

Alma Mater Studiorum – Università degli Studi 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 E CARATTERIZZAZIONE DI
NANOPARTICELLE BIMETALLICHE
Pd/Au E Pd/Cu**

Tesi di Laurea Sperimentale

Presentata da:

VALENTINA TONINI

Relatore:

Dott.ssa STEFANIA ALBONETTI

Correlatori:

Dott.ssa SIMONA ORTELLI

Dott.ssa MAGDA BLOSI

Dott.ssa ANNA LUISA COSTA

SESSIONE II

Anno Accademico 2011-2012

INDICE

SCOPO.....	7
Capitolo 1: I NANOMATERIALI	
1.1 Introduzione	9
1.2. Effetto delle dimensioni	11
1.3. Struttura e proprietà elettroniche.....	12
1.4. Reattività chimica.....	13
1.5 Materiali nanostrutturati ^[4]	14
1.6 Energia superficiale.....	15
1.7 Sistemi colloidali.....	17
Bibliografia Capitolo 1.....	20
Capitolo 2: SINTESI DI SOSPENSIONI NANOMETRICHE	
2.1 Introduzione	21
2.2 Vie di sintesi dei nanomateriali.....	22
2.3 Sintesi idrotermale	22
2.4 Sintesi in fase gas	24
2.5 Sintesi in acqua	25
2.5.1 Introduzione.....	25
2.5.2 Effetto dei parametri di reazione	25
2.5.3 Effetto degli additivi chelanti	28
2.5.4 Effetto del tipo di riscaldamento e della concentrazione di precursore.....	33
2.6 Sintesi di sistemi bimetallici	34
2.6.1 Sintesi di sistemi bimetallici palladio-rame	35
2.6.2 Sintesi di sistemi bimetallici palladio-oro	37
Bibliografia Capitolo 2.....	39
Capitolo 3: RISCALDAMENTO A MICROONDE	
3.1 Introduzione	41
3.2 Meccanismi di conversione dell'energia elettromagnetica in calore	43
3.2.1 Perdita per conduzione	44
3.2.2 Perdita dielettrica.....	44

3.2.3 Perdita magnetica	45
3.3 Proprietà dielettriche dei materiali	45
3.4 Penetrazione delle onde elettromagnetiche nella materia	46
3.5 Effetti termici e non termici delle microonde	48
3.6. Effetto della temperatura.....	51
3.7 Interazione delle microonde con soluzioni elettrolitiche	51
3.8 Tipologie di forni a microonde	52
Bibliografia Capitolo 3	55

Capitolo 4: REAZIONI CATALIZZATE DA NANOPARTICELLE METALLICHE

4.1 Introduzione	57
4.2 Calcolo della costante cinetica.....	60
4.3 Effetto della temperatura e calcolo dell'energia di attivazione	61
4.4 Effetto della concentrazione di catalizzatore e di 4-NP.....	63
4.5 Effetto delle dimensioni del catalizzatore.....	63
4.6 Effetto dell'area superficiale.....	65
4.7 Effetto del supporto	66
4.8 Tempo di induzione	67
4.9 Meccanismo di reazione	68
Bibliografia Capitolo 4	70

Capitolo 5: PARTE SPERIMENTALE

5.1 Introduzione	71
5.2 Materie prime.....	72
5.3 Sintesi delle nanosospensioni metalliche.....	72
5.3.1 Metodo di riscaldamento.....	77
5.4 Caratterizzazione delle sospensioni di nanoparticelle metalliche.....	79
5.4.1 Analisi DLS (Dynamic Light Scattering).....	79
5.4.2 Analisi XRF (X-Ray Fluorescence)	83
5.4.3 Analisi XRD (X-Ray Diffraction).....	85
5.5 Prove catalitiche.....	86
Bibliografia Capitolo 5	89

Capitolo 6: RISULTATI E DISCUSSIONE	
6.1 Introduzione	91
6.2 Sintesi monometallica di palladio	92
6.2.1 Caratterizzazione delle sospensioni.....	94
6.3 Sintesi monometallica di rame e di oro.....	97
6.3.1 Caratterizzazione delle sospensioni.....	97
6.4 Sintesi di sospensioni bimetalliche palladio-rame	101
6.4.1 Caratterizzazione delle sospensioni.....	102
6.5 Sintesi di sospensioni bimetalliche palladio/oro	108
6.5.1 Caratterizzazione delle sospensioni.....	109
6.6 Prove catalitiche	116
6.6.1 Sospensioni bimetalliche palladio rame	119
6.6.2 Sospensioni bimetalliche palladio oro	122
6.7 Prove preliminari di preparazione di sistemi Pd/Au supportati	126
Bibliografia Capitolo 6.....	134
CONCLUSIONI	135

SCOPO

Negli ultimi anni, l'impiego di nanomateriali si è sempre più diffuso, grazie alle differenti proprietà chimico fisiche di questi materiali rispetto ai materiali bulk. In particolare, recentemente ha suscitato grande interesse l'impiego di nanoparticelle bimetalliche, le cui proprietà ottiche, morfologiche e dimensionali possono essere modulate sulla base della composizione.

Un punto fondamentale per la realizzazione di nanomateriali è l'ottimizzazione della sintesi, in quanto deve assicurare un accurato controllo di forma, dimensioni e composizione. A tale scopo, nel gruppo di ricerca dove è stata svolta la tesi, si è sviluppata una sintesi di nanometalli a basso impatto ambientale, in acqua, basata sull'azione riducente del sistema glucosio – NaOH ^[1,2].

Nel corso dello studio il riscaldamento della sospensione è stato effettuato mediante un reattore a microonde: una tecnologia affidabile e sicura che permette un riscaldamento rapido ed omogeneo.

L'argomento della presente tesi è stato lo studio della sintesi e caratterizzazione di nanosospensioni monometalliche e bimetalliche di Pd, Pd/Cu e Pd/Au e della loro applicazione nella reazione modello di riduzione del nitrofenolo con NaBH₄.

In particolare la tesi ha come scopo:

- l'ottimizzazione e la caratterizzazione di nanosospensioni monometalliche di Pd mediante la sintesi già ottimizzata per Au, Ag e Cu ^[3,4,5];
- Lo studio di sistemi bimetallici Pd/Cu e Pd/Au con morfologia di lega, ottenuti per co-riduzione dei sali precursori;
- Lo studio dell'attività catalitica, delle nanoparticelle sintetizzate, nella reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo;
- Lo studio della supportazione su carbone di Pd/Au per applicazioni elettrocatalitiche

¹ M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti; PCT/EP2010/052534 (March **2010**)

² M. Blosi, S. Albonetti, F. Gatti, G. Baldi, M. Dondi; *Dyes and Pigments*, **2012**, 94, 355-362

³ S. Albonetti, M. Blosi, F. Gatti, A. Migliori, L. Ortolani, V. Morandi, G. Baldi, A. Barzanti, M. Dondi; *Studies in Surf. Sci. and Cat.*, **2010**, 621-624

-
- ⁴ S. Ortelli “Sintesi assistita ala microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche”, tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, A.A. **2009-2010**, Università degli Studi di Bologna
- ⁵ S. Albonetti, T. Pasini, A. Lolli, M. Blosi, M. Piccinini, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, D.J. Morgan, A.F. Carley, G.J. Hutchings, F. Cavani; *Catal. Today* (**2012**)

Capitolo 1

I NANOMATERIALI

1.1 Introduzione

Il termine nanometrico è usato per descrivere un campo dimensionale che si colloca a metà strada tra quello atomico e quello bulk, con almeno una dimensione nel range nanometrico ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$). E' fondamentale sottolineare che le proprietà dei nanomateriali sono molto differenti da quelle dei materiali bulk. Per dare un'idea dell'ordine di grandezza (Figura 1.1) le celle elementari dei cristalli hanno lunghezze dell'ordine di un nanometro, la doppia elica del DNA ha un diametro di circa 2 nm, inoltre si sottolinea che le più piccole dimensioni apprezzabili ad occhio nudo sono intorno ai 10.000 nm, un nanometro quindi è pari ad appena dieci atomi di idrogeno allineati.

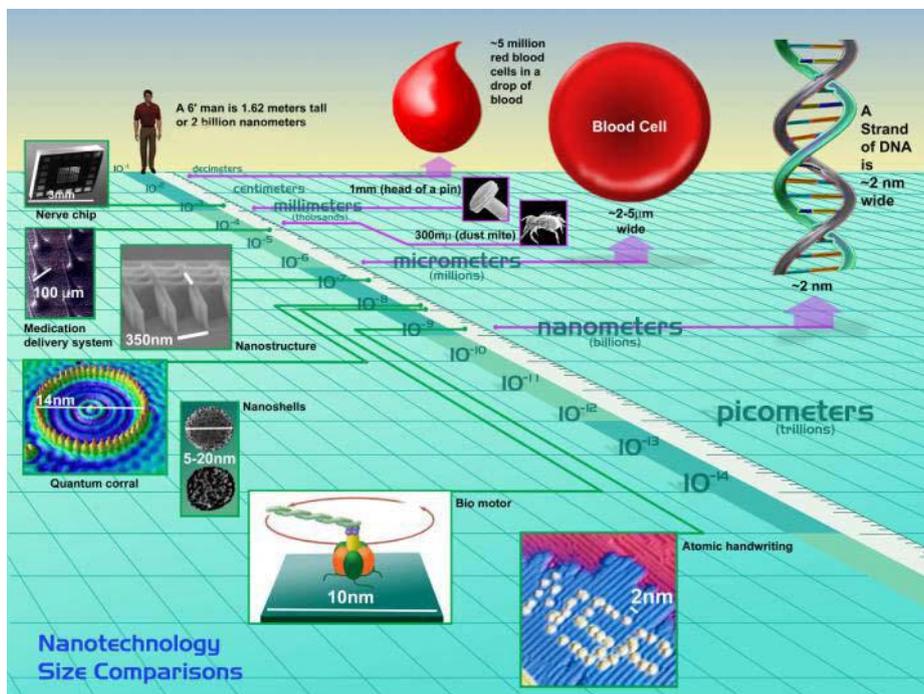


Figura 1.1 Scala di comparazione dei nanometri

Le nanostrutture non sono certo le più piccole entità conosciute, ma sono (attualmente) la materia solida più piccola che si possa ottenere e manipolare. La scienza che studia i principi fondamentali di molecole e strutture con almeno una dimensione compresa nel range 1-100 nm è detta nanoscienza. Analogamente la nanotecnologia è un ramo della scienza applicata e della tecnologia che si occupa del controllo della materia su scala dimensionale inferiore al micrometro e della progettazione e realizzazione di dispositivi in tale scala. Il termine “nanotecnologia” indica genericamente la manipolazione della materia a livello atomico e molecolare, e in particolare si riferisce a lunghezze dell’ordine di pochi passi reticolari. La nanotecnologia opera in un ambito multidisciplinare, coinvolgendo molteplici indirizzi di ricerca tra cui: biologia molecolare, chimica, scienza dei materiali, fisica, ingegneria meccanica, ingegneria chimica ed elettronica. Può essere vista sia come un’estensione delle scienze esistenti sulla scala nanometrica che come un loro “riarrangiamento”.

Due sono gli approcci principalmente perseguiti in questo ambito:

- approccio bottom-up: i materiali e i dispositivi sono realizzati partendo da componenti molecolari che si auto-assemblano tramite legami chimici, sfruttando principi di riconoscimento molecolare (chimica supramolecolare)
- approccio top-down: i dispositivi sono fabbricati da materiali macroscopici attraverso un attento controllo dei processi di miniaturizzazione a livello atomico.

I nanomateriali devono la loro unicità alla sinergia tra proprietà comuni della materia, come conducibilità, durezza, punto di fusione e proprietà più “esotiche” del mondo atomico-molecolare, come la dualità onda-particella e gli effetti quantici, infatti in questo tipo di materiali accade spesso che vengano sconvolte le leggi normalmente valide nella materia macrometrica.

Le nanoparticelle hanno un grande interesse scientifico grazie al loro essere a metà tra materiali grossolani e strutture atomiche o molecolari. I materiali bulk hanno proprietà fisiche costanti rispetto alla loro dimensione, al contrario, per i nanomateriali sono spesso osservate proprietà dipendenti dalla dimensione. Le proprietà dei materiali mutano non appena si avvicinano alla scala nanometrica quando la percentuale di atomi della superficie del materiale diventa più

significativa. Per i materiali di dimensioni più grandi di un micrometro (o micron), la percentuale di atomi a livello superficiale è insignificante in rapporto al numero di atomi compresi nella massa complessiva del materiale.

Le interessanti e talvolta inaspettate proprietà delle nanoparticelle sono tuttavia dovute principalmente all'ampia area superficiale del materiale, che prevale sui contributi apportati dalla piccola massa. Attualmente atomi, molecole e clusters di nanoparticelle possono essere utilizzati come *building blocks* per fabbricare innovativi materiali funzionalizzati e nuove fasi solide su scala nanometrica. Attraverso il controllo delle proprietà fondamentali dei building blocks, come dimensioni, morfologia, composizione chimica e cristallinità, è possibile modulare le proprietà del materiale finale con una precisione fino ad ora mai raggiunta. Lo studio di questi materiali è possibile grazie alle moderne tecniche di indagine: microscopia elettronica, diffrazione di raggi X, metodi spettroscopici, microscopia a forza atomica; sono inoltre applicabili anche gli strumenti della chimica computazionale.

1.2. Effetto delle dimensioni

L'effetto delle dimensioni, rappresenta un aspetto determinante per descrivere il comportamento dei nanomateriali, infatti con il variare delle dimensioni si apprezzano modificazioni delle caratteristiche strutturali, chimiche, termodinamiche, elettroniche, spettroscopiche ed elettromagnetiche della materia. Le dimensioni nanometriche implicano conseguenze sia sulle singole particelle nanometriche, sia su nanostrutture più estese, dove gli effetti si amplificano ^[1]. Al diminuire delle dimensioni aumenta la percentuale di atomi superficiali (Figura 1.2), con un incremento della reattività delle particelle ^[2], che

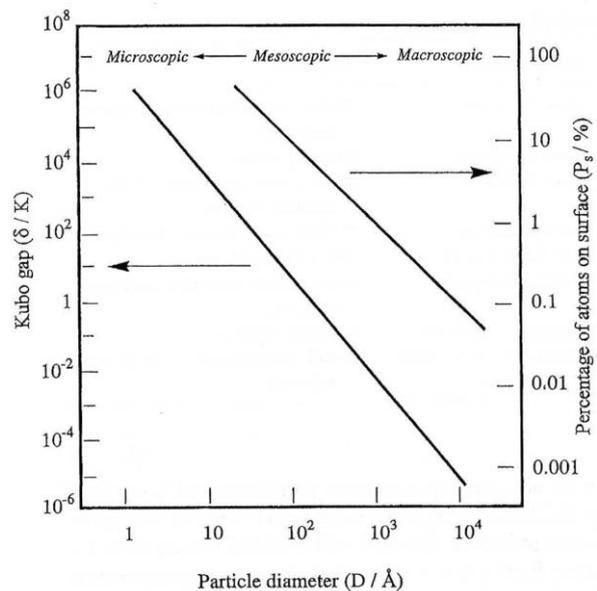


Figura 1.2 Percentuale di atomi superficiali per il sodio metallico in funzione del diametro particellare ^[2]

risultano quindi ideali, ad esempio, per applicazioni catalitiche.

I materiali con dimensioni nanometriche subiscono cambiamenti delle proprietà fisiche oltre alle proprietà ottiche e chimiche, infatti come si osserva in figura 1.3 si ha variazione, ad esempio, del punto di fusione e di temperatura delle trasformazioni allotropiche.

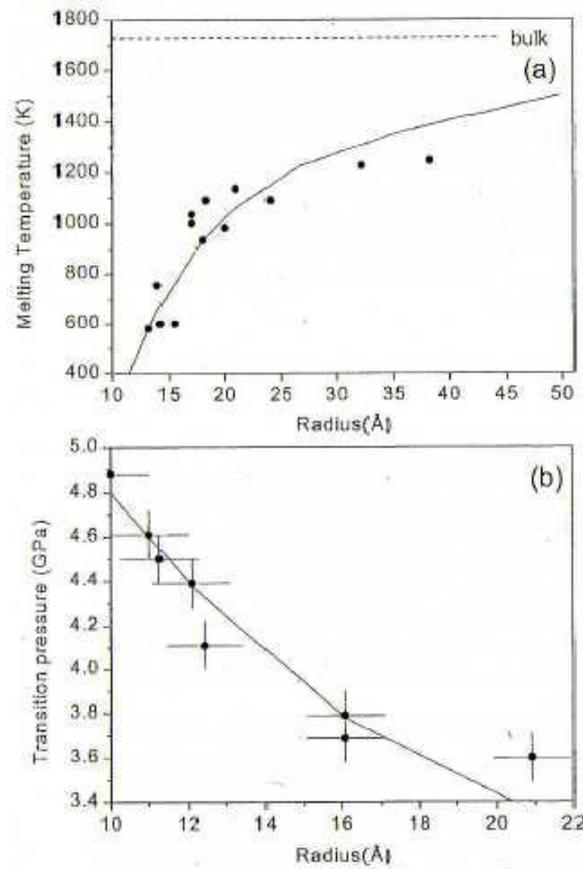


Figura 1.3 (a): temperatura di fusione in funzione del raggio particellare per CdS; (b): pressione di transizione wurtzite-sale di rocca in funzione del raggio particellare per CdSe ^[2].

1.3. Struttura e proprietà elettroniche

La struttura elettronica dei nanocristalli dipende dalle loro dimensioni, infatti per piccole particelle l'energia dei livelli elettronici non è continua come per i materiali bulk, ma discreta ^[3]. Il salto di energia tra due livelli quantici successivi segue la seguente espressione:

$$\delta = \frac{4E_f}{3n}$$

E_f = energia corrispondente al livello di Fermi per la materia massiva [J]

n = numero totale di elettroni di valenza del nanocristallo

A causa della presenza di questo salto energetico, si è osservato che, in nanoparticelle isolate, proprietà come la conducibilità elettrica e la suscettibilità magnetica presentano effetti quantici. L'energia discreta associata ai livelli elettronici, apporta variazioni fondamentali alle caratteristiche spettrali delle nanoparticelle, specialmente se si tratta di caratteristiche legate alla banda di valenza. Si è osservato che, per nanocristalli di diversi metalli, il gap di banda diviene praticamente simile a quello di un non-metallo del mondo bulk, ed esistono diverse tecniche sperimentali che provano il passaggio da un comportamento metallico a non metallico, che avviene per la diminuzione del raggio dei cristalli. Tale passaggio avviene per nanocristalli con diametro pari a 1-2 nm o formati da 300 ± 100 atomi. Ad esempio, dalle analisi in spettroscopia elettronica a raggi X, per molti metalli, come Au, Cu, Ni, e Pd, diminuendo il raggio delle particelle si apprezza un aumento dell'energia di legame, però tale fenomeno è evidente solo per piccoli diametri, infatti oltre una certa soglia le energie di legame sono simili alla struttura massiva^[3]. L'aumento dell'energia di legame, per piccoli diametri, è dovuto alla diminuzione dell'effetto schermante del nucleo da parte degli elettroni ed è indice della trasformazione indotta dal *size effect* tra i comportamenti metallico e non metallico.

