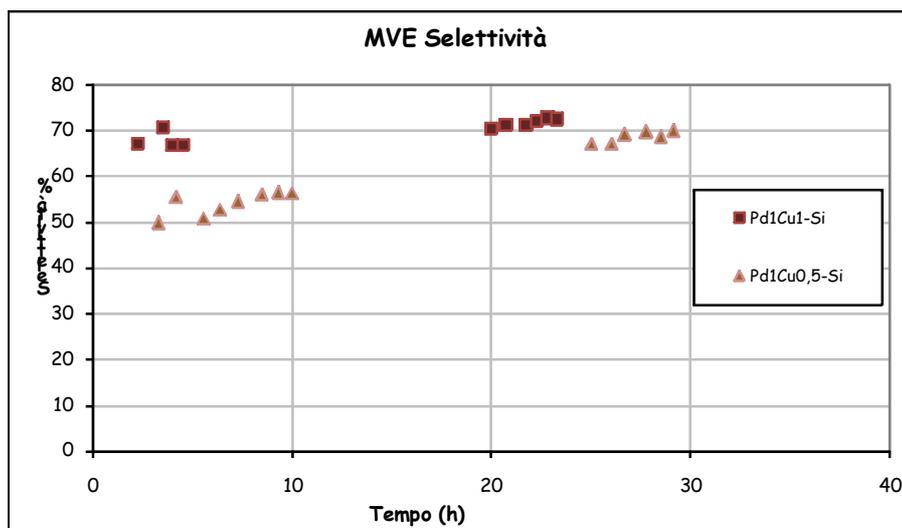
**Figura 4.28** Confronto delle selettività percentuali a MVE per i catalizzatori di Pd supportati su  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ .

L'aggiunta di Cu ai catalizzatori monometallici supportati su silice ha permesso di osservare, nelle prime ore di reazione, una notevole diminuzione nei valori in termini di conversione percentuale, che dal 40% passa al 6 e 8% rispettivamente per i catalizzatori  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1\text{-Si}$  e  $\text{Pd}_1\text{Cu}_{0,5}\text{-Si}$ . Il catalizzatore  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1\text{-Si}$  non mostra variazioni nel suo andamento, rimanendo stabile al 6%, mentre il  $\text{Pd}_1\text{Cu}_{0,5}\text{-Si}$ , soggetto a disattivazione, perde in termini di conversione. Trascorse 20 ore di reazione i valori per i catalizzatori sono simili e costanti (Tabella 4.29). Contrariamente a quanto atteso, i catalizzatori bimetallici supportati su silice non hanno mostrato dati di conversione significativamente maggiori rispetto ai bimetallici supportati su titania, nonostante il valore di area superficiale 5 volte superiore.



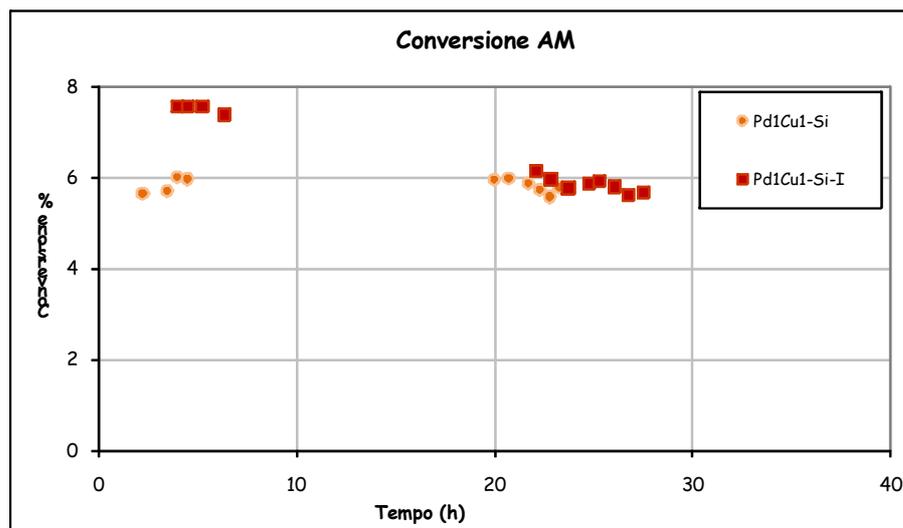
**Figura 4.29** Effetto del metodo di preparazione del catalizzatore  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1\text{-Si}$  sulla conversione dell'AM.