1.4. Reattività chimica

La reattività chimica è notevolmente amplificata con il decrescere delle dimensioni, infatti un cristallo di 1 nm ha circa il 100% degli atomi in superficie, mentre un cristallo di 10 nm ne possiede solo il 15%. In aggiunta la variazione qualitativa della struttura elettronica per piccoli nanocristalli conferisce proprietà catalitiche inusuali a queste particelle, con comportamenti diversi dai materiali bulk.

Ad esempio, l'oro bulk è un metallo nobile, ma Goodman e collaboratori^[4] hanno osservato che nanocristalli di oro supportati su una superficie di titania mostrano un marcato effetto delle dimensioni per quanto riguarda l'attività catalitica nella reazione di ossidazione del CO, dove le nanoparticelle di oro con diametro di 3,5 nm esibiscono la massima reattività (Fig. 1.4b). La transizione da comportamento

metallico a non metallico è osservata in figura 1.3a per cluster con dimensioni ridotte fino a volumi di $3,5 \text{ nm}^3$ corrispondenti a circa 300 atomi. In altri studi riguardanti nanoparticelle di oro supportate su ossidi di zinco, le particelle più piccole (con diametro inferiore a 5 nm) mostrano un'evidente tendenza ad adsorbire CO, mentre le medesime con diametri di circa 10 nm non adsorbono CO in modo significativo. In questo caso, l'aumento di attività di queste particelle è da attribuire al trasferimento di carica tra l'ossido che costituisce il supporto e la superficie della particella.

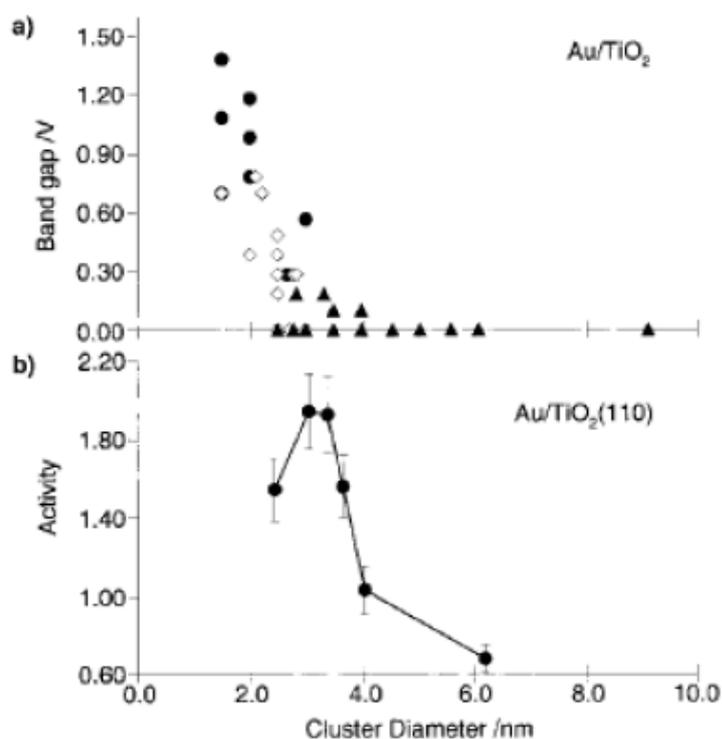


Figura 1.4

- a) gap energetico misurato attraverso l'analisi STS (scanning tunnelingspectroscopy) in funzione delle dimensioni dei cluster di oro; ● cluster bidimensionali; □ cluster tridimensionali, due strati di atomi; ▲ cluster tridimensionali, tre strati di atomi.
- b) attività (atomi di CO/atomi totali di Au) per l'ossidazione a 350K in funzione del diametro del cluster di oro supportato sulla superficie della TiO₂ ^[4].

1.5 Materiali nanostrutturati

I materiali nanostrutturati si possono considerare come un sottoinsieme del più ampio gruppo formato dai nanomateriali, in generale vengono denominati materiali nanostrutturati quei materiali composti da costituenti elementari, detti building

blocks, aventi dimensioni caratteristiche di alcuni nanometri (tipicamente da 1 a 100 nm e comunque non superiore a 500 nm), in almeno una direzione dello spazio ^[5] (Figura 1.5).

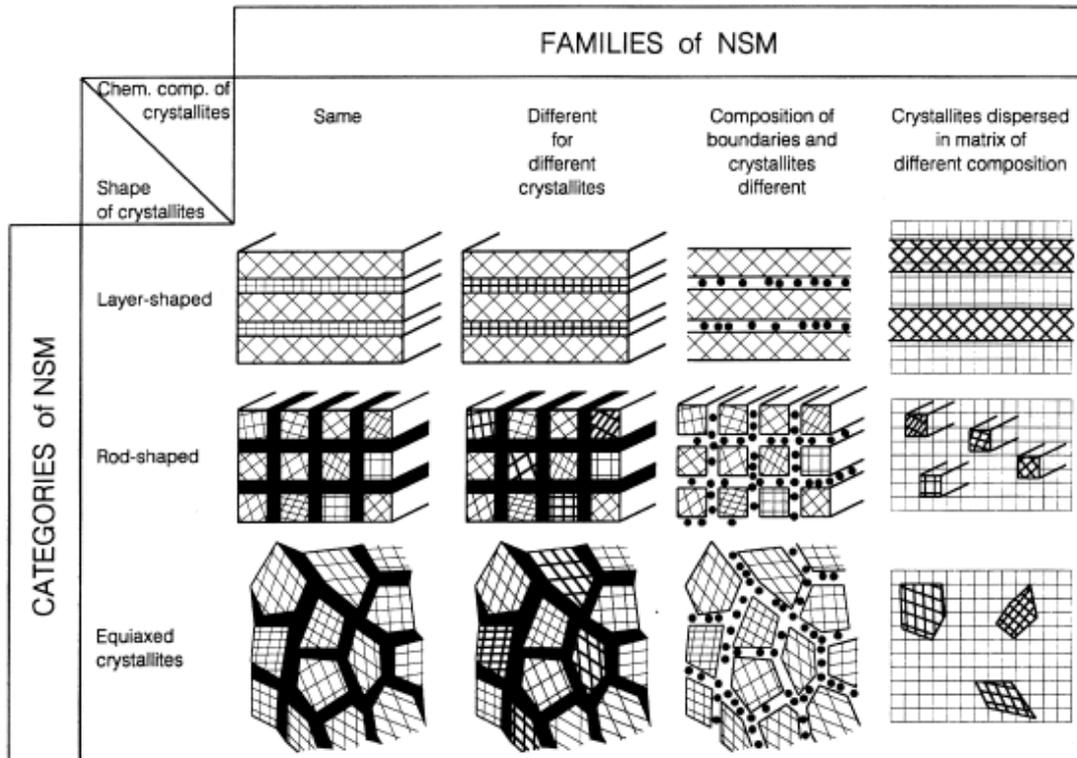


Figura 1.5 Classificazione dei Materiali NanoStrutturati (NSM), secondo la composizione chimica (in orizzontale) e la forma dei cristalliti (in verticale) ^[5].

Tali costituenti sono in genere dei cristalliti, ma possono essere anche amorfi (polimeri) che differiscono tra loro per la struttura atomica, l'orientazione cristallografica e la composizione chimica, utilizzati come parametri fondamentali per classificare i materiali nanostrutturati. Tra di essi si formano interfacce coerenti o incoerenti, a seconda delle caratteristiche dei cristalliti adiacenti. Rientrano nella classe dei nanomateriali, ma non in quella dei materiali nanostrutturati colloidali, polveri e biomolecole nanometriche.

1.6 Energia superficiale

Nelle particelle nanometriche gli atomi prossimi alla superficie sono solo parzialmente saturi e pertanto si trovano in uno stato energetico diverso da quelli

all'interno del solido. Poiché le forze di interazione reciproca non risultano del tutto bilanciate, le superfici svolgono un ruolo determinante in qualsiasi classe di materiale nanometrico, condizionandone ogni proprietà: dalle trasformazioni strutturali, all'interazione con la luce, alla solubilità.

Se per un solido di volume V e superficie A si pone:

- E_t = contenuto energetico totale di un solido [J]
- e_i = energia interna per unità di volume [J/cm^3]
- e_s = energia superficiale per unità di superficie [J/cm^2]

allora si può formulare la seguente espressione:

$$\frac{E_t}{V} = e_i + \left(\frac{A}{V}\right) e_s$$

Nelle particelle per le quali il rapporto (A/V) è compreso tra 10^6 - 10^7 cm^{-1} l'energia superficiale acquista una significativa rilevanza, in questo modo si giustificano i diversi aspetti e comportamenti chimico-fisici dei materiali nanometrici rispetto ai materiali in forma massiva.

Ad esempio, il caso della diminuzione del punto di fusione parallelamente alle dimensioni, verificato per il CdS (Figura 1.3a), e per molti altri materiali, è intuibile se si considera il contributo dell'energia superficiale. Infatti, un sistema nanometrico, contenente solo poche centinaia di atomi, è ampiamente influenzato dal fatto che la maggioranza di questi si trova in superficie, in uno stato di maggiore energia interna. La chiave di interpretazione della depressione del punto di fusione sta nel fatto che l'energia superficiale della fase liquida è sempre minore di quella della fase solida, poiché la fase fluida è dinamica e permette agli atomi di spostarsi per minimizzare l'area superficiale e le interazioni sfavorevoli, mentre nel solido gli atomi sono costretti, dalla geometria rigida dei legami, in situazioni di alta energia. Di conseguenza, mediante la fusione, l'energia superficiale totale diminuisce, e come osservato, il decremento delle dimensioni anticipa il processo di fusione, perché aumenta il contributo di energia superficiali. Gli effetti superficiali sono importanti sia che si tratti di nanoparticelle in forma di polvere o disperse in un solvente (colloidi), o sotto forma di film sottile o solido con microstruttura nanometrica.

In ogni caso, i nanomateriali sono caratterizzati dall'assenza di ordine a lungo raggio, peculiarità che rende necessario lo sviluppo di tecniche di caratterizzazione innovative e specifiche. Nel processo di caratterizzazione è necessario, più che per altri materiali, considerare le interazioni delle nanostrutture con solvente, substrato..ecc. Questo, poiché gli elementi nanometrici (siano essi film sottili, particelle disperse, grani cristallini, coatings) sono in uno stato termodinamico metastabile, ma stabilizzato, appunto, dalle interazioni con l'ambiente circostante ^[2]. In generale si possono individuare due classi principali di interfacce:

- *interfaccia solido/liquido*: caratteristica dei nanocristalli colloidali, questa può essere di tipo inorganico/organico o inorganico/inorganico;
- *interfaccia solido/solido*: caratteristica dei nanocristalli in un materiale solido, generalmente è di tipo inorganico/inorganico.

1.7 Sistemi colloidali

La scienza dei microaggregati e quindi delle nanoparticelle ha le sue origini dagli studi sui colloidali ed aerosol. La loro rilevanza scientifica viene evidenziata per la prima volta nel 1857 da M. Faraday in una delle sue lezioni dal titolo: “*Experimental Relation for colloidal gold to light*” nella quale sottolinea l'influenza delle dimensioni delle particelle sulle proprietà ottiche, riferendosi in questo caso alle variazioni di colore delle particelle d'oro. I colloidali sono un'importante classe di materiali, intermedi fra la fase massiva (bulk) e i sistemi dispersi su scala molecolare che consistono in una fase dispersa, finemente suddivisa, distribuita uniformemente in un mezzo di dispersione, che si assume come continuo. Con il termine finemente suddiviso si intende un sistema le cui dimensioni si collocano fra 1 nm e 1 μ m, di conseguenza:

- le particelle colloidali sono tipicamente di dimensioni molto maggiori delle molecole del mezzo disperdente;
- le particelle colloidali hanno un rapporto fra area superficiale e volume molto più alto rispetto ai sistemi in fase massiva; una porzione significativa delle molecole del colloide si colloca sulla regione di interfase o vicino ad essa,

quindi la superficie ha un controllo significativo sulle proprietà del colloide stesso.

E' fondamentale conoscere i fattori che influenzano la stabilità delle dispersioni colloidali, per esempio sotto particolari condizioni le particelle colloidali si uniscono per formare una fase condensata. Si distinguono due processi di aggregazione:

- **coagulazione:** l'aggregato (detto coagulo) è densamente impacchettato e il processo è **irreversibile**;
- **flocculazione:** l'aggregato (detto flocculato) è molto meno denso e il processo è **reversibile**.

La stabilità delle dispersioni colloidali è dovuta principalmente a:

- effetto dell'elevato rapporto superficie/volume;
- forze steriche, dovute all'eventuale adsorbimento di polimeri o macromolecole sulla superficie delle particelle disperse (figura 1.6a);
- forze che agiscono fra particelle colloidali (interazioni di van der Waals, repulsioni elettrostatiche date dalla sovrapposizione del doppio strato elettrico, figura 1.6b).

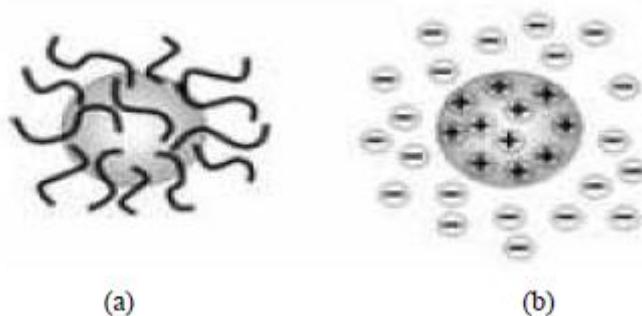


Figura 1.6 Particelle stabilizzate stericamente (a) ed elettrostaticamente (b)

Per quanto riguarda i colloidali nanometrici ^[1], le dimensioni delle particelle disperse non superano di solito i 100 nm, in questi casi l'aumentato rapporto superficie/volume incrementa la reattività delle particelle che si aggregano più facilmente. Per evitare la coagulazione si ricorre a surfattanti con lunghe catene di tioli o ammine,

molecole chelanti o polimeri come il polivinilpirrolidone (PVP) che, adsorbendosi in superficie, incrementano il contributo delle forze steriche, aumentando il fattore di repulsione. Un altro metodo è quello di sfruttare la repulsione elettrostatica, aggiungendo specie cariche che diano chemi-adsorbimento superficiale. Spesso, per avere una stabilizzazione migliore, si ricorre ad entrambi i mezzi.

Bibliografia Capitolo 1

- [¹] C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham; “*The Chemistry of Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications*” Wiley-VCH **2005**, vol.I, 3-28
- [²] A.P. Alivisatos; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226-13239
- [³] C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas, P.P. Edwards; *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 28-35
- [⁴] D.W. Goodman, M. Valden, X. Lai; *Science*, **1998**, *281*, 1647-1650
- [⁵] H. Gleiter; *Acta Mater.* **2000**, *48*, 1-29

Capitolo 2

SINTESI DI SOSPENSIONI NANOMETRICHE

2.1 Introduzione

Le particelle di ossidi e metalli di dimensioni nanometriche hanno acquistato notevole importanza nell'innovazione tecnologica di aree tradizionali come materiali ceramici, catalizzatori, componenti di elettronica. Il loro contributo permette di migliorare la tecnologia e ampliare il campo di applicazione di questi materiali.

L'interesse del mondo scientifico/industriale verso nanoparticelle metalliche deriva dalle loro numerose possibili applicazioni. Infatti le loro proprietà conduttive, magnetiche, catalitiche e ottiche le rendono interessanti per diversi settori: catalitico, elettronico, ceramico, e non solo, nell'imaging biomedicale, nella sensoristica, nei supporti magnetici ecc..

La possibilità di poter modulare le proprietà del materiale regolandone dimensioni, forma o eventuali funzionalizzazioni ha suscitato l'interesse del mondo scientifico nei confronti di questi materiali, nel tentativo di trovare vie di sintesi sempre più versatili e in grado di modulare ad hoc le caratteristiche dei prodotti ottenuti. Per assicurare proprietà ottimali e riproducibili è necessario un metodo di sintesi che permetta un accurato controllo di forma, dimensioni, composizione e struttura delle particelle nanometriche.

Molti dei principali metodi di sintesi utilizzati tradizionalmente, sol-gel e microemulsione, non permettono un completo controllo delle dimensioni finali delle particelle e portano, nel caso di sospensioni, a bassi contenuti di solido. Al contrario i metodi di sintesi in soluzione presentano una grande flessibilità e soprattutto la possibilità di esercitare un più stretto controllo sulle proprietà dei nanomateriali, modificando i parametri di sintesi in base alle specifiche desiderate, inoltre la manipolazione e stoccaggio di sospensioni risulta molto più facile e sicuro rispetto a quello di nanopolveri.

2.2 Vie di sintesi dei nanomateriali

I nanomateriali sono altamente influenzati, in termini di proprietà chimico-fisiche e struttura, dal metodo di preparazione utilizzato.

Qualunque sia il sistema di sintesi utilizzato si cerca di controllare nella maniera più accurata possibile i seguenti parametri:

- dimensioni delle particelle;
- forma;
- distribuzione delle dimensioni;
- composizione;
- grado di agglomerazione (nel caso siano sistemi colloidali).

Le principali vie di sintesi dei nanomateriali attualmente studiate sono:

- metodo sol-gel
- microemulsione
- sintesi idrotermale
- reazioni in fase vapore
- sintesi in polioli
- sintesi in acqua

Per tutti i tipi di sintesi si è recentemente sviluppato un nuovo metodo di riscaldamento, a partire dalla metà degli anni '90, che sfrutta l'impiego delle microonde, da tempo diffuso nelle sintesi organiche, per la sintesi di nanoparticelle inorganiche, ottenute sia in acqua che in solventi organici.

2.3 Sintesi idrotermale

La sintesi idrotermale si riferisce al trattamento di soluzioni acquose di sali metallici o metallorganici a temperature elevate, generalmente comprese tra i 100 e i 400°C e sotto pressione. Questa metodologia viene applicata nella preparazioni di solidi inorganici, specialmente zeoliti ^[1] attraverso reazioni chimiche in soluzioni acquose,

per simultanea applicazione di calore e pressione, in presenza di un catalizzatore acido o alcalino.

La sintesi idrotermale viene generalmente condotta in un dispositivo che consente alte pressioni e temperature, chiamato autoclave, di cui esistono differenti tipologie in modo da ricoprire differenti range di pressione, temperatura e volume.