I dati riportati in Figura 4.30, relativi a catalizzatori a base di Pd-Cu supportati su silice, evidenziano un notevole aumento in termini di selettività percentuale a MVE rispetto al catalizzatore monometallico. Inoltre si nota un incremento significativo per il catalizzatore a più basso contenuto di rame ( $\text{Pd}_1\text{Cu}_{0,5}\text{-Si}$ ) che dal 50% passa al 70%. Nel corso delle 30 ore di reazione i due catalizzatori, pur avendo un contenuto di rame diverso, acquisiscono valori di selettività molto simili. Confrontando i catalizzatori a base di Pd-Cu impregnati su silice e su titania non si notano differenze significative in termini di selettività percentuale a MVE.



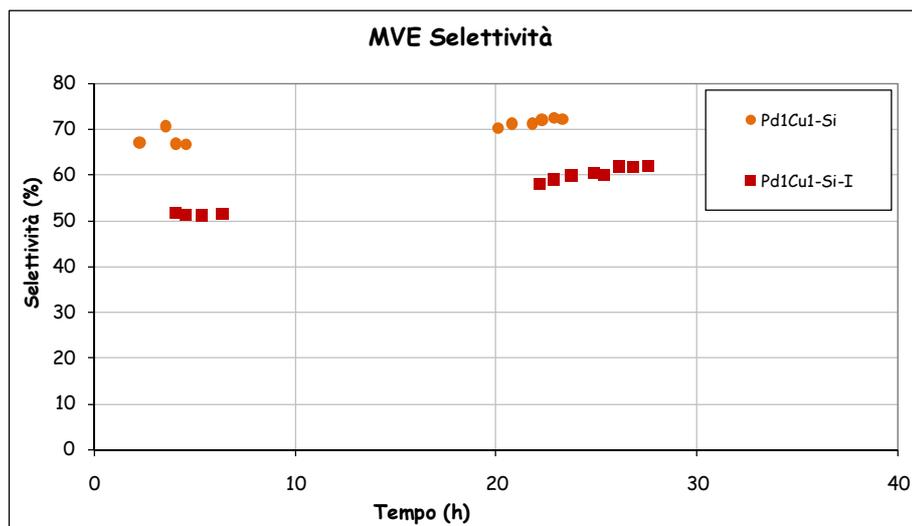
**Figura 4.30** Effetto del metodo di preparazione del catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti sulla selettività a MVE.

Anche per la silice è stato preparato un campione per impregnazione di precursori metallici, attivato a 300°C in H<sub>2</sub> puro, con rapporto molare Pd/Cu=1:1 (Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti-I) da confrontare con il campione preparato da nanoparticelle. In Figura 4.31 vengono confrontati le prestazioni catalitiche in termini di conversione percentuale dei due catalizzatori. Il catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Si da nanoparticelle preformate mostra una conversione stabile al 6% nel corso delle 30 ore di reazione, mentre il catalizzatore impregnato, Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Si-I, mostra una conversione iniziale circa dell'8% che a causa di fenomeni di disattivazione diminuisce nel tempo. Per tempi di marcia superiori alle 20 ore i catalizzatori riportano i medesimi valori di conversione (circa 6%).



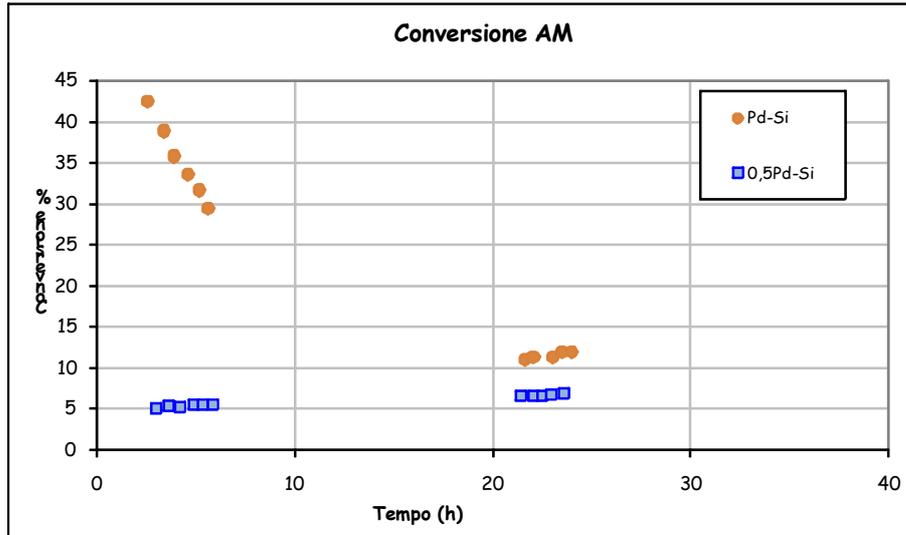
**Figura 4.31** Effetto del metodo di preparazione del catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti sulla conversione dell'AM.

Le prestazioni catalitiche in termini di selettività percentuale a MVE relativi ai test effettuati sugli stessi catalizzatori sono riportati in Figura 4.32. Da questi dati si nota come il catalizzatore formato da nanoparticelle preformate sia più selettivo di quello preparato per impregnazione. Infatti per il campione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Si-I la selettività a MVE è pari 50% e migliora nel tempo fino al 62%, mentre il secondo catalizzatore mostra sin dal principio una selettività più alta, che dal 67% aumenta fino al 72%. Rispetto alle prove effettuate per le stesse fasi attive impregnate su titanio, i sistemi su silice presentano valori di conversione maggiori nelle prime ore di reazione indipendentemente dalle caratteristiche delle fasi attive, mentre per tempi di marcia superiori a 20 ore i catalizzatori preparati da nanoparticelle preformate raggiungono i medesimi valori in termini di selettività percentuale (circa 72%). Come già notato in precedenza, il notevole aumento di area superficiale, dato dall'utilizzo della silice, non sembra incidere significativamente sulle prestazioni catalitiche.

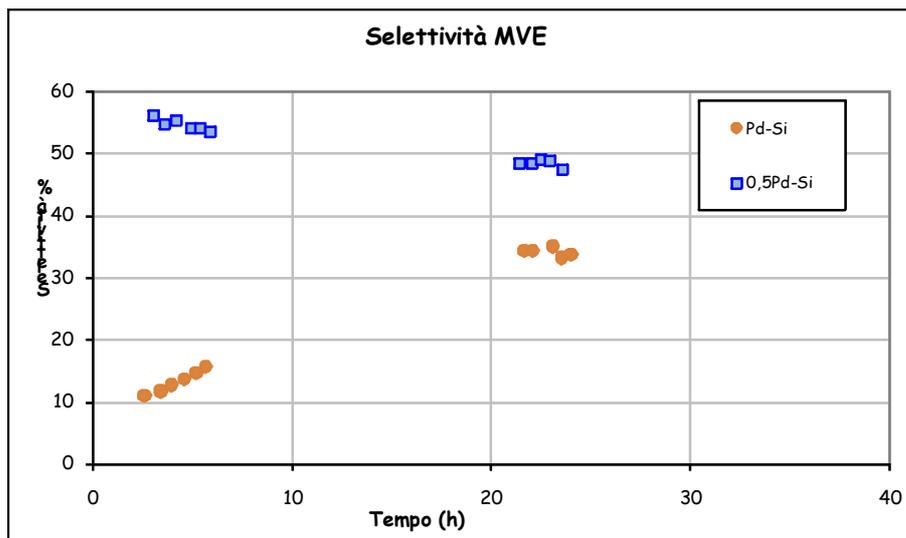


**Figura 4.32** Effetto del metodo di preparazione del catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-Ti sulla selettività a MVE.