Andando a variare le caratteristiche delle soluzioni iniziali (pH, solvente, concentrazione degli ioni) e le condizioni di processo (temperatura, durata, modalità di agitazione) è possibile effettivamente controllare la forma e la dimensione delle nanoparticelle e le fasi cristalline ottenute. Guo e collaboratori ^[2] riportano proprio una sintesi di Pd in cui viene variato il solvente utilizzato, in un caso acqua (Pd-A) e nell'altro acqua e acetone 1:1 (Pd-M). Si osserva che le nanoparticelle ottenute hanno dimensioni e forma completamente diverse, nel Pd-A sono più grandi e di forma cubica, mentre nell'altro caso sono molto piccole ma di forma variabile, come si può vedere in figura 2.1.

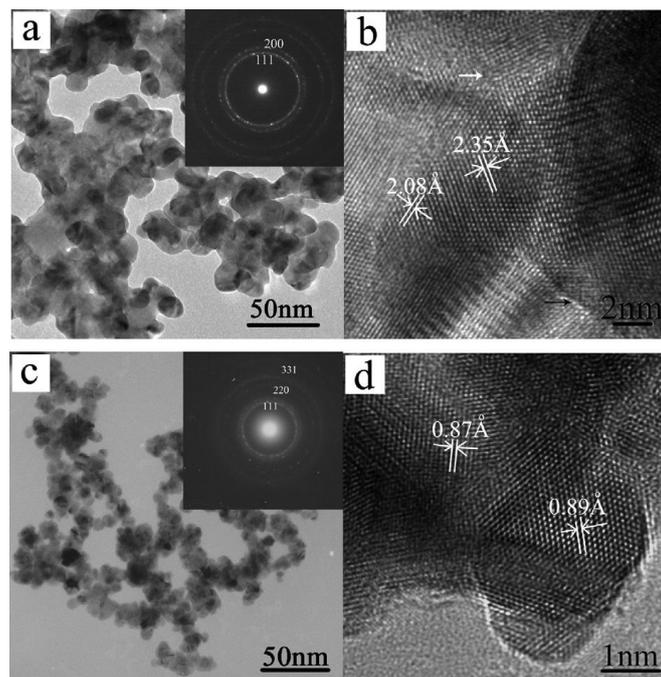


Figura 2.1 Immagini TEM e HRTEM di (a-b) Pd-A e (c-d) Pd-M. ^[2]

La particolarità di questo processo sta nel fatto che in condizioni idrotermali l'acqua può essere considerata come un solvente ancora più efficace, che può dissolvere anche entità non polari. Questa particolare caratteristica abbassa l'energia di attivazione necessaria alla formazione delle fasi finali, che altrimenti si formerebbero

soltanto se trattate ad elevate temperature nel caso di reazioni convenzionali allo stato solido.

Una variante di questa tipologia di sintesi è costituita dalla *Sintesi Solvotermale* in cui oltre all'acqua, possono essere utilizzati vari tipi di solventi tra cui ad esempio quelli organici come etanolo, metanolo e simili. Sebbene il metodo idrotermale sia estremamente versatile per la produzione di nanopolveri, uno dei suoi principali svantaggi è costituito dalla bassa cinetica di reazione. Per incrementare la cinetica delle reazioni chimiche è possibile condurre il riscaldamento utilizzando una sorgente a microonde. Tale applicazione è denominata *Sintesi Idrotermale Assistita da Microonde* (MW/HY).

2.4 Sintesi in fase gas

I metodi di sintesi in fase vapore possono classificarsi in metodi fisici e metodi chimici, in entrambi i casi si ottengono prodotti con dimensioni e caratteristiche controllate.

I metodi fisici, utilizzati per ottenere materiali allo stato solido di metalli, ossidi, ceramici con determinate microstrutture, comprendono le diverse varianti della PVD (*physical vapour deposition*) e la condensazione atomica o molecolare. Il metodo della deposizione di vapore è basato sul passaggio di stato vapore/solido: per riscaldamento si ottiene un vapore saturo di un metallo, che rapidamente raffreddato in atmosfera controllata si deposita su un substrato. Per questa tecnica si distinguono numerose tecnologie a seconda della fonte di energia utilizzata: termica, elettrica, fotochimica o plasma. Molto importante è la capacità di modulare le proprietà del materiale finale variando le condizioni dell'ambiente di reazione, la fonte di calore, il substrato, ecc.

La condensazione atomica o molecolare è utilizzata per ottenere metalli nano particellari. Nel processo si parte da un materiale solido che viene riscaldato sottovuoto, così da produrre un flusso di materia vaporizzata e atomizzata diretto ad una camera contenente gas, inerte o reattivo. Si ha poi il rapido raffreddamento degli atomi del metallo, provocato dalla loro collisione con le molecole di gas, che porta alla formazione di nanoparticelle metalliche (se il gas è ossigeno si ottiene un ossido).

Questi metodi permettono di ottenere elevata purezza, ma sono molto costosi e laboriosi.

Tra i metodi chimici utilizzati per ottenere solidi nanostrutturati, è diffusa la deposizione chimica da vapore (*chemical vapour deposition*, CVD), in tutte le sue varianti, il cui principio di funzionamento è lo stesso del metodo PVD, ma il materiale finale è il risultato di una reazione chimica, avvenuta in fase vapore o sul substrato su cui il materiale si deposita.

Molti metodi di sintesi in fase gas di materiali nanoparticellari si svolgono a pressione ambiente o ridotta partendo da polveri. Con questa tipologia di sintesi la distribuzione particellare che generalmente si ottiene è piuttosto ampia; ad esempio è possibile sintetizzare GaAs nanoparticellare a partire da $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ e arsina, AsH_3 , in un sistema continuo ^[3].

2.5 Sintesi in acqua

2.5.1 Introduzione

La sintesi di nanoparticelle metalliche può essere effettuata anche in acqua, in presenza di agenti riducenti e additivi protettivi in grado di proteggere dall'aggregazione le nanoparticelle formate (per repulsione sterica o elettrostatica a seconda del tipo di additivo introdotto). Poiché l'acqua non possiede proprietà chelanti per questa tipologia di sintesi vengono solitamente utilizzate maggiori quantità di polimero protettivo rispetto alle sintesi in polioli, dove i solventi utilizzati possiedono già proprietà chelanti.

In certi casi invece è lo stesso agente riducente, introdotto in largo eccesso, che può fungere anche da protettivo: ad esempio Raveendran e collaboratori ^[4] effettuano la riduzione di Au^{3+} in ambiente acquoso utilizzando il glucosio nella doppia funzione di riducente e protettivo, con un meccanismo di protezione di tipo elettrostatico.

2.5.2 Effetto dei parametri di reazione

La quantità di riducente è un fattore fondamentale per il controllo delle dimensioni delle nanoparticelle, infatti alte concentrazioni di riducente portano alla formazione di un maggior numero di nuclei, che se sono stabili danno una distribuzione delle dimensioni costituita da un gran numero di particelle piccole.

Questo fenomeno può essere chiaramente osservato, nel caso della sintesi dell'oro, dagli spettri UV-Vis della sospensione nanometrica, nei quali si osserva lo spostamento della banda plasmonica verso lunghezze d'onda più basse (blue-shift), con una relativa diminuzione delle dimensioni particellari, aumentando la concentrazione di riducente. L'esempio mostrato in figura 2.2 mostra questo andamento utilizzando glucosio come riducente dell'oro ^[4].

Nelle sintesi in acqua anche il pH può giocare un ruolo molto importante durante la sintesi, infatti l'aggiunta di NaOH può andare ad incrementare notevolmente il potere riducente, ad esempio, del glucosio ^[5], permettendo di ottenere nanoparticelle più piccole.

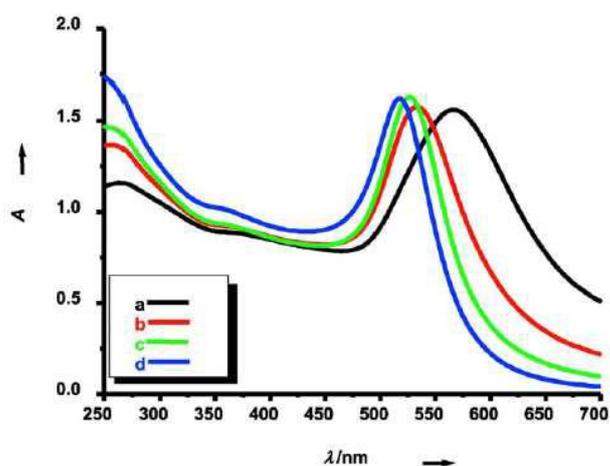


Figura 2.2 Effetto della concentrazione di glucosio sulla banda plasmonica di nanoparticelle di oro: (a) $5 \times 10^{-3} M$; (b) $1 \times 10^{-2} M$; (c) $3 \times 10^{-2} M$; (d) $5 \times 10^{-2} M$; pH 7.0 ^[4]

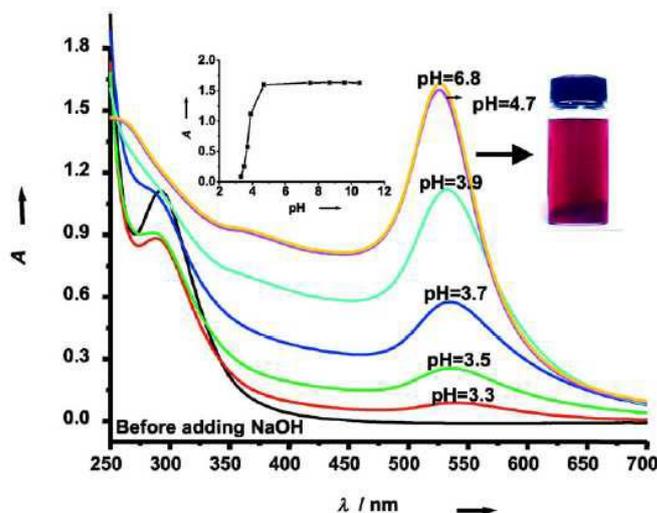


Figura 2.3 Effetto del pH sulla banda plasmonica di nanoparticelle di oro ottenute mediante riduzione con glucosio ^[4]

Nell'esempio illustrato in figura 2.3 si può osservare come l'innalzamento del pH derivante dalla presenza di una maggiore quantità di sodio idrossido nella reazione di riduzione di Au^{3+} con glucosio porti ad un incremento dell'intensità della banda plasmonica e al blue shift della banda stessa.

Nella sintesi di nanoparticelle metalliche con glucosio, il sodio idrossido, oltre a ridurre le dimensioni particellari, contribuisce, nel caso dell'argento, anche dal punto di vista cinetico ^[5], favorendo la formazione di un intermedio instabile, Ag_2O , che poi viene ridotto ad argento metallico, accelerando la conversione del precursore (Figura 2.4).

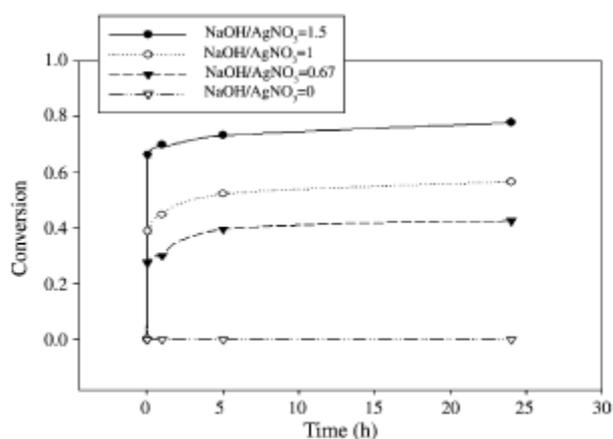


Figura 2.4 Conversione nel tempo di Ag^+ mediante riduzione con glucosio con differenti quantità di sodio idrossido ^[5]

L'effetto complessivo è simile a quello determinato dall'aumento di temperatura (Figura 2.5), che va ad aumentare la cinetica di reazione. Per queste reazioni di riduzione con glucosio ed NaOH in soluzione acquosa infatti si fa spesso riferimento al sodio idrossido, come ad un "catalizzatore".

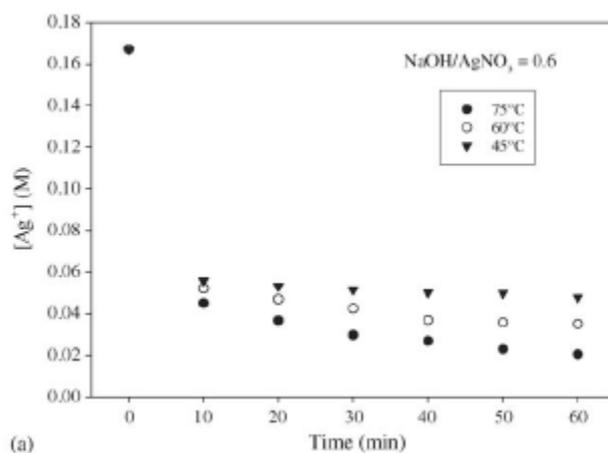


Figura 2.5 Conversione nel tempo di Ag^+ mediante riduzione con glucosio ed NaOH a differenti temperature ^[5]

La quantità di glucosio, solo come riducente, e la presenza di ioni OH^- possono influenzare anche la morfologia delle nanoparticelle, in quanto sono responsabili del meccanismo di nucleazione e del successivo accrescimento.

Importantissima è anche la tipologia di riducente utilizzato perché non tutti hanno lo stesso potere riducente. A tal proposito Panigrahi e collaboratori ^[6] hanno studiato l'effetto di diversi zuccheri, usati come agenti riducenti, sulla sintesi di nanoparticelle monometalliche. Si è osservato che il fruttosio permette di ottenere nanoparticelle della stessa dimensione, mentre con glucosio e saccarosio si hanno dimensioni variabili, inoltre è emerso che il glucosio è il riducente più forte.

2.5.3 Effetto degli additivi chelanti

Recenti studi testimoniano il ruolo fondamentale e bivalente del polivinilpirrolidone (PVP) nella sintesi di nanometalli in mezzi acquosi, dove è mostrato che il PVP può essere impiegato sia come riducente che come protettivo ^[7, 8].

Il polivinilpirrolidone, un polimero polivinilico solubile sia in acqua che in alcol, è prevalentemente utilizzato nelle sintesi di nanoparticelle perché è in grado di conferire stabilità sterica alle sospensioni colloidali. Tuttavia, si è osservato come il PVP non agisca solamente come agente stabilizzante, ma anche come agente riducente. Infatti sono state messe a punto sintesi in acqua che a partire dai sali solubili di metalli nobili permettono di ottenere sospensioni stabili, con il solo impiego di PVP come riducente e stabilizzante.

Si è dimostrato che il ruolo riducente del PVP è dovuto a due principali fattori:

- *presenza di gruppi OH terminali*, il cui effetto è stato provato utilizzando PVP con diversi pesi molecolari, osservando come il potere riducente sia maggiore con minori pesi molecolari, e quindi all'aumentare dei gruppi OH terminali.
- *tendenza all'ossidazione del polimero*, dovuta alla presenza di residui perossidici derivanti dalla stessa sintesi del PVP, che lo rendono facilmente ossidabile con l'aumento della temperatura.

La presenza dei cationi metallici della serie di transizione, inoltre, catalizza l'ossidazione della macromolecola, generando macroradicali. In letteratura si riportano sia per oro che per argento sintesi che utilizzando solamente il potere riducente del polimero e permettono di ottenere sospensioni acquose stabili ^[7].

I rapporti PVP/metallo utilizzati sono molto elevati (da 20 a 6000) e sia per l'oro che per l'argento si riscontra, che all'aumentare della concentrazione di PVP c'è una diminuzione delle dimensioni particellari, con un incremento della cinetica di reazione (Figura 2.6).

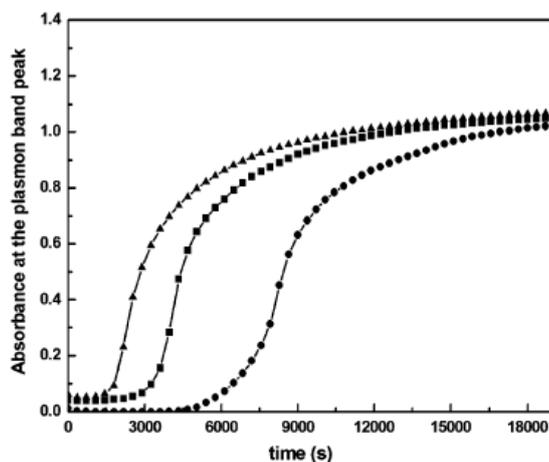


Figura 2.6 Variazione di intensità della banda plasmonica in funzione del tempo, per concentrazioni di PVP crescenti a concentrazione di precursore fissata ^[9]

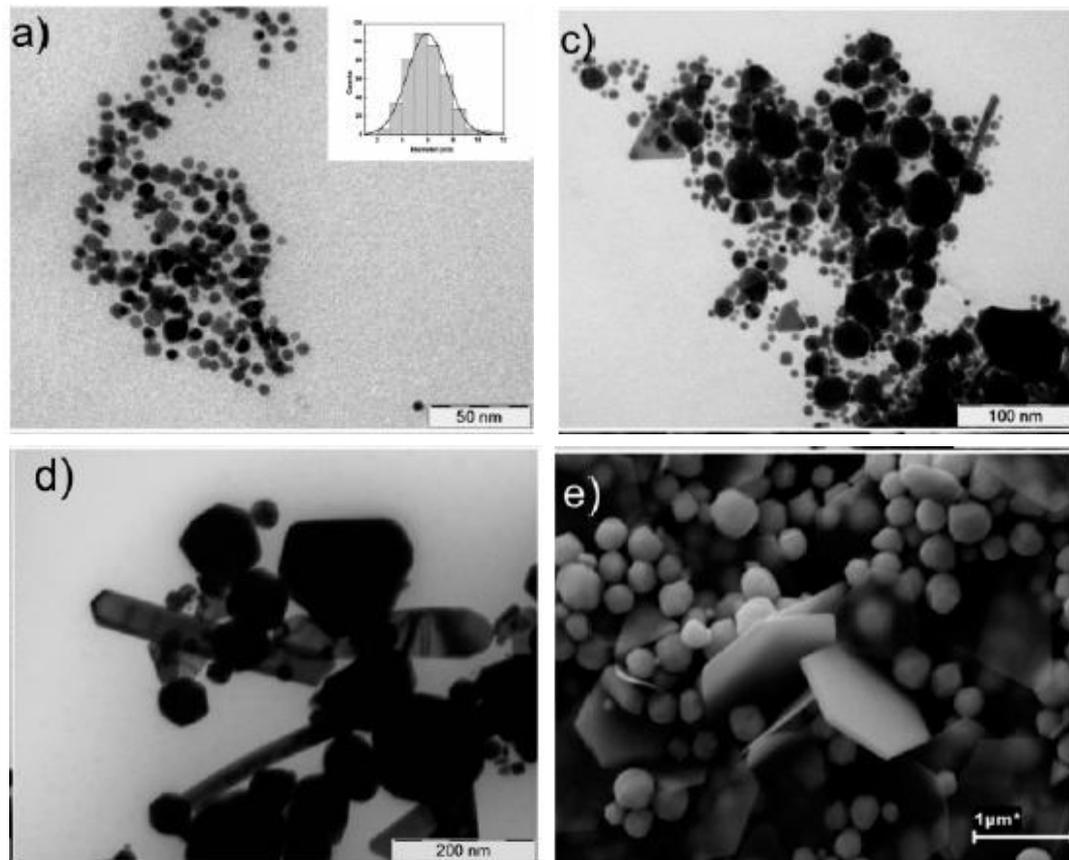


Figura 2.7 Abbassando il rapporto [PVP]/[precursore] aumentano le dimensioni delle particelle e il loro carattere anisotropo^[7]

Inoltre si può osservare (Figura 2.7) come l'incremento del rapporto PVP/precursore non determini solo variazioni di dimensioni, ma anche di forma. Alti rapporti originano particelle sferiche monodisperse, viceversa si ottengono particelle più grandi, polidisperse e anisotrope con bassi rapporti.

Questi effetti sono molto comuni con l'utilizzo di agenti protettivi, e costituiscono lo strumento più semplice per ottenere la morfologia desiderata, ad esempio nella sintesi di Cu_2O nanoparticellare^[10] l'incremento della concentrazione di CTAB consente il passaggio graduale da una morfologia sferica ad una poligonale (Figura 2.8).

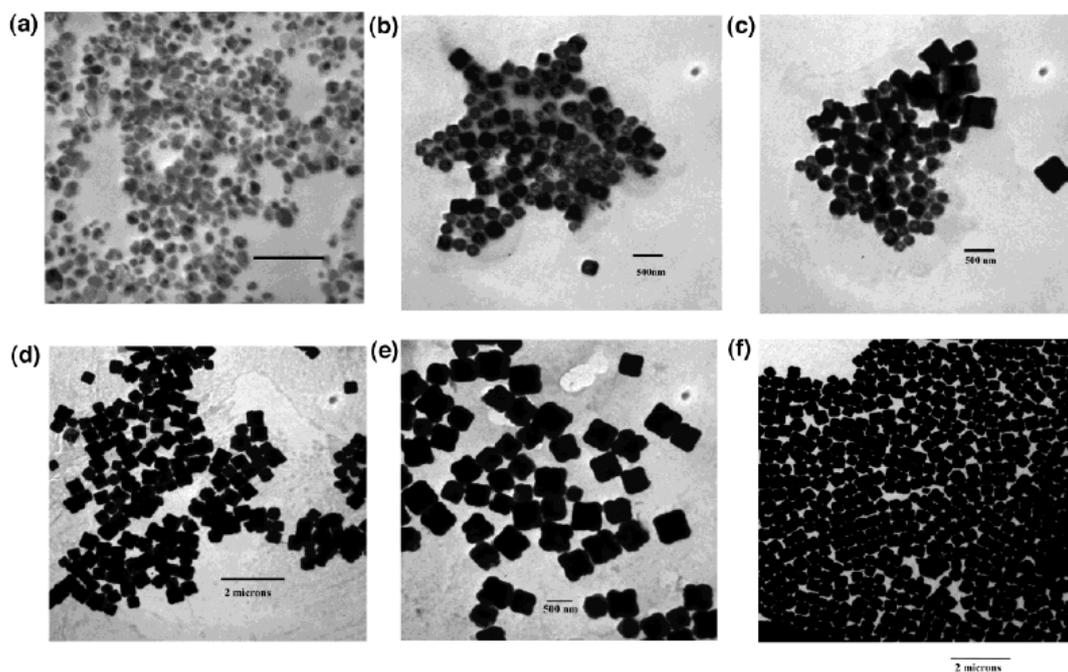


Figura 2.8 Micrografie TEM di nanoparticelle di Cu_2O preparate a differenti concentrazioni di CTAB: (a) 0,01 M ; (b) 0,02 M ; (c) 0,04 M ; (d) 0,06 M ; (e) 0,08 M ; (f) 0,10 M; (a,b,c,e) barre da 500 nm, (d,f) barre da 2 μm ^[10]

Anche la lunghezza della catena di polivinilpirrolidone influisce su forma e dimensioni delle particelle, e anche sul colore ^[11], infatti con catene corte si ottengono piccole nanoparticelle sferiche, mentre aumentando il peso molecolare del PVP si ottiene un aumento dei raggi particellari (Figura 2.9), con una prevalenza di forme poligonali ed un red shift degli spettri UV-Vis.

Questo perché l'accresciuta lunghezza di catena favorisce la crescita delle nanoparticelle lungo piani cristallografici preferenziali, dando così origine ad una prevalenza di forme allungate o poligonali (Figura 2.10).

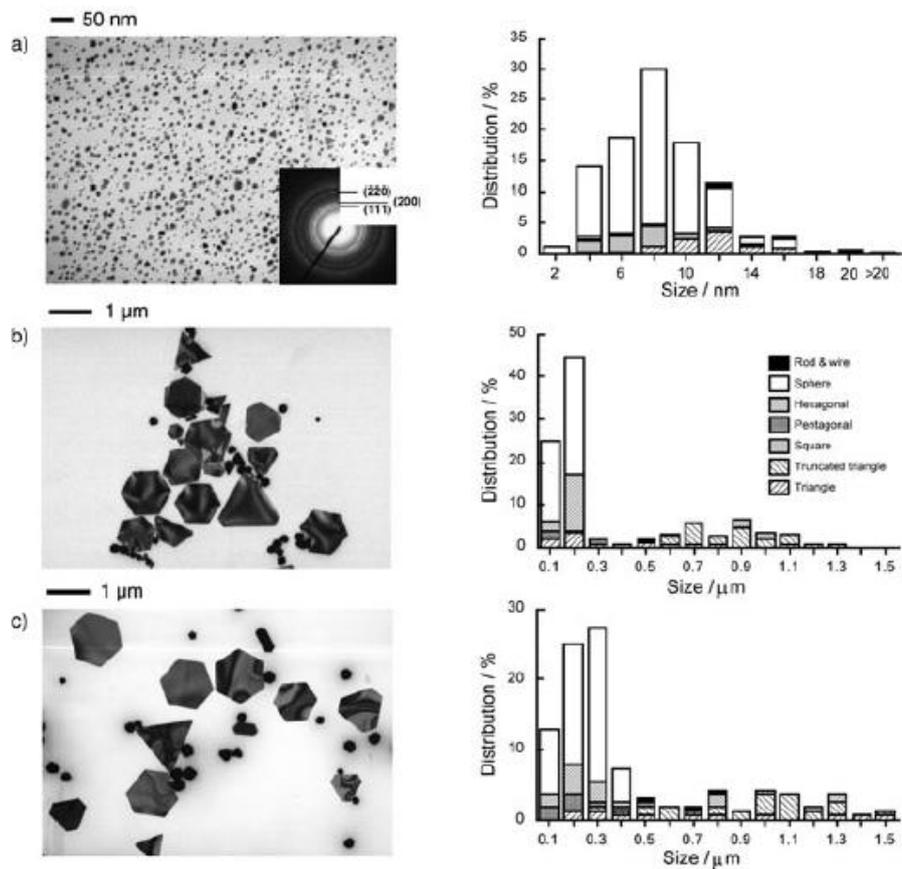


Figura 2.9 Micrografie TEM e PaSD di nanoparticelle di oro sintetizzate in H₂O con PVP a diversa lunghezza di catena: (a) 10 K, (b) 40 K, (c) 360 K ^[12]

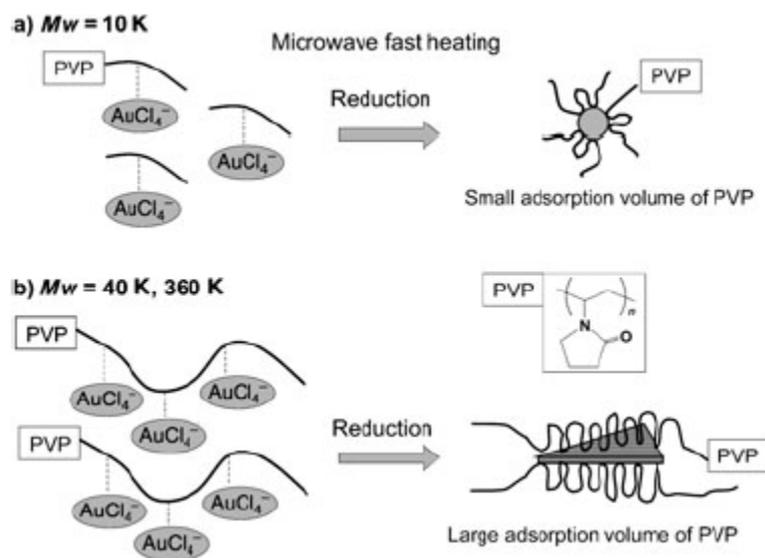


Figura 2.10 Schema di formazione di nanoparticelle di oro in H₂O utilizzando PVP a diversa lunghezza di catena ^[12]

2.5.4 Effetto del tipo di riscaldamento e della concentrazione di precursore

La sintesi assistita da microonde è attualmente di grande interesse grazie alla sua rapidità e garanzia di riproducibilità, inoltre offre la possibilità di modulare dimensione e forma delle particelle ^[13]: infatti un riscaldamento in continuo porta a nanostrutture sferiche di piccole dimensioni monodisperse, mentre un riscaldamento ad onda pulsata garantisce una prevalenza di forme poligonali. Il riscaldamento tradizionale generalmente produce una prevalenza di nanoparticelle con morfologia sferica, ma con dimensioni e dispersione maggiore rispetto al riscaldamento a microonde (Figure 2.11 e 2.12).

Questo fenomeno è dovuto al riscaldamento preferenziale e puntuale del microonde sugli agenti chelanti (in questo caso PVP), che circondano i nuclei in formazione. L'insorgere di hot spots, favoriti dal riscaldamento pulsato, permette così l'accrescimento lungo particolari direzioni cristallografiche.

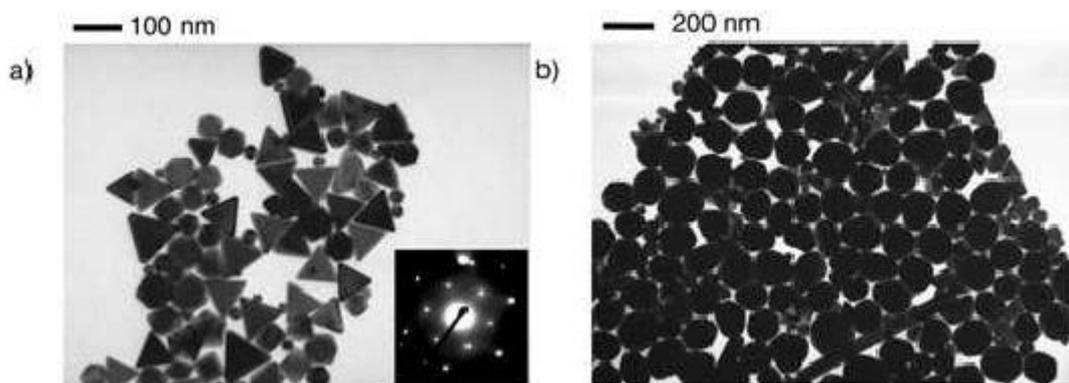


Figura 2.11 Effetto del riscaldamento microonde sulle nanoparticelle di Au; con riscaldamento a microonde (a) si ottiene una maggiore formazione di particelle sfaccettate rispetto al riscaldamento tradizionale (b) ^[12]

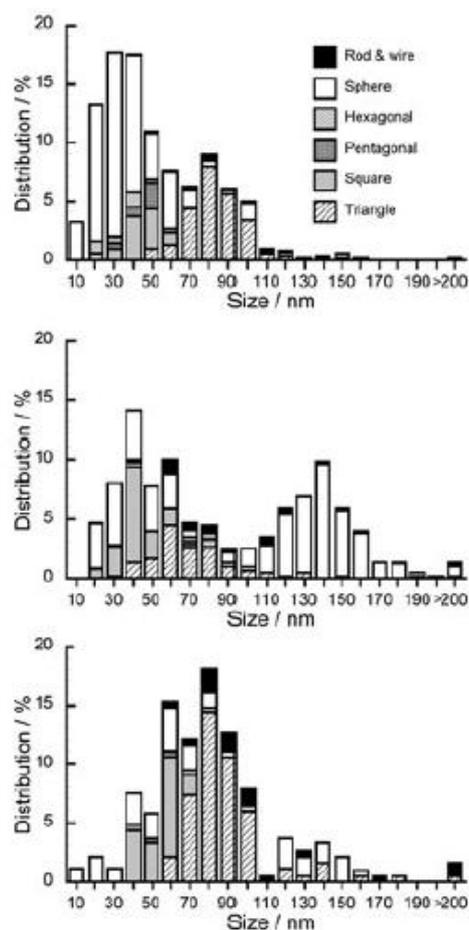


Figura 2.11 PaSD di nanoparticelle di oro sintetizzate in H₂O con PVP 40K con diverse tipologie di riscaldamento: (a) 2 minuti MW continuo, (b) 19 minuti tradizionale, (c) 19 minuti MW pulsato ^[12]

2.6 Sintesi di sistemi bimetallici

Lo studio della sintesi di nanoparticelle bimetalliche è in rapida espansione, infatti negli ultimi anni, sono stati condotti numerosi studi sulle nanoparticelle di metalli nobili, che grazie alla loro dimensione molto piccola e quindi area superficiale molto elevata, hanno molte potenziali applicazioni in campi come la catalisi, fotocatalisi, elettrochimica, semiconduttori e molte altre. Le particelle bimetalliche sono di grande interesse grazie alle maggiori proprietà catalitiche e alla variazione di energia superficiale rispetto alle nanoparticelle dei singoli metalli, che quindi le rendono più reattive. Questo è dovuto alla modificazione di struttura e proprietà fisico-chimiche delle nanoparticelle attraverso l'introduzione di un nuovo componente (metallo), che ne va a cambiare la morfologia (leghe o sistemi core-shell).

I metodi di preparazione per ottenere nanoparticelle bimetalliche sono molteplici, e ne influenzano, come nel caso di particelle monometalliche, le caratteristiche strutturali e morfologiche.

Queste sintesi vengono effettuate seguendo due metodi principali:

- *sintesi di nanocristalli in presenza di un seme*, è il metodo più utilizzato per ottenere particelle con precisa morfologia. Quando il metallo secondario si deposita uniformemente sul seme preformato (solitamente un altro metallo), si ottengono strutture core/shell, mentre si formano eterostrutture se la crescita del secondo metallo avviene preferenzialmente in un sito specifico del seme. L'obiettivo perseguito è quello di avere una nucleazione eterogenea, evitando quella omogenea. È possibile avere una nucleazione preferenziale utilizzando opportuni stabilizzanti;
- *metodo della co-riduzione*, permette di ottenere nanocristalli, sfruttando il diverso potenziale redox esistente tra i due metalli, infatti la specie con potenziale redox maggiore si riduce per prima. Dopo la riduzione del secondo metallo si possono verificare diversi fenomeni, a seconda del comportamento chimico di quest'ultimo. In pratica il secondo metallo si può depositare su un nucleo preformato del primo metallo, ottenendo così nanocristalli di tipo core/shell, oppure se il processo di deposizione avviene solo in determinati punti, si otterranno strutture eterogenee. Qualora invece il secondo metallo diffonda all'interno del primo formando nuovi legami metallo-metallo, si formeranno 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. È possibile ottenere dei cristalli monodispersi in un sistema in cui nucleazione e crescita sono due stadi separati^[13].

2.6.1 Sintesi di sistemi bimetallici palladio-rame

Tra le nanoparticelle bimetalliche, le leghe palladio-rame, sono una importante classe di catalizzatori che viene utilizzata per reazioni come idrogenazione, combustione e riduzione di CO, come metallo attivo in molte reazioni a catalisi eterogenea. Recentemente sono state studiate anche in sistemi supportati su carbone per la oxygen-reduction reactions (ORRs), mostrando un'attività molto elevata^[14].

Un importante fase della caratterizzazione delle nanoparticelle bimetalliche è lo studio della struttura, in quanto è fondamentale sapere se le particelle sintetizzate siano in lega. Questa informazione si ricava dai dati di microscopia TEM, ma più facilmente viene utilizzata la diffrattometria a raggi X. Un esempio di quanto si può ottenere viene riportato da Park e collaboratori^[15], che hanno sintetizzato nanoparticelle Pd/Cu altamente monodisperse con un metodo di sintesi colloidale, partendo dai relativi acetati, Pd(acac)₂ e Cu(acac)₂.

Le nanoparticelle sono state caratterizzate con XRD, figura 2.13, dal quale è emerso che tutti i campioni mostrano i riflessi principali simili a quelli del Pd puro (40,3°) e del Cu puro (43,4°), ma ad un valore intermedio, suggerendo la formazione di una lega Pd/Cu.

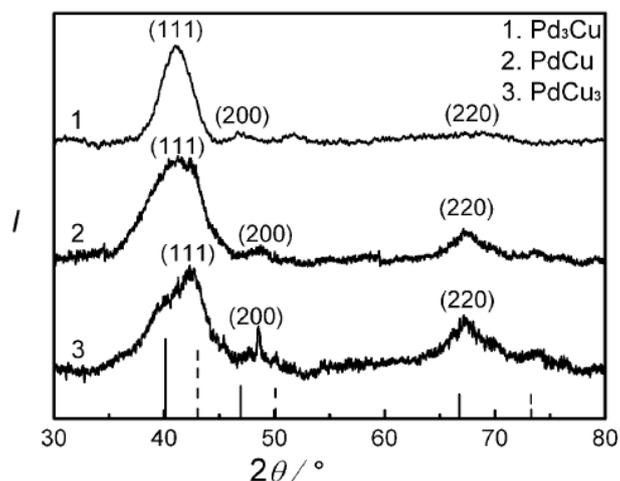


Figura 2.13 Spettro XRD di campioni a diverse percentuali di Pd e Cu ^[15]

Un ruolo fondamentale in questa tipologia di sintesi è quello dei leganti, che sono spesso usati per controllare la crescita in fase liquida delle particelle durante la sintesi. Per esempio, il polivinilpirrolidone (PVP), viene utilizzato per controllare la dimensione particellare e dare stabilità alla sospensione. Questa capacità è osservabile nella riduzione degli acetati dei metalli precursori con PVP come polimero protettivo, dalla cui caratterizzazione emerge come le dimensioni siano mantenute piccole ed omogenee grazie alla presenza di PVP ^[16].

2.6.2 Sintesi di sistemi bimetallici palladio-oro

Le nanoparticelle nate dalla combinazione di oro e palladio hanno ricevuto particolari attenzioni per le loro proprietà catalitiche, infatti vengono utilizzate per moltissime tipologie di reazioni, come ad esempio l'ossidazione di CO e l'elettro-ossidazione di etanolo.