Infine è stato studiato l'effetto della quantità di fase attiva impregnata sui supporti in seguito ai bassi valori in termini di conversione percentuale dell'AM riscontrati sia per la titania che per la silice. La presenza di agglomerati nelle sospensioni di nanoparticelle, infatti, potrebbe impedire una distribuzione omogenea della fase attiva ed inoltre si potrebbe avere una deposizione all'esterno dei pori del supporto. Per i test catalitici sono stati utilizzati catalizzatori nanoparticelle di solo palladio impregnate su silice, Pd-Si e 0,5Pd-Si. Testando catalizzatori privi di rame è stato possibile diminuire notevolmente la frazione organica presente in soluzione riducendo in questo modo la presenza di agglomerati nelle sospensioni. In Figura 4.33 sono riportati i valori di conversione percentuale di AM per i catalizzatori Pd-Si e 0,5Pd-Si. Nel dettaglio, si nota che i valori di conversione relativi al catalizzatore 0,5Pd-Si rimangono pressoché costanti diversamente a quanto osservato per il Pd-Si. Inoltre i valori in termini di selettività percentuale a MVE evidenziano un calo delle prestazioni, che dal 55% passa al 43%, mai osservato nei catalizzatori presi in esame (Figura 4.34). Il catalizzatore all'1%wt di palladio mostra valori di conversione e selettività identici a quanto già osservato in test precedenti (Figure 4.23 e 4.24).



**Figura 4.33** Effetto della quantità di metallo nei catalizzatore a basi di Pd sulla conversione dell'AM.



**Figura 4.34** Effetto della quantità di metallo nei catalizzatore a basi di Pd sulla selettività a MVE.

---

<sup>1</sup> J. Liu, G. Qin, P. Raveendran and Y. Ikushima “Facile green synthesis, characterization, and catalytic function of  $\beta$ -D-glucose-stabilized Au nanocrystals” *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2131.

<sup>2</sup> S. Ortelli “Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale AA. **2009-2010**, Università degli studi di Bologna.

<sup>3</sup> A. Lolli “Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l’ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale AA. **2010-2011**, Università degli studi di Bologna.

<sup>4</sup> F. Gatti “Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle metalliche” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale AA. **2008-2009**, Università di Bologna.

<sup>5</sup> Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z.Y. Li and Y. Xia “Poly(vinyl pyrrolidone): a dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions” *Langmuir*, **2006**, 22, 8563.

<sup>6</sup> C. E. Hoppe, M. Lazzari, I. Pardinias-Blanco and M.A. Lopez-Quintela “One-step synthesis of gold and silver hydrosol using Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent ” *Langmuir*, **2006**, 22, 7027.

<sup>7</sup> Y. Kou, X. Mu, D. G. Evans “A general method for preparation of PVP-stabilized noble metal nanoparticles in room temperature ionic liquid” *Cat. Lett.* **2004**, Vol\_97.

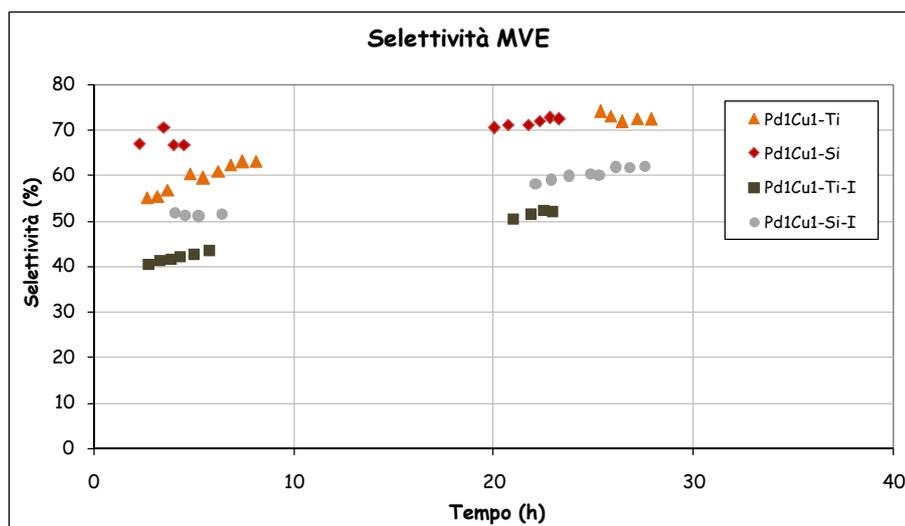
<sup>8</sup> D. Feng, Z. Rui, Y. Lu, H. Ji “A simple method to decorate TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with controllable quantity of metal nanoparticles” *Chem. Eng. J.* **2012**, 179, 363-371.