Le leghe bimetalliche possono avere morfologie molto diverse, Xu e collaboratori [17] riportano una particolare struttura a fiore, figura 2.14, ottenuta utilizzando un seme di oro sul quale viene fatto crescere il guscio di palladio utilizzando idrochinone come riducente. Inoltre è stato riscontrato come la presenza di PVP sia fondamentale sia per la formazione della particolare struttura che per la stabilità della sospensione colloidale (figura 2.15).

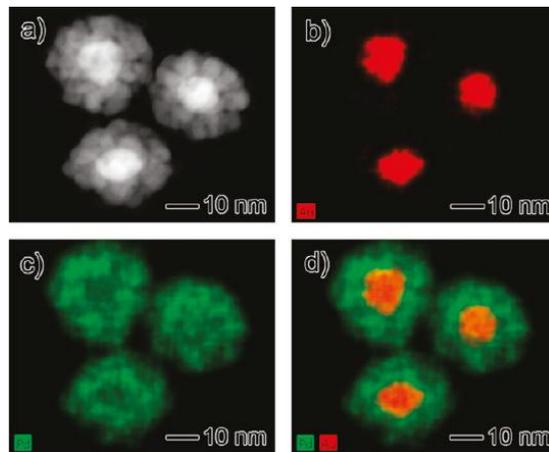


Figura 2.14 Immagini TEM dei nanofiori con un core di Au e i petali di Pd (a), (b-d) mappe EDX che mostrano la distribuzione di oro e palladio nelle particelle [17]

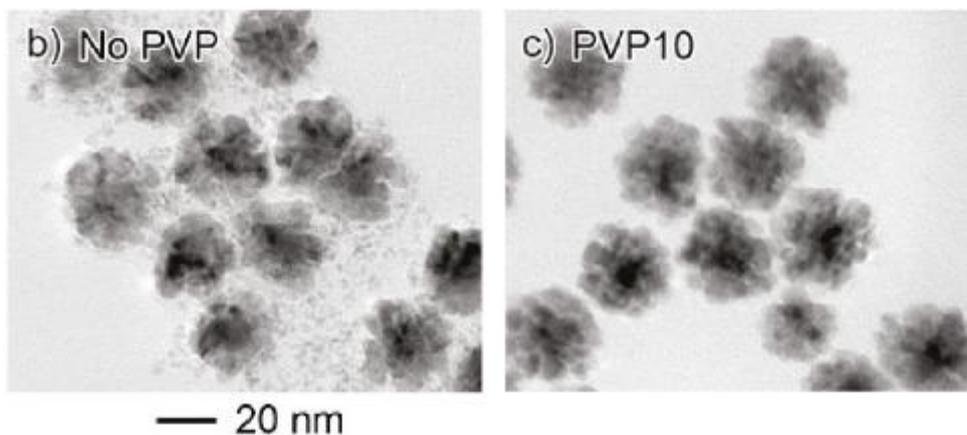


Figura 2.15 Immagini TEM di nanoparticelle Au_cPd_s, facendo avvenire la reazione con o senza PVP [17]

Questa tipologia di lega bimetallica è molto difficile da ottenere a causa della grande differenza tra i potenziali di riduzione dei due metalli ($\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0 = 1,498$) ($\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0 = 0,951$), che porta alla formazione di una struttura core-shell. Vista l'elevata attività catalitica di queste nanoparticelle, soprattutto nel campo dell'elettrocatalisi, sono stati portati avanti numerosi studi sulla loro sintesi in lega. In particolare Suo e collaboratori ^[18] riportano un semplice metodo di sintesi di sistemi Pd/Au-C per co-riduzione, utilizzando etilenglicole come agente riducente e come stabilizzante citrato di sodio. Tradizionalmente la formazione di leghe Pd/Au attraverso co-riduzione non è facile come detto in precedenza, infatti gli ioni di oro si riducono molto più facilmente. Per superare questo problema gli autori puntano sul controllo della composizione dell'ambiente di reazione mantenendo i precursori come reagenti limitanti rispetto al riducente e andando così a favorire la formazione della lega bimetallica (figura 2.16).

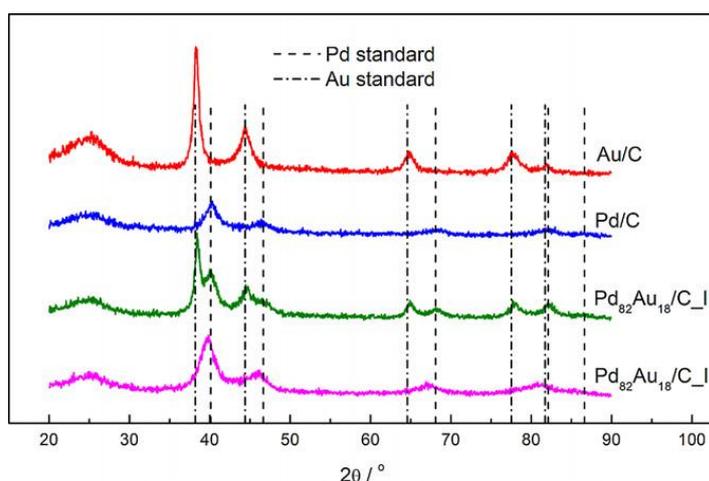


Figura 2.16 Spettro XRD; (C_II) PdAu sintetizzata limitando la reazione, (C_I) PdAu sintetizzata usando il riducente come agente limitante ^[18]

Bibliografia Capitolo 2

- [1] M. Rajamathi, R. Seshadri; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, 6, 337-345
- [2] P. Guo, Z. Wei, W. Ye, W. Qin, Q. Wang, X. Guo, C. Lu, X.S. Zhao; *Col. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2012**, 395, 75– 81
- [3] P.C. Sercel, W.A. Saunders, H.A. Atwater, K.J. Vahala; *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 61, 696-698
- [4] J. Liu, G. Qin, P. Raveendran, Y. Ikushima; *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 2131-2138
- [5] K.S. Chou, Y.C. Lu, H.H. Lee; *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, 94, 429-433
- [6] S. Panigrahi, S. Kundu, S. K. Ghosh, S. Nath, T. Pal; *Col. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2005**, 264, 133-138
- [7] C.E. Hoppe, M. Lazzari, I. Blanco, M.A. Lopez-Quintela; *Langmuir*, **2006**, 22, 7027-7034
- [8] Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z.Y. Li, Y. Xia; *Langmuir*, **2006**, 22, 8563-8570
- [9] P. Raveendran, J. Fu, S.L. Wallen; *Green Chem.*, **2006**, 8, 34-38
- [10] L. Gou, C.J. Murphy; *Nano Lett.*, **2003**, 2, 231-234
- [11] P. Gopinath, S.K. Gogoi, A. Chattopadhyay, S.S. Ghosh; *Nanotech.*, **2008**, 19, 75104
- [12] M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji; *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 440-452
- [13] F.-K. Liu, C.-J. Ker, Y.-C. Chang, F.-H. Ko, T.-C. Chu, B.-T. Dai; *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **2003**, 42, 4152-4158
- [14] V.K. LaMer and R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.
- [15] N. N. Kariuki, X. Wang, J. R. Mawdsley, M. S. Ferrandon, S. G. Niyogi, J. T. Vaughey, D. J. Myers; *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 4144-4152
- [16] K-H. Park, Y.W. Lee, S.W. Kang, S.W. Han; *Chem. Asian J.*, **2011**, 6, 1515-1519
- [17] K.A. Guy, H. Xu, J. Yang, C. Werth, J. Shapley, *J. Phys. Chem C*, **2009**, 113, 8177-8185

^[18] J. Xu, A.R. Wilson, A.R. Rathmell, J. Howe, M.Chi, B.J.Wiley; *Am. Chem. Soc.*, **2011**, 5, 6119-6127

^[19] Y. Suo, I-M. Hsing; *Elct. Acta*, **2011**, 56, 2174-2183

Capitolo 3

RISCALDAMENTO A MICROONDE ^[1]

3.1 Introduzione

Lo spettro delle microonde è molto ampio (1-100 cm), come si osserva in figura 3.1, ma solo una ristretta finestra di frequenze, comprese tra i 900 MHz (33,3 cm) e i 2,45 GHz (12,2 cm), che sono le due principali sia per uso domestico che industriale, viene utilizzata per il riscaldamento a microonde.

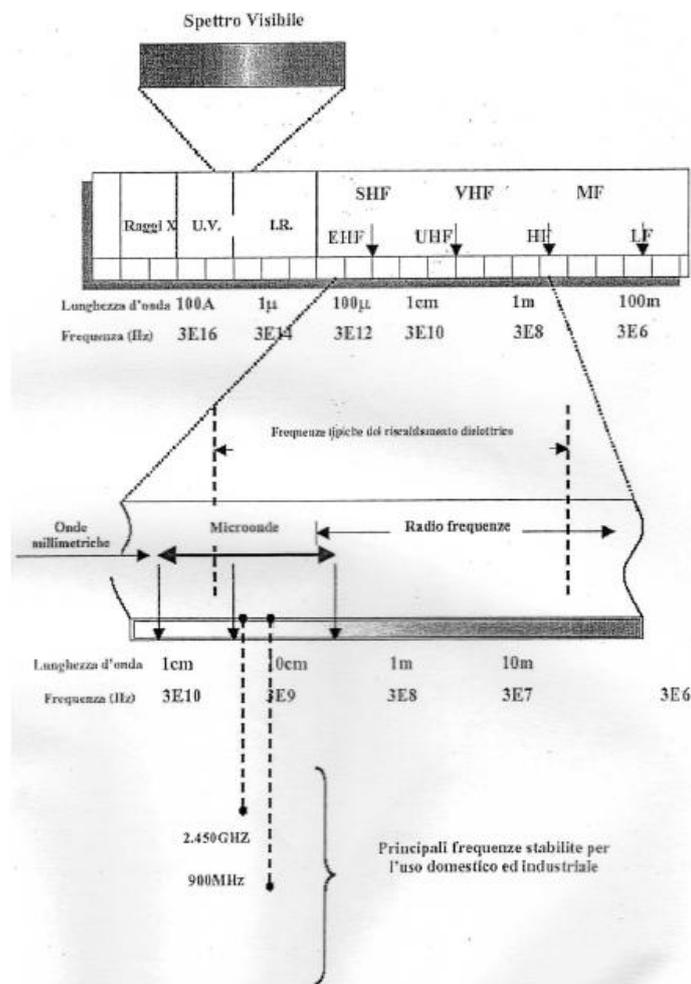


Figura 3.1 Spettro elettromagnetico con in evidenza la regione delle microonde.

Il riscaldamento a microonde è ottimo sia per fasi liquide che solide, ma non per quelle gassose ^[2], inoltre permette di riscaldare un materiale dall'interno e molto velocemente. Se si conoscono le proprietà dielettriche ed elettriche dei materiali, è possibile ottimizzare le condizioni di interazione microonde-materia e si è in grado di sfruttare la selettività di questo tipo di riscaldamento. L'energia termica fornita è indipendente dalle caratteristiche dell'ambiente e dalla conduttività termica del materiale in oggetto.

Attualmente i settori di applicazione delle microonde sono molto numerosi (Tabella 3.1):

Settore	Tipo di operazione	Tipologia di prodotto trattato
<i>Alimentare</i>	Precottura	Prodotti da forno e pane
	Cottura	Prodotti da forno, piatti pronti
	Pastorizzazione	Prodotti da forno, pane e piatti pronti
	Sterilizzazione	Piatti pronti, salse..
	Liofilizzazione	Frutta, verdura, pesce..
	Decongelamento, temperaggio	Carni, pesce, piatti pronti
	Riscaldamento, essiccazione	Piatti pronti, pasta
	Fermentazione, lievitazione	Prodotti da forno, pane
	Tostatura	Frutta secca
<i>Agricoltura</i>	Disinfestazione, essiccazione	Piante aromatiche, medicinali, tabacco, cereali
<i>Legno</i>	Sterilizzazione	Terriccio
	Disinfestazione, essiccazione	Legno per mobili
	Incollaggio	Legname lamellare
<i>Chimica</i>	Essiccazione	Polveri, inchiostro
	Polimerizzazione	Pitture, vernici
	Recupero	Solventi, oli
	Estrazione	Oli
	Rigenerazione termica	Catalizzatori
<i>Metallurgia</i>	Frantumazione	Minerali industriali
	Arrostimento	Particelle di concentrati refrattari
	Idrometallurgia	Soluzioni acquose
	Pirometallurgia	Minerali o ossidi ferrosi
	Fusione	Minerali
<i>Ceramica</i>	Sintesi	Soluzioni acquose o miscele di ossidi metallici
	Essiccamento	Polveri
	Calcinazione	Miscela di ossidi
	Sinterizzazione	Vetri, ossidi refrattari
	Devetrificazione	Vetri
<i>Plastica</i>	Polimerizzazione	Resine, compositi, colle
	Saldatura	Articoli gonfiabili, porte di auto
	Preriscaldamento	Formatura di oggetti
<i>Tessile</i>	Essiccazione	Fili, tessuti
	Polimerizzazione	Imbibizione con resine
<i>Medicale</i>	Ipertermia localizzata	Trattamento dei tumori
<i>Microelettronica</i>	Geperazione di plasma freddo	Depositi superficiali
<i>Gomma</i>	Prevulcanizzazione	Profili, giunti, pneumatici vecchi
<i>Rifiuti e suoli contaminati</i>	Vetrificazione	Rifiuti radiattivi

Tabella 3.1 Applicazioni delle microonde in vari settori merceologici

Il primo settore del campo chimico dove ha trovato impiego questa tipologia di riscaldamento è stato quello delle sintesi organiche, infatti questo metodo consente di accelerare i tempi di riscaldamento, risparmiando energia rispetto ai sistemi tradizionali^[1]. L'espansione nel settore della chimica inorganica è stato più lento, ma è ormai pienamente affermato anche nel mondo dell'industria per numerosi vantaggi che offre rispetto ai sistemi tradizionali^[3,4,5,6].

Si possono distinguere i materiali inorganici in tre classi, sulla base del loro comportamento all'irraggiamento di microonde:

- *Riflettori di microonde*: tipicamente i metalli bulk e le loro leghe, come ad esempio l'ottone. Sono quindi ottimi per realizzare i sistemi di riscaldamento in quanto non disperdono la radiazione;
- *Materiali trasparenti alle microonde*: quarzo, zirconia, i vetri e i ceramici in generale (senza elementi di transizione al loro interno), e teflon. Questi sono spesso sono impiegati come supporti e contenitori utilizzabili in forni a microonde, sia per uso domestico che da laboratorio;
- *Assorbitori di microonde*: sono i materiali che interagiscono con le microonde e ne subiscono l'azione irraggiante, scaldandosi rapidamente; questi appartengono alla classe dei materiali dielettrici.

Un materiale dielettrico contiene dipoli permanenti o dipoli indotti, che quando si trovano tra due elettrodi, agiscono da condensatori. A livello molecolare la polarizzazione coinvolge sia la distorsione della nuvola elettronica all'interno della molecola che la rotazione fisica dei dipoli molecolari, questi ultimi sono particolarmente importanti ai fini del riscaldamento dielettrico da microonde.

3.2 Meccanismi di conversione dell'energia elettromagnetica in calore

L'onda elettromagnetica è un'oscillazione del campo elettromagnetico che si propaga nello spazio con velocità finita. In ogni punto dello spazio il campo è rappresentato da due grandezze vettoriali dipendenti dalla posizione: E, il campo elettrico e H, il

campo magnetico. Da questo dipende l'interazione tra onda e materia, infatti i due vettori oscillano alla frequenza d'onda.

L'azione di un'onda sulla materia dipende dalle forze oscillanti che il campo esercita sulle particelle cariche che costituiscono la materia (elettroni, nuclei). Le perdite di energia dell'onda, dissipata nella materia sotto forma di calore, sono sostanzialmente di tre tipi:

- perdita per conduzione (effetto Joule);
- perdita dielettrica;
- perdita magnetica.

3.2.1 Perdita per conduzione

La perdita per effetto Joule si manifesta nei materiali conduttori o anche nei materiali dielettrici, a causa dell'eventuale presenza di impurità di natura ionica che determinano una debole conducibilità, per questo motivo i materiali ad alta conducibilità (come i metalli) non sono adatti al riscaldamento a microonde.

3.2.2 Perdita dielettrica

I composti dielettrici polari, come l'acqua, sono costituiti da molecole asimmetriche che si comportano come una coppia di cariche puntiformi di segno opposto, separate da una certa distanza, sostanzialmente un dipolo, quindi sotto l'azione di un campo elettromagnetico questi dipoli si allineano.

In assenza di tale campo (Figura 3.2), a causa degli urti molecolari e dell'agitazione termica, i dipoli sono orientati in maniera del tutto casuale, quando invece il campo è presente, l'orientamento (polarizzazione) è tanto più rigido quanto più il campo è intenso.

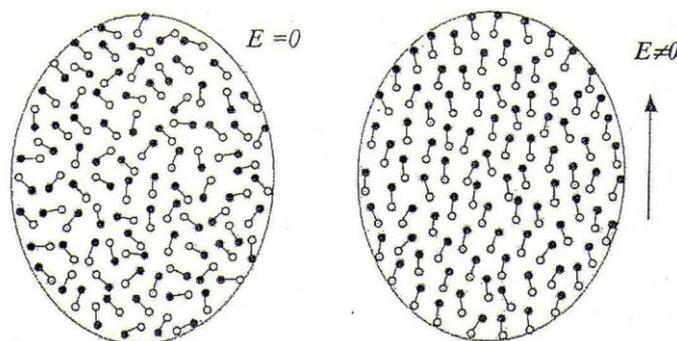


Figura 3.2 Polarizzazione di un dielettrico polare

In un'onda elettromagnetica il campo oscilla, cambiando periodicamente orientamento, e quindi anche la polarizzazione cambia con la stessa frequenza. In questo modo i dipoli sono costretti a ruotare periodicamente, scambiando energia con l'onda, e per collisione trasferiscono parte dell'energia al moto di agitazione termica, generando calore.

La perdita dielettrica diminuisce a basse frequenze, invece per alte frequenze l'inerzia della molecola fa sì che la rotazione non riesca a tenere il passo con le variazioni di campo, fino a rendere trascurabile la polarizzazione. Il meccanismo di perdita dielettrica ha come massima intensità la banda 0,8 - 3 GHz.

Con le microonde è possibile riscaldare anche sostanze non polari: l'azione del campo elettrico è in grado di produrre dipoli indotti attraverso la deformazione delle strutture atomiche.

3.2.3 Perdita magnetica

Questo meccanismo riguarda i materiali magnetici (Fe, Co, Ni e i loro ossidi), per i quali il campo magnetico determina un'azione di orientamento sugli assi di rotazione di alcuni degli elettroni presenti negli atomi di questi composti. L'effetto si manifesta in presenza di campi oscillanti, ma il fenomeno è più intenso a frequenze inferiori a quelle delle microonde, per questo la perdita magnetica ha un'importanza secondaria nel campo delle microonde.

Quindi la perdita dielettrica è il meccanismo principale che determina il riscaldamento a microonde; abbiamo visto che i dielettrici polari sono i composti ideali per le microonde, ma anche quelli non polari si possono adattare, o con l'uso di un campo molto intenso o, più economicamente, con la deliberata aggiunta di impurezze che ne aumentano la polarità.

3.3 Proprietà dielettriche dei materiali

La permittività del materiale, ϵ , è una proprietà che descrive la capacità di una sostanza di immagazzinare carica (o di essere polarizzata da un campo elettrico), indipendentemente da dimensioni e peso della stessa: la costante dielettrica o permittività relativa (ϵ') è una misura della permittività del materiale confrontata con

quella del vuoto, ϵ_0 . Le sostanze caratterizzate da grandi dipoli permanenti hanno alte costanti dielettriche, siccome la polarizzazione dielettrica dipende prevalentemente dalla capacità dei dipoli di ri-orientarsi in un campo elettrico applicato.

La permittività dei materiali dipende dalla frequenza, e per un liquido polare, generalmente mostra un marcato decremento con il crescere della frequenza elettromagnetica: per molecole polari con peso molecolare al di sotto delle poche centinaia di dalton il fenomeno si manifesta appieno nella regione delle microonde. Quando i dipoli non riescono più ad allinearsi alle oscillazioni sempre più veloci del campo elettrico la permittività crolla e la sostanza assume sempre più un comportamento apolare.

A basse frequenze i dipoli hanno tutto il tempo per orientarsi seguendo le variazioni del campo elettrico, invece aumentando la frequenza invece i dipoli non riescono a seguire le oscillazioni del campo e la polarizzazione diminuisce, di conseguenza essi si limitano a vibrare intorno alla loro posizione di equilibrio. In queste condizioni l'energia del campo viene quasi interamente dissipata nel materiale sotto forma di calore.

Tutti i materiali sono caratterizzati, oltre che dalla costante dielettrica o permittività relativa (ϵ'), anche da un fattore di perdita dielettrica (ϵ''), che è una misura della capacità di conservare le proprie proprietà dielettriche.

Attraverso la conoscenza dei valori di ϵ' e ϵ'' è possibile prevedere il tipo di interazione del materiale preso in esame con il campo elettromagnetico, infatti entrambi i termini variano con la frequenza e la direzione del campo, con la temperatura e con la densità.

Si definisce tangente di perdita ($\tan \delta$) la tangente del rapporto tra la perdita dielettrica e la costante dielettrica relativa (ϵ''/ϵ'), ed è un indice della capacità del materiale di convertire energia elettromagnetica in calore ad una data frequenza e temperatura.

3.4 Penetrazione delle onde elettromagnetiche nella materia

La potenza dissipata nel riscaldamento a microonde è direttamente proporzionale alla densità di corrente in fase con il campo elettrico e al campo stesso; la generazione di alte densità di potenza richiede una sufficiente intensità del campo elettrico, oltre che

un adeguato valore di ϵ'' , per questo motivo è necessario che l'onda elettromagnetica penetri efficacemente nel materiale.

Il rapporto tra potenza riflessa e quella incidente è tanto maggiore quanto più sono elevati i valori di ϵ' e ϵ'' (Tabella 3.2). Per questo motivo la riflessione delle superfici metalliche è pressoché totale, e solo una piccola frazione dell'energia incidente è trasmessa all'interno del materiale, pertanto a causa della forte riflessione i metalli si comportano come specchi e non sono adatti al riscaldamento a microonde.

	Solvent	Boiling Point (°C)	Dielectric Costant (ϵ')	Dielectric Loss (ϵ'')	Loss angle $\tan\delta$
1	DMSO	189	45	37.125	0.825
2	Ethanol	78	24.3	22.866	0.941
3	Methanol	65	32.6	21.438	0.659
4	1-Propanol	97	20.1	15.216	0.757
5	2-Propanol	82	18.3	14.622	0.799
6	Water	100	80.4	9.899	0.123
7	1-butanol	118	17.1	9.764	0.571
8	Isobutanol	108	15.8	8.248	0.522
9	DMF	153	37.7	6.070	0.161
10	Acetonitrile	82	37.5	2.325	0.062
11	1,2-Dichloromethane	83	10.4	1.321	0.127
12	Acetone	56	20.7	1.118	0.054
13	Chloroform	61	4.8	0.437	0.091
14	Dichloromethane	40	9.1	0.382	0.042
15	Ethyl Acetate	77	6	0.354	0.059
16	THF	66	7.4	0.348	0.047
17	Toluene	111	2.4	0.096	0.040

Tabella 3.2 Tabella di alcuni parametri caratteristici dei più comuni solventi ^[1]

L'onda trasmessa nel materiale si attenua e la sua intensità decresce con legge esponenziale al crescere della distanza dalla superficie. L'attenuazione dipende dalla lunghezza d'onda (λ) e dalla tangente di perdita (δ), grandezze correlate a ϵ' e ϵ'' .

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon'}}$$

λ_0 = lunghezza d'onda nell'aria alla frequenza considerata

La penetrazione dell'onda può essere valutata considerando la distanza d alla quale la densità della potenza dissipata si riduce della metà del valore di superficie. Per valori di $\tan \delta$ minori dell'ordine di 10^{-1} tale distanza è data da:

$$d \approx \frac{0,11\lambda}{\tan \delta}$$

La densità della potenza termica sviluppata decresce con la profondità (Figura 3.3), quindi i materiali a bassa tangente di perdita, in cui $d \gg 1$, attenuano poco l'onda e sono quindi trasparenti alla radiazione elettromagnetica. In questi casi il valore di ϵ'' è molto piccolo e la densità di potenza termica sviluppata è trascurabile, quindi questi materiali non sono adatti al riscaldamento a microonde.

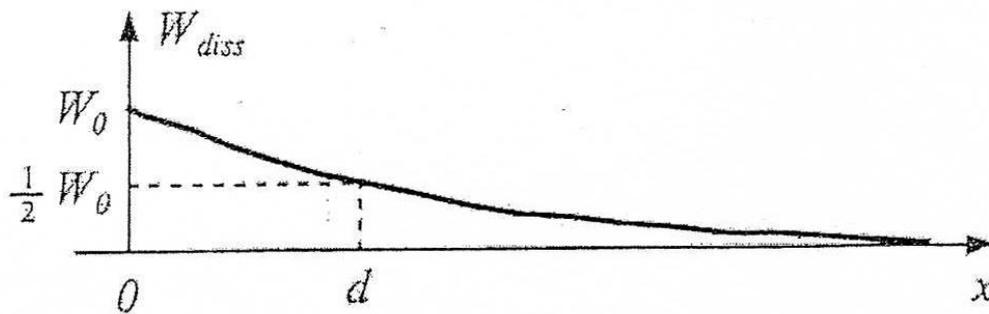


Figura 3.3 Grafico dell'andamento della potenza termica sviluppata con un riscaldamento a microonde in funzione della distanza dalla superficie

Viceversa, nei materiali ad elevata tangente di perdita, in cui $d < 1$, l'onda si attenua fortemente e il riscaldamento è localizzato vicino alla superficie, in uno strato dell'ordine delle dimensioni di d ; a causa dell'elevato valore di ϵ'' si ha intenso sviluppo di calore. Questi materiali si scaldano velocemente, ed in maniera uniforme se le dimensioni sono minori di d .

3.5 Effetti termici e non termici delle microonde

L'effetto di super-riscaldamento ^[2] è relativo al fatto che con l'irraggiamento da microonde il punto di ebollizione dei solventi aumenta di parecchi gradi al di sopra

dei valori convenzionali. Considerando un solvente puro tale effetto permane fino a che l'applicazione delle microonde si mantiene continua.

Per esempio (Tabella 3.3) l'acqua raggiunge i 105 °C prima di bollire, l'acetonitrile invece arriva a 107 °C, ben 26 °C in più del punto di ebollizione tradizionale. Questo fenomeno può essere spiegato dal modo differente in cui viene fornita energia al sistema.

Tutte le reazioni condotte con i classici sistemi di riscaldamento possono essere condotte con un sistema a microonde, ovviamente in presenza di almeno un componente che sia in grado di assorbirle.

Solvent	B.p./ °C)	B.p. MW/°C	Difference
Water	100	105	5
Ethanol	79	103	24
Methanol	65	84	19
Dichloromethane	40	55	15
Tetrahydrofuran	66	81	15
Acetonitrile	81	107	26
Propan-2-ol	82	100	18
Acetone	56	81	25
Ethyl acetate	78	95	17
Dimethylformamide	153	170	17

Tabella 3.3 Effetto di super-riscaldamento per alcuni comuni solventi ^[1]

In presenza di solventi polari, che assorbono direttamente le microonde, l'energia viene così trasferita dal solvente ai reagenti. I sistemi più efficienti sono quelli con solventi a basso peso molecolare e alta costante dielettrica. Al contrario i solventi apolari sono meno adatti ad assorbire le microonde, quindi occorre applicare maggiore potenza o aggiungere impurezze polari per creare momenti dipolari indotti; generalmente, i solventi più utilizzati nelle sintesi sono acqua, metanolo, dimetilformammide ed acetone; le reazioni possono essere condotte sia in sistemi a riflusso che in pressione.

Il trasferimento di calore tradizionale, per conduzione, è soggetto alle imperfezioni dei mezzi utilizzati (strumenti riscaldanti, recipienti). Grazie a queste discontinuità le

bolle si formano prima, le pareti di una beuta ad esempio sono a diretto contatto con il mantello riscaldante o il bagno di olio e l'ebollizione si manifesta prima che nel riscaldamento a microonde proprio perché si innesca precocemente a partire dalle imperfezioni del recipiente.

Il riscaldamento a microonde invece interessa prima il bulk del solvente, dove i punti di nucleazione sono assenti, e quindi il trasferimento di energia non viene mediato dalle pareti del recipiente. In questo modo la soluzione può raggiungere una temperatura più alta prima che si inneschi l'ebollizione. Questo fenomeno rientra negli effetti termici e permette di accelerare la velocità delle reazioni e scomparire se il sistema è mantenuto sotto agitazione, o al di sotto di una determinata soglia di energia fornita ^[7].

Le microonde possono incrementare la velocità delle reazioni anche mediante effetti non termici; la formula della costante cinetica di Arrhenius è la seguente:

$$K = Ae^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

K = costante cinetica [dipende dall'ordine di reazione]

A = fattore pre-esponenziale [dipende dall'ordine di reazione]

R = costante dei gas [J/mol*K]

T = temperatura [K]

ΔG = energia libera di attivazione [J/mol]

Sono tre i fattori che determinano la velocità di reazione: la temperatura, il fattore pre-esponenziale e l'energia di attivazione. Il tempo di reazione, ad esempio, si dimezza con un incremento di 10 gradi di temperatura. Il fattore pre-esponenziale, invece, rappresenta la mobilità molecolare e dipende dalla frequenza di vibrazione delle molecole stesse che compongono il sistema. Le microonde producendo un incremento delle vibrazioni a livello molecolare aumentano questa frequenza, e amplificano questa costante, aumentando così anche la velocità di reazione ^[8].

Un altro fattore che produce un effetto di tipo non termico, che si riflette sul tempo di reazione, è la variazione dell'energia di attivazione. Infatti un suo decremento produce una diminuzione del tempo di reazione, ciò può ad esempio avvenire grazie

all'aumento di entropia del sistema durante l'irraggiamento con microonde, causa l'incremento del moto vibrazionale delle molecole.

Altri effetti non termici si manifestano nei casi in cui il riscaldamento dielettrico favorisca un diverso decorso della reazione, promuovendo per esempio la formazione di determinati intermedi di reazione, più suscettibili rispetto ad altri, al riscaldamento microonde. Soprattutto in soluzioni eterogenee, è possibile osservare fenomeni non termici, dovuti al selettivo riscaldamento di una fase rispetto all'altra e quindi a diversi avanzamenti della reazione, rispetto al riscaldamento convenzionale.

3.6. Effetto della temperatura

Il fattore di perdita dielettrica ϵ'' è una funzione non lineare della temperatura, quindi il suo aumento può essere sfruttato per rendere trattabili materiali, come i ceramici, che a temperatura ambiente sono trasparenti alle microonde; occorre quindi un preriscaldamento con metodi tradizionali^[5].

Si può presentare però il rischio di un *runaway* termico: a causa dell'improvviso aumento delle caratteristiche di assorbimento del materiale a partire da una certa temperatura, infatti la temperatura può andare incontro ad un aumento esponenziale, fuori controllo, rischiando così di compromettere l'integrità del materiale (oltre che quella del riscaldatore a microonde).

Se il rapporto tra calore scambiato per convezione e quello scambiato per conduzione è elevato (alto numero di Biot), il fenomeno del runaway induce facilmente alti gradienti di temperatura nel materiale; viceversa, se si lavora a bassi numeri di Biot, ottenibili con una buona coibentazione dei materiali nel forno, il calore si distribuirà in maniera più uniforme, e il runaway porterà alla fusione del materiale, più che ad una frattura per l'accumulo delle tensioni interne. La soluzione per evitare questi problemi è lavorare a potenze più ridotte.

3.7 Interazione delle microonde con soluzioni elettrolitiche

L'assorbimento di energia microonde da parte di una soluzione elettrolitica è funzione della frequenza del campo applicata; quando questa è più bassa di 0,1 GHz, l'assorbimento è dovuto soprattutto alla conducibilità delle specie ioniche presenti

(perdita per conduzione), mentre per frequenze più alte, per esempio 2,45 GHz, la perdita maggiore è generata, a bassa concentrazione dell'elettrolita, dal riorientamento delle molecole polari o delle specie ioniche (perdita dielettrica). Il contributo della conduttanza alla perdita di energia in questo caso è trascurabile. Quando, infine, la concentrazione dell'elettrolita è alta, le frequenze di rilassamento degli ioni cadono in regioni superiori ai GHz così che la conducibilità a bassa frequenza risulta essere prevedibile.

Le microonde possono influenzare le soluzioni elettrolitiche nei seguenti modi:

- aumentare la mobilità degli ioni in soluzione;
- aumentare la conduttanza ionica, quando la concentrazione dell'elettrolita in soluzione è molto alta;
- promuovere scambi di ioni in reagenti aventi struttura di gel;
- indurre forti effetti termici.

Una particella sospesa in una soluzione elettrolitica può essere un reagente o un nucleo di prodotto che ha subito un processo di accrescimento, quindi esponendo la sospensione ad un campo di microonde si possono verificare iterazioni quali:

- cambiamento della struttura a doppio strato;
- influenza sulle cariche spaziali all'interfase e quindi sulla stechiometria delle polveri prodotte e sulla formazione di nuove fasi.
- influenza sulla polarizzazione delle particelle sospese e quindi sulla formazione di agglomerati e sulla morfologia delle particelle stesse.
- fenomeni di nucleazione ed accrescimento.

3.8 Tipologie di forni a microonde

Schematicamente un microonde si compone di una sorgente (*magnetron*), di un sistema di modulazione delle onde elettromagnetiche generate (guida d'onda) e di una camera di alloggiamento del materiale da riscaldare.

I materiali da scaldare sono irraggiati da onde della stessa frequenza, provenienti da varie direzioni. In certe zone queste onde saranno in fase, dando luogo ad un campo

di ampiezza amplificata, in altre saranno in opposizione di fase, originando un campo di ampiezza attenuata, quindi andando a produrre zone di interferenza.

Quando le microonde entrano in una cavità esse vengono riflesse dalle pareti e si possono così generare differenti percorsi, determinati dalle dimensioni delle cavità stesse. A seconda di come le onde vengono distribuite nella cavità, si possono distinguere due tipologie di forni: monomodale e multimodale.

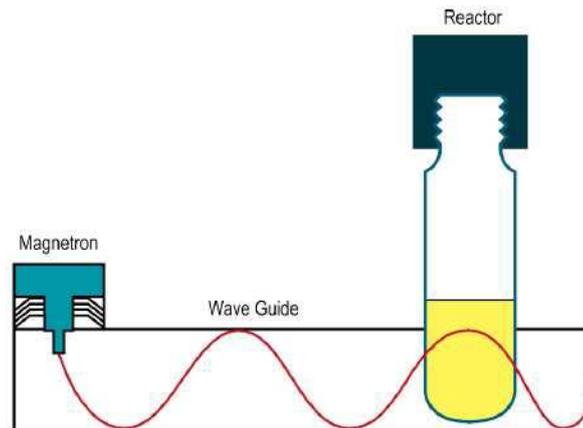


Figura 3.4 Rappresentazione schematica di un apparato microonde monomodale ^[1]

In un sistema monomodale le dimensioni della cavità devono essere modulate con attenzione in base alla lunghezza d'onda dell'onda emessa dal magnetron. C'è una sola specifica posizione all'interno della camera nella quale il campione deve essere posizionato per ottenere il massimo riscaldamento, che corrisponde al punto esatto in cui l'onda ha il massimo di intensità (Figura 3.4).

Questo fatto sostanzialmente limita le dimensioni degli oggetti che possono essere alloggiati in un forno a microonde di questo tipo e scaldati nella maniera più performante.

In un sistema multimodale invece (Figura 3.5), le microonde sono riflesse in più percorsi preferenziali, che permettono di irraggiare uniformemente una superficie più ampia e quindi di poter alloggiare più campioni anche di volumi maggiori. All'interno della cavità si generano quindi diverse zone dense di microonde nelle quali può essere collocato il campione. Un sistema per uniformare il riscaldamento è quello di mantenere gli oggetti in continuo movimento, infatti anche i classici forni a microonde per uso domestico sono provvisti di supporti che mantengono in rotazione il materiale, in questo modo la densità di potenza sviluppata è la medesima in tutto il mezzo.

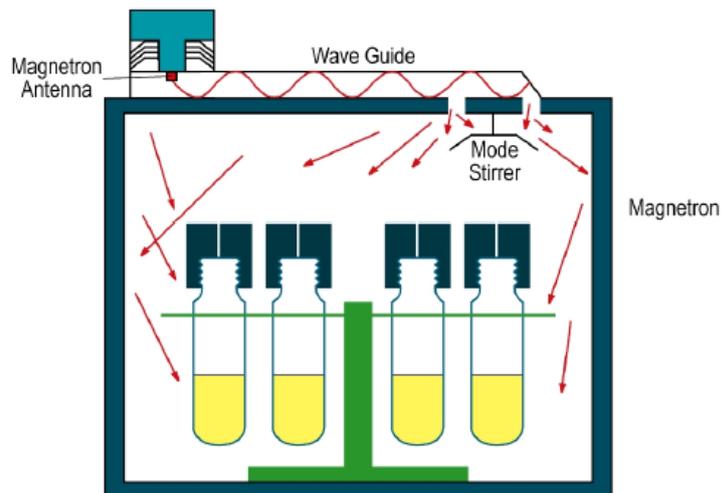


Figura 3.5 Rappresentazione schematica di un apparato microonde multimodale ^[1]

I forni per uso di laboratorio e industriale sono anche equipaggiati con sensori di controllo per la temperatura e la pressione, permettendo così una perfetta riproducibilità delle condizioni sperimentali, operando anche in maggiore sicurezza [10].