## CONCLUSIONI

Nel corso di questa lavoro di tesi sono state sintetizzate nano sospensioni di Pd e Pd-Cu a diverso rapporto molare, utilizzando un processo in fase acquosa estremamente versatile caratterizzato da un basso impatto ambientale. La sintesi di nanoparticelle bimetalliche è stata realizzata utilizzando dei precursori metallici di natura inorganica, il glucosio in ambiente basico per NaOH come sistema riducente ed il PVP come agente stabilizzante. Le caratterizzazioni che abbiamo effettuato hanno permesso di verificare l'ottimizzazione delle operazioni di sintesi delle particelle bimetalliche Pd-Cu. Gli ottimi valori delle analisi XRF hanno evidenziato un fenomeno di riduzione quantitativa anche per bassi tempi di reazione, mentre le analisi DLS hanno permesso di identificare nanostrutture con valori di polidispersità contenuti. Le caratterizzazioni effettuate sulle sospensioni per mezzo delle analisi XRD hanno messo in evidenza uno spostamento dei riflessi attribuibili alle nanoparticelle formate rispetto ai riflessi caratteristici del solo Pd metallico, coerentemente con la presenza di una fase mista Pd-Cu. L'assenza di riflessi caratteristici di fasi segregate, come ossidi degli stessi metalli, consente inoltre di escludere disomogeneità nelle nanoparticelle sintetizzate. Queste considerazioni, corroborate dalle analisi TEM, sono da quest'ultima arricchite con informazioni sulla struttura costituente le nanoparticelle sintetizzate, identificata come lega Pd-Cu. L'analisi in microscopia elettronica consente inoltre di apprezzare un andamento crescente nelle dimensioni delle nanoparticelle ottenute in funzione dell'aumento nel contenuto di rame. Le sospensioni bimetalliche sono state supportate per impregnazione su TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> al fine di ottenere catalizzatori per la reazione di idrodechlorurazione del 1,2-dicloro1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano (AM) a 1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene (MVE).

I primi test effettuati su questi sistemi catalitici hanno da subito mostrato prestazioni significativamente influenzate dalla presenza di una frazione organica residua, derivante dalla sintesi della fase attiva nanoparticellare. A tal proposito sono stati studiati ed impiegati trattamenti termici per l'eliminazione di parte di questa frazione organica, risultati essere efficaci e riproducibili tanto per la silice quanto per la

titania. I dati ottenuti dai test catalitici hanno confermato un significativo effetto sinergico nei sistemi Pd-Cu nanostrutturati (Figura 1), questo effetto si concretizza in un notevole aumento dei valori in termini di selettività a MVE rispetto ai sistemi costituiti da solo Pd e a quelli ottenuti con una metodologia classica di impregnazione (IWI).

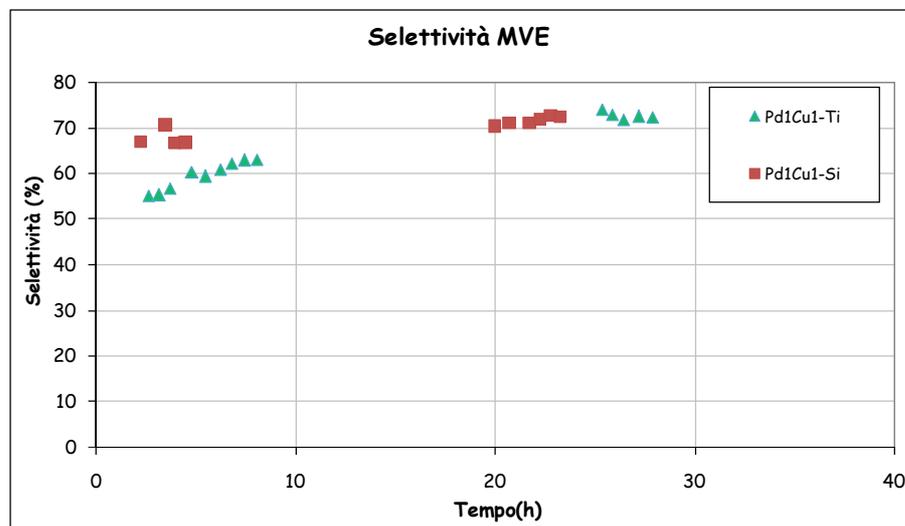


**Figura 1** Dati di selettività a MVE relative a catalizzatori supportati su  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ .

Inoltre è possibile osservare dalle prove catalitiche effettuate come le prestazioni in termine di conversione di AM non siano influenzate né dalle aree superficiali né dalla distribuzione porosa metrica, entrambe significativamente diverse, per i supporti utilizzati. È stata riscontrata una notevole diminuzione di area superficiale, successivamente all'utilizzo dei catalizzatori nella reazione di idrodechlorurazione, dovuta alla degradazione dei supporti ad opera dell'acido cloridrico formato oltre ad una possibile formazione di composti organici alogenati ad alto peso molecolare.

La formazione di composti organici alogenati può essere attribuita ad una forte interazione della fase attiva con il substrato organico, allo stesso modo questo comportamento può essere indicato come causa della particolare e maggioritaria formazione di un sottoprodotto idrogenato e dealogenato. Alla luce di queste evidenze sperimentali è possibile ipotizzare che nella lega  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$  l'effetto sinergico tra i metalli promuova un maggior selettività a MVE (Figura 2), diminuendo il potere idrogenante del Pd, senza influenzare la capacità di effettuare la reazione di scambio alogeno-idrogeno<sup>1</sup>. La conseguenza diretta di tale comportamento è la

formazione di un prodotto derivante dalla reazione consecutiva dell'MVE, riconosciuto come  $\text{CF}_3\text{OCH}=\text{CF}_2$ .



**Figura 2** Dati di selettività a MVE relative alle fasi attive  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$  supportati su  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ .

In conclusione si può affermare che la via di sintesi ottimizzata e impiegata per la produzione di nanoparticelle bimetalliche Pd-Cu è una valida alternativa, a basso impatto ambientale, ai metodi di sintesi normalmente usati, che prevedono l'impiego di composti pericolosi o dannosi per l'uomo e per l'ambiente; la sintesi di nanostrutture mono e bimetalliche, inoltre, permette di ottenere fasi attive utilizzabili nella produzione di catalizzatori sfruttati per la formazione di monomeri di interesse industriale per conversione di molecole clorofluorocarburiche. Allo scopo di ottimizzare quest'ultimo aspetto sarà indispensabile proseguire l'attività di ricerca concentrandosi sulla cinetica della reazione di idrodeclorurazione, e sviluppando catalizzatori nanoparticellari maggiormente attivi. Se ciò verrà realizzato sarà possibile ottenere materiali di notevole interesse industriale soppiantando la tecnologia attualmente impiegata, con un conseguente risparmio economico ed ambientale.

<sup>1</sup> A. Wiersma, E. J. A. X. Van de Sandt, M. A. den Hollander, H. van Bekkum, M. Makkee, J. A. Moulijn. *J. Catal.* **1998**, 177, 29-39.