Bibliografia Capitolo 3

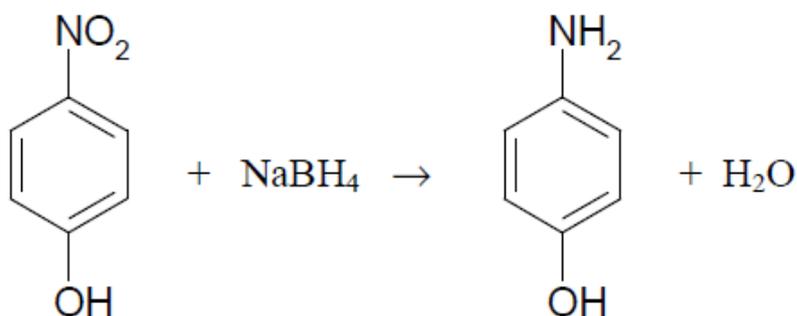
- [1] L. Favretto; “Fundamentals of Microwave Organic Synthesis” MILESTONE S.r.l.
- [2] A. Fini, A. Breccia; *Pure Appl. Chem.* **1999**, 573-579
- [3] M. Blosi, S. Albonetti, F. Gatti, G. Baldi, M. Dondi; *Dyes and Pigments*, **2012**, 94, 355-362
- [4] M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, C. Martelli, G. Baldi; *J. Nanop. Res.*, **2011**, 13, 127-138
- [5] M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti, C. Zanelli; *J. Europ. Cer. Soc.*, **2009**, 29, 2951-2957
- [6] S. Albonetti, M. Blosi, F. Gatti, A. Migliori, L. Ortolani, V. Morandi, G. Baldi, A. Barzanti, M. Dondi; *Studies in Surf. Science and Catalysis*, **2010**, 175, 621-624
- [7] D.R. Baghurst, P. Mingos; *J. Chem. Soc.* **1992**, 674-677
- [8] A. Loupy, L. Perreux; *Tetrahedron* **2001**, 57, 9199-9223
- [9] P. Mingos, D.R. Baghurst; *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 1-47
- [10] H.M. Kingston, P.J. Walter; “Laboratory microwave safety” in “Microwave-Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample preparation and applications” American Chemical Society Washington DC **1997**, 697-745

Capitolo 4

REAZIONI CATALIZZATE DA NANOPARTICELLE METALLICHE

4.1 Introduzione

Grazie all'elevato rapporto area superficiale/volume delle nanoparticelle, tra le principali applicazioni di questi materiali troviamo la catalisi. Le prime ad essere testate come catalizzatori, in quanto presentano maggiore attività, sono proprio le nanoparticelle di metalli nobili, quali: Pt, Ru, Pd ed Au ^[1]. Ultimamente l'interesse si è spostato anche verso metalli nanometrici quali Ag e Cu, meno costosi e con proprietà catalitiche altrettanto interessanti. Per lo studio delle prestazioni catalitiche di queste nanoparticelle si sfruttano reazioni modello che utilizzano reagenti ed attrezzature semplici, ad esempio il Pd è sfruttato come catalizzatore per varie reazioni di coupling, come: Heck coupling, Suzuki coupling ed idrogenazione di alcol allilici ^[2] mentre le nanoparticelle di Au sono spesso utilizzate per l'ossidazione del CO, epossidazione del propilene ed idrogenazioni selettive ^[3], ma sicuramente la più semplice e più impiegata per un primo screening di questi materiali è la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo in presenza di NaBH₄ ^[4,5].



Il motivo che ha spinto lo studio verso questa categoria di composti deriva dal fatto che sono inquinanti ambientali piuttosto persistenti, derivanti da processi per la produzione di pesticidi, erbicidi, insetticidi e pigmenti sintetici ^[6]. Questi

catalizzatori possono essere uno strumento molto utile per il loro abbattimento, inoltre, attualmente, la domanda industriale di composti amminici aromatici come il 4- amminofenolo è elevata.

Questa reazione si presta molto bene per testare le performance catalitiche di alcuni metalli nobili, infatti in presenza di questi la reazione avviene a temperatura ambiente in tempi brevi, nell'ordine dei minuti. La facilità di studio è data anche dal fatto che la sua progressione può essere seguita per via spettrofotometrica. Infatti la soluzione acquosa di 4-nitrofenolo presenta una banda di assorbimento a 317 nm, che dopo l'aggiunta del NaBH₄ si sposta a 400 nm, corrispondente al picco dello ione fenolato.

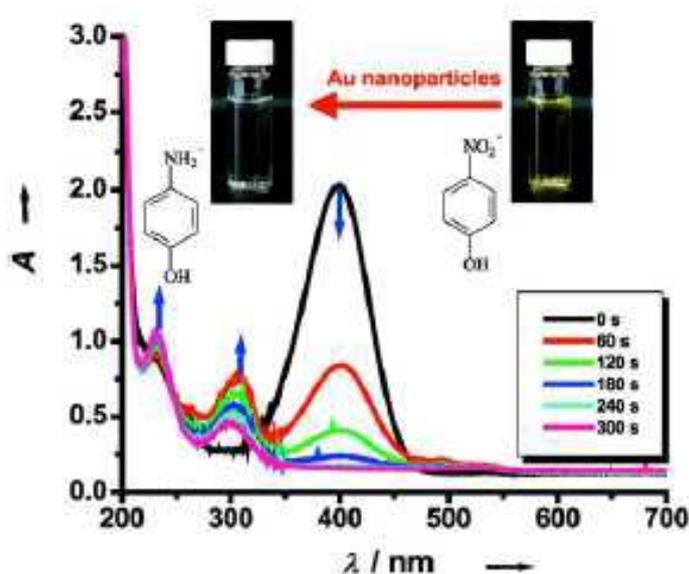


Figura 4.1 Tipico studio cinetico UV-Vis della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo catalizzata da nanoparticelle di Au; [4-NP] = $1,13 \times 10^{-4}$ M; [Au] = $2,0 \times 10^{-5}$ M; [NaBH₄] = 5×10^{-3} M ^[7]

Durante l'evoluzione della reazione, si osserva il progressivo diminuire del picco del 4-nitrofenolo e la contemporanea crescita di una banda a 300 nm, attribuibile al 4-amminofenolo, il prodotto della reazione (Figura 4.1). A ciò è associato, anche, un cambiamento della colorazione della soluzione da gialla a trasparente.

La presenza di due punti isosbastici a 280 e 314 nm indica che il 4-amminofenolo è l'unico prodotto nella reazione di riduzione (Figura 4.2). Questo denota che nella riduzione catalitica la conversione del 4-NP dà un solo prodotto, il 4-AP.

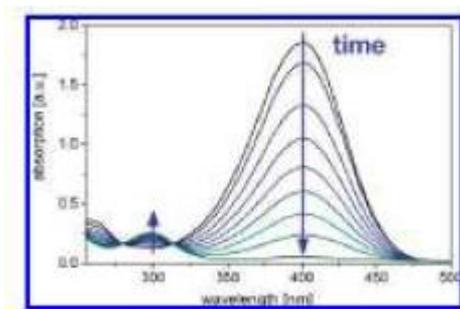


Figura 4.2 Spettro di assorbanza del 4-nitrofenolo con NaBH_4 . Il tempo tra due differenti curve è 2 minuti. La conversione totale si ottiene in 20 minuti. Il picco principale a 400 nm (ione nitrofenolato) diminuisce in funzione del tempo di reazione, mentre il secondo picco a 300 nm (4-AP) aumenta lentamente. Due punti isosbastici sono visibili a 280 e 314 nm ^[8]

Il processo di conversione può essere direttamente riferito alle curve di assorbanza dello spettro UV-Vis, come rapporto tra la concentrazione C_t del 4-NP al tempo t e il valore C_0 a $t = 0$, il quale corrisponde al rispettivo rapporto tra le assorbanze: A_t/A_0 . La velocità di reazione di riduzione del 4-NP con NaBH_4 può essere scritta come:

$$v = k * [4 - NP] * [NaBH_4]$$

La relazione è del secondo ordine, in quanto la velocità dipende dal prodotto di due concentrazioni, ma la reazione è condotta in condizioni tali per cui la concentrazione di NaBH_4 è largamente in eccesso rispetto a quella di 4-NP, quindi la velocità di riduzione può essere assunta indipendente dalla concentrazione di NaBH_4 . Così la reazione può essere considerata di pseudo primo ordine, rispetto alla concentrazione di 4-nitrofenolo e la nuova equazione cinetica può essere scritta come:

$$v = K * [4 - NP]$$

La nuova costante K deriva dal prodotto fra la costante cinetica di reazione k e la concentrazione di NaBH_4 , che viene assunta come fissa e quindi inglobata nella nuova costante cinetica.

Il modello cinetico è quindi quello di una reazione di primo ordine in cui la velocità dipende solo dalla concentrazione di un reagente, nel nostro caso specifico il 4-NP, e diventa indipendente dalla quantità di riducente introdotta, ma ciò accade solo oltre una concentrazione critica di riducente. Questo valore può essere determinato

mediante prove in cui la concentrazione di NaBH_4 viene variata su di un ampio range, mantenendo immutati tutti gli altri parametri, poi all'approssimarsi della concentrazione utilizzata la pendenza delle rette mostrate in figura 4.3 diventa costante (Figura 4.3d e 4.3e), questo indica che la variazione di assorbanza, e quindi di concentrazione di 4-NP, diviene indipendente dalla concentrazione di NaBH_4 .

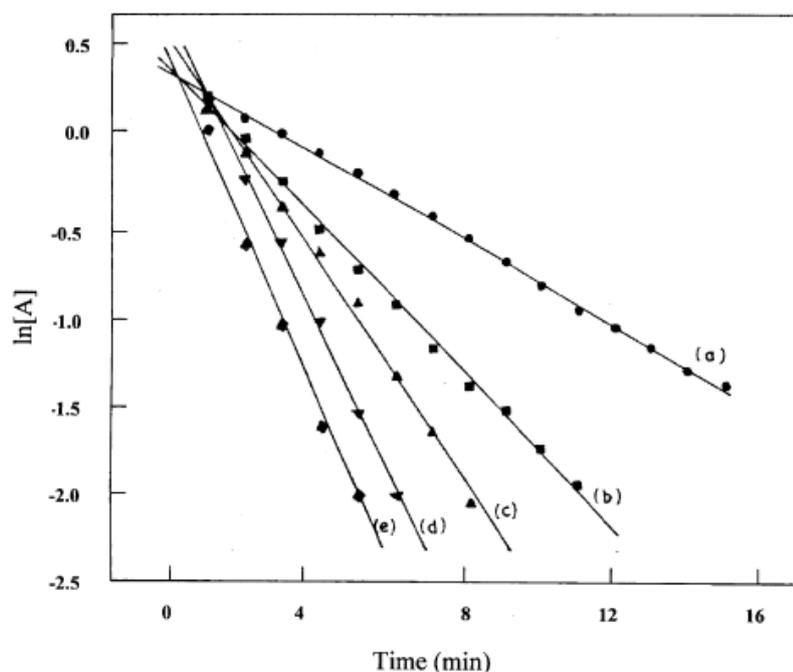


Figura 4.3 Grafico del $\ln [A]$ in funzione del tempo per la riduzione di 4-NP a concentrazione variabile di NaBH_4 ; $[4\text{-NP}] = 6,0 \times 10^{-5} \text{M}$; $[\text{Ag}] = 5,0 \times 10^{-6} \text{M}$; $[\text{NaBH}_4] =$ (a) $5,0 \times 10^{-3} \text{M}$; (b) $7,5 \times 10^{-3} \text{M}$; (c) $1,0 \times 10^{-2} \text{M}$; (d) $3,0 \times 10^{-2} \text{M}$; (e) $4,5 \times 10^{-2} \text{M}$ ^[9]

4.2 Calcolo della costante cinetica

Dagli spettri Uv-Vis (Figura 4.4) è quindi possibile calcolare la costante cinetica della reazione riportando in grafico il logaritmo naturale del rapporto tra l'assorbanza del 4-nitrofenolo al tempo t e quella a $t = 0$, in funzione del tempo di reazione.

Stabilito che la reazione è di pseudo primo ordine, dal grafico (Figura 4.5) si ottiene una retta la cui pendenza rappresenta appunto il valore della costante cinetica (k).

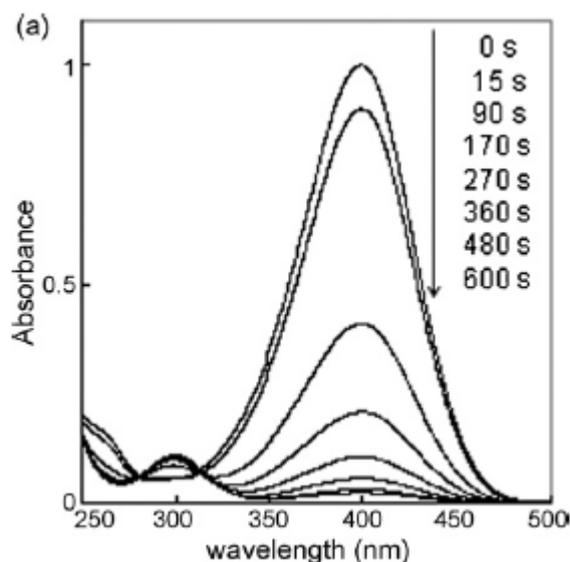


Figura 4.4 Spettri UV-Vis della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo; [4-NP]= $5,13 \times 10^{-5}$ M; [NaBH₄]= $8,16 \times 10^{-2}$ M; [Au]= $3,35 \times 10^{-6}$ M ^[10]

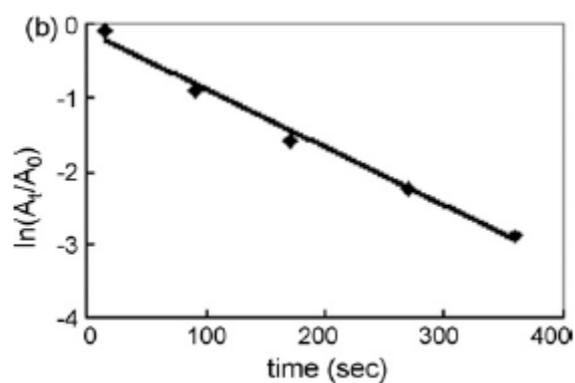


Figura 4.5 Grafico del rapporto $\ln(A_t/A_0)$ in funzione del tempo di reazione (T di reazione = 22°C) [4-NP]= $5,13 \times 10^{-5}$ M; [NaBH₄]= $8,16 \times 10^{-2}$ M; [Au]= $3,35 \times 10^{-6}$ M ^[10]

4.3 Effetto della temperatura e calcolo dell'energia di attivazione

La temperatura è un importante parametro in quanto influenza la cinetica di riduzione della reazione, come dimostra l'equazione di Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

dove A è una costante, k è la costante cinetica della reazione a temperatura T, E_a è l'energia di attivazione e R è la costante universale dei gas.

Conducendo la reazione a valori crescenti di temperatura si registra un incremento della velocità di reazione, come si osserva in tabella (Tabella 4.1).

Temperature (°C)	Rate of reduction (min ⁻¹)
15	0,632 x 10 ⁻²
25	0,976 x 10 ⁻²
45	2,144 x 10 ⁻²
60	3,637 x 10 ⁻²

Tabella 4.1 Effetto della temperatura sulla costante cinetica della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo; [4-NP]=1,00×10⁻⁴M; [NaBH₄]=6,67×10⁻³M; [Au]=1,59×10⁻⁵M [3]

Ponendo in grafico il logaritmo naturale dei valori di k in funzione dell'inverso delle temperatura (in Kelvin), (Figura 4.6), è possibile valutare l'energia di attivazione, infatti la pendenza della retta che si ottiene corrisponde al valore E_a. Inoltre è stato osservato che l'energia di attivazione è influenzata dalle dimensioni medie particellari, in particolare l'energia di attivazione diminuisce con il decremento di dimensioni, dovuto all'aumento di superficie [3].

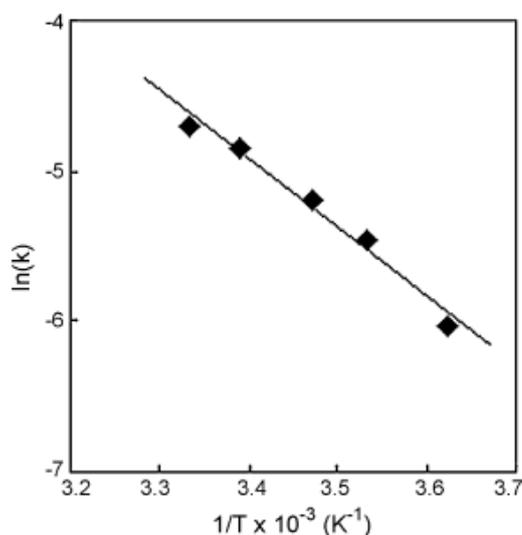


Figura 4.6 Grafico di Arrhenius di ln(k) in funzione di 1/T per la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo; range di temperatura indagato: 276-300K; [4-NP]=5,13×10⁻⁵M; [NaBH₄]=8,16×10⁻²M; [Au]=3,35×10⁻⁶M [10]

È stata dimostrata anche l'influenza della temperatura sul tempo di induzione (tempo che precede l'avvio della reazione), infatti Xia e collaboratori osservano una

diminuzione del tempo di induzione da 1,84 a 0,18 minuti associata ad un aumento delle temperatura da 9°C a 43°C ^[11].

4.4 Effetto della concentrazione di catalizzatore e di 4-NP

Aumentando la quantità di catalizzatore la velocità della reazione aumenta, ciò è generalmente valido per tutti i sistemi catalitici studiati, sia nanoparticelle tal quali che supportate su una matrice di resina ^[3].

Come si osserva in figura 4.7 la velocità aumenta linearmente con la quantità di catalizzatore aggiunta.

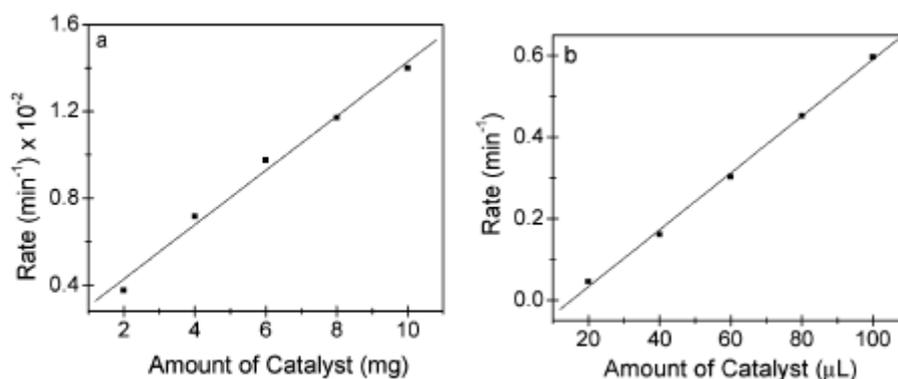


Figura 4.7 Grafici della costante cinetica in funzione della quantità di catalizzatore; (a) nanoparticelle supportate (b) nanoparticelle in sospensione; [4-NP]= $1,00 \times 10^{-4}$ M; [NaBH₄]= $6,67 \times 10^{-3}$ M; ^[3]

L'aumento della concentrazione di 4-nitrofenolo invece genera solo una crescita della velocità con cui inizia la reazione, senza influenzare la costante cinetica ^[9].

4.5 Effetto delle dimensioni del catalizzatore

L'attività catalitica nella reazione di idrogenazione del nitrofenolo è sicuramente influenzata dalle dimensioni particellari, in generale aumenta al diminuire delle dimensioni stesse, ciò è valido sia con le nanoparticelle tal quali che con i sistemi supportati, anche se gli andamenti sono differenti ^[3].

In figura 4.8, si osserva la diminuzione lineare in funzione dell'aumento di dimensioni fino ad un diametro medio particellare di 32 nm, per diametri particellari

più elevati la diminuzione diventa meno significativa. Per i catalizzatori supportati il decadimento esponenziale è più evidente, come mostra la figura 4.8a si ha la diminuzione lineare con l'aumento del diametro delle particelle fino ad un valore di 20 nm, poi l'effetto delle dimensioni analogamente al caso precedente è meno accentuato con l'aumento delle dimensioni ^[3].

È comunque dimostrato che clusters al di sotto di dimensioni critiche, variabili per ogni catalizzatore, mostrano decremento dell'attività catalitica stessa, questo perché il potenziale di riduzione di ogni cluster è proporzionale al numero di atomi che lo compongono, e al di sotto di una determinata soglia questo potenziale inizia a non essere in grado di garantire l'efficienza del processo catalitico stesso ^[9].

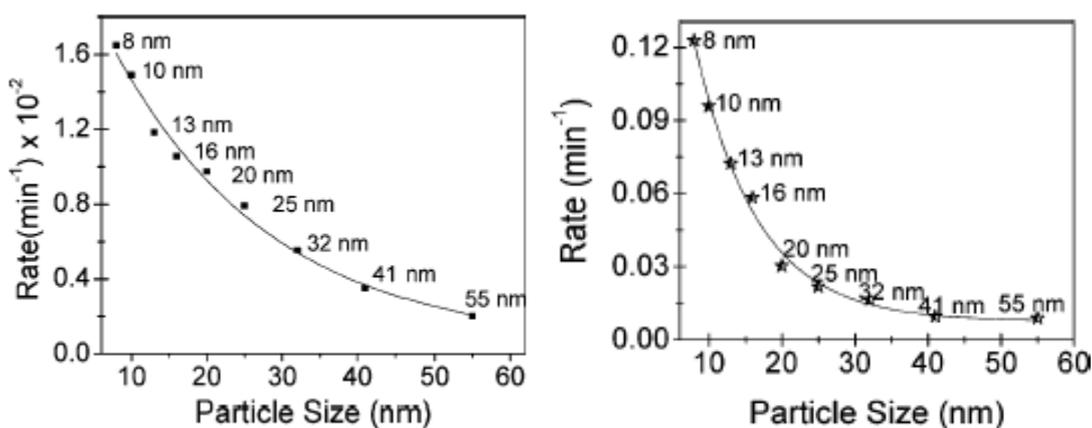


Figura 4.8 Costante cinetica in funzione del diametro medio delle nanoparticelle di Au; (a) nanoparticelle supportate, (b) nanoparticelle in sospensione. $[4\text{-NP}] = 1,00 \times 10^{-4} \text{M}$;

$$[\text{NaBH}_4] = 6,67 \times 10^{-3} \text{M}; [\text{Au}] = 1,59 \times 10^{-5} \text{M}; \text{[3]}$$

In generale la maggiore attività catalitica delle nanoparticelle più piccole può essere attribuita al più alto numero di siti attivi per la maggiore percentuale di atomi superficiali con insaturazioni.

Inoltre la maggiore velocità di riduzione di nitrocomposti con particelle di più piccole dimensioni è da attribuire al maggiore spostamento del livello di Fermi in presenza di forti specie trasferitori di elettroni, come gli ioni BH_4^- .

La dipendenza dell'attività catalitica dalle dimensioni particellari suggerisce che la superficie è un componente fondamentale del sito attivo.

4.6 Effetto dell'area superficiale

Tra costante cinetica k e area superficiale delle nanoparticelle c'è una stretta relazione, infatti k è proporzionale all'area superficiale totale S :

$$\frac{dC_t}{dt} = kC_t = k_1SC_t$$

dove C_t è la concentrazione di 4-nitrofenolo al tempo t e k_1 è la costante cinetica normalizzata a S e S è l'area superficiale di nanoparticelle di oro normalizzata per unità di volume del sistema.

Ponendo in grafico la costante cinetica k in funzione dell'area superficiale si osserva che la velocità di reazione aumenta con l'area superficiale disponibile (Figura 4.9).

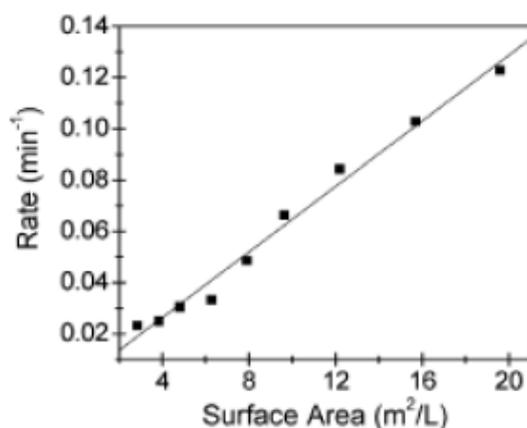


Figura 4.9 Costante cinetica in funzione dell'area superficiale totale S ^[3]

Stabilito che alla diminuzione di dimensioni corrisponde un aumento del numero di particelle, pertanto si ha anche un incremento dell'area superficiale e di conseguenza la diminuzione di costante cinetica con l'aumento della dimensioni è associata al decremento del valore di area superficiale totale delle particelle di catalizzatore.

Tali considerazioni sono valide solamente per sistemi omogenei, in quanto non è possibile calcolare l'area superficiale di nanoparticelle supportate ^[3].

4.7 Effetto del supporto

I catalizzatori non supportati, rispetto a quelli supportati, hanno un'attività catalitica più efficace, in quanto il supporto, generalmente, deprime l'attività catalitica della particelle depositate. Tuttavia, recentemente, la ricerca si è spinta verso lo studio di sistemi eterogenei in quanto i catalizzatori supportati vantano la possibilità di essere facilmente recuperati e riutilizzati, quindi interessanti a livello industriale ^[12, 13].

La reazione di riduzione del 4-nitrofenolo con NaBH_4 può essere effettuata sia con sospensioni di nanoparticelle che con catalizzatori supportati (Figura 4.10). Pal e collaboratori ^[3] riportano l'uso di nanoparticelle di oro sia direttamente in sospensione, che supportandole su particelle polistireniche modificate con una resina a scambio ionico; dagli spettri UV-Vis si può notare la cinetica più lenta della reazione catalizzata con nanoparticelle supportate.

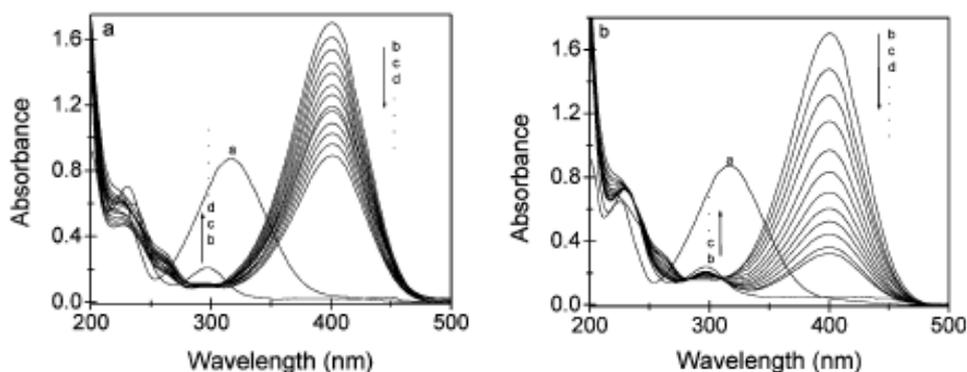


Figura 4.10 Spettri UV-Vis della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo, misurati a intervalli di 5 minuti: (a) nanoparticelle supportate, (b) nanoparticelle in sospensione; $[\text{4-NP}] = 1,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{NaBH}_4] = 6,67 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{Au}] = 1,59 \times 10^{-5} \text{M}$ ^[3]

Chen e collaboratori riportano l'uso di nanocatalizzatori di oro recuperabili magneticamente, analogamente le nanoparticelle di oro supportate su nanocarrier magnetico sono testate come catalizzatori per la riduzione del 4-nitrofenolo in presenza di NaBH_4 , la tecnica di separazione magnetica, per il recupero del catalizzatore possiede vantaggi di alta efficienza, di rapidità e di convenienza economica. Per di più, i nanocatalizzatori mostrano stabilità ed eccellenti abilità catalitiche fino a undici ricicli ^[14].

4.8 Tempo di induzione

Tempi di induzione, di durata variabile, sono registrati in molte reazioni di questo tipo. La presenza di un tempo che precede l'avvio della reazione è attribuita a più fattori, che interagiscono tra loro e che ne influenzano la durata.

I fattori in questione sono:

- presenza di ossigeno nell'ambiente di reazione
- presenza di uno strato ossidato sulla superficie delle nanoparticelle
- diffusione dei reagenti verso la superficie delle nanoparticelle.

Per quanto riguarda i primi due aspetti, aumentare la quantità di riducente e lavorare in ambiente inerte contribuiscono all'annullamento del tempo di induzione^[9]. Questo accade perchè le particelle di catalizzatore possono subire ossidazione (in particolare quelle di rame^[15], più difficilmente quelle di oro e palladio), pertanto un ambiente inerte previene la possibilità di ossidazione e una maggiore quantità di riducente contribuisce a ridurre più velocemente le particelle eventualmente ossidatesi (andando a riattivarle, quindi rendendole nuovamente disponibili per catalizzare la reazione di riduzione), nonché l'ossigeno presente^[16].

Per quanto riguarda la diffusione dei reagenti verso la superficie della nanoparticelle, il tempo di induzione viene interpretato come il tempo necessario ai reagenti per diffondere sulla superficie. I due parametri che ne influenzano la durata sono: velocità di adsorbimento dei reagenti^[8] e dimensioni particellari^[3], in particolare il tempo di induzione diminuisce con le dimensioni particellari in quanto una maggiore superficie attiva di catalizzatore offre ai reagenti una maggiore disponibilità di siti attivi su cui adsorbirsi, inoltre le particelle di catalizzatore stesso diffondono più velocemente nell'ambiente di reazione.

Infine una maggiore velocità di adsorbimento dei reagenti corrisponde ad un minore tempo di induzione.

4.9 Meccanismo di reazione

Principalmente si assumono due modelli per l'interpretazione del meccanismo cinetico di reazione:

- modello di Langmuir-Hinshelwood
- riduzione da parte di idrogeno

Il modello Langmuir-Hinshelwood assume che gli ioni boroidruro trasferiscano l'agente riducente, in modo reversibile, sulla superficie delle nanoparticelle e che contemporaneamente il 4-nitrofenolo venga adsorbito sul catalizzatore. Le nanoparticelle reagiscono quindi con gli ioni boroidruro dando origine al metallo-idruro, che è la specie attiva responsabile della riduzione del 4-nitrofenolo.

Il processo catalitico avviene sulla superficie delle nanoparticelle metalliche, a cui segue il desorbimento del prodotto di reazione, il 4-amminofenolo, il cui distacco crea degli spazi liberi sulla superficie, in modo che il ciclo catalitico possa iniziare nuovamente.

Lo stadio che determina la velocità di reazione è la riduzione del 4-nitrofenolo adsorbito a 4-amminofenolo, che si desorbe in seguito (Figura 4.12) ^[8].

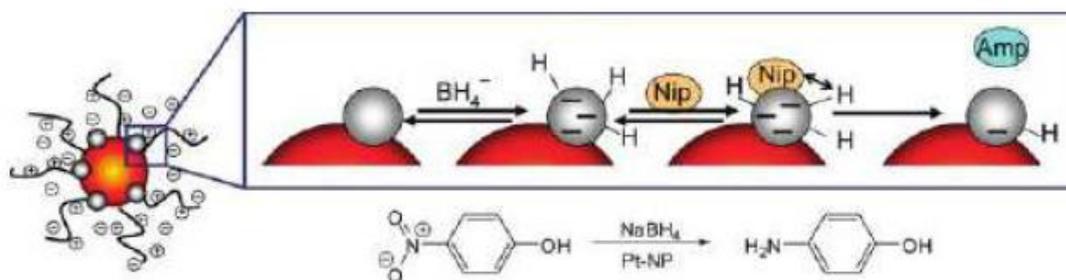
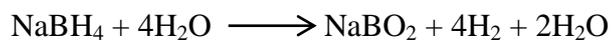


Figura 4.12 Meccanismo Langmuir-Hinshelwood: modello del meccanismo di reazione di riduzione del 4-nitrofenolo da parte del NaBH_4 in presenza di nanoparticelle metalliche ^[8]

Per quanto riguarda il secondo modello, il meccanismo di reazione può essere spiegato attraverso adsorbimento/desorbimento di idrogeno mediato da nanoparticelle. La reazione coinvolta nella formazione di idrogeno (H_2) da parte del

NaBH₄, responsabile del meccanismo di catalisi, è la dissociazione in acqua del NaBH₄:



Le nanoparticelle adsorbono quindi idrogeno da NaBH₄ e lo rilasciano efficacemente durante la reazione in modo che abbia luogo la riduzione dello ione 4-nitrofenolato (Figura 4.13)

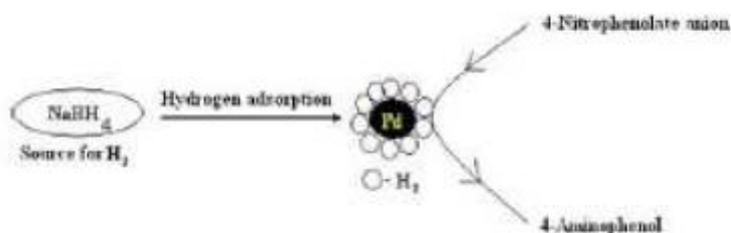


Figura 4.13 Rappresentazione schematica della conversione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo in presenza di NaBH₄ e Pd-PEDOT-PSS ^[2]

Si ipotizza, quindi, che in questa reazione di riduzione le nanoparticelle agiscano da “hydrogen carrier” ^[2] e che l’agente riducente sia idrogeno gassoso e non la specie metallo-idruro.

Bibliografia Capitolo 4

- [1] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Hakkinen, R. N. Barnett, U. Landman; *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 9573-9578
- [2] S. Harish, J. Mathiyarasu, K.L.N. Phani, V. Yegnaraman; *Catal. Lett.*, **2009**, 128, 197-202
- [3] S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana. A. Pal, S. K. Ghosh, T. Pal; *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 4596-4605
- [4] B. Ballarin, M.C. Cassani, D. Tonelli, E. Boanini, S. Albonetti, M. Blosi, M. Gozzano; *J. Of Physical Chemistry C*, **2010**, 114, 9693-9701
- [5] S. Albonetti, M. Blosi, F. gatti, A. Migliori, L. Ortolani, V. Morandi, G. Baldi, A. Barzanti, M. Dondi; *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2010**, 175, 621-624
- [6] T. Vincent, E. Guibal; *Langmuir*, **2003**, 19, 8475-8483
- [7] J. Liu, G. Qin, P. Raveendran, Y. Ikushima; *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 2131 – 2138
- [8] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff; *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 8814–8820
- [9] N. Prandhan, A. Pal, T. Pal; *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2002**, 196, 247-257
- [10] K.Kuroda, T. Ishida, M. Haruta; *J. Mol. Catal. A*, **2009**, 298, 7-11
- [11] J. Zeng, Q. Zhang, J. Chen, Y. Xia; *Nano Lett.*, **2010**, 10, 30-35
- [12] S. Praharaj, S. Nath, S. K. Ghosh, S. Kundu, T. Pal; *Langmuir*, **2004**, 20, 9889-9892
- [13] H. Zhang, X. Li, G. Chen; *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 8223–8231
- [14] Y.-C. Chang, D.H. Chen; *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 165, 664– 669
- [15] Z. V. Feng, J. L. Lyon, J. S. Croley, R. M. Crook, D. A. Vanden Bout, K. J. Stevenson; *J. Chem. Education*, **2009**, 86, 369-372
- [16] M. Schrunner, F. Polzer, Y. Mei, Y. Lu, B.Haupt, M. Ballauff, A. Goldel, M. Drechsler, J. Preussner, U. Glatzel; *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, 208, 1542–1547

Capitolo 5

PARTE SPERIMENTALE

5.1 Introduzione

La tesi descrive la sintesi, la caratterizzazione e l'applicazione in campo catalitico di sospensioni colloidali nanometriche, monometalliche e bimetalliche, Pd/Cu e Pd/Au. Le sintesi sono state sviluppate in ambiente acquoso, per riduzione del precursore metallico con glucosio in presenza di NaOH, in un sistema a microonde, che garantisce l'omogeneità di riscaldamento del sistema di reazione. Le sintesi sviluppate sono state caratterizzate attraverso lo studio di diversi parametri, effettuando varie tipologie di analisi, quali:

- DLS (Dynamic Light Scattering), per la misura del diametro idrodinamico delle particelle in sospensione e la valutazione dello stato di aggregazione (PDI)
- XRD (X-Ray Diffraction), per la valutazione delle fasi formate e del diametro medio dei cristalliti metallici
- XRF (X-Ray Fluorescence) per la valutazione della resa di reazione nella sintesi delle nanoparticelle
- Analisi UV-Vis, finalizzata alla valutazione dell'assorbimento delle sospensioni originato dal fenomeno di risonanza plasmonica superficiale, strettamente correlato a dimensioni e forma delle nanoparticelle; utilizzata inoltre per seguire la cinetica di reazione di riduzione e valutare l'attività catalitica delle nanosospensioni sintetizzate.

I catalizzatori sintetizzati sono stati testati nella reazione di riduzione del 4-nitrofenolo, per valutarne l'attività catalitica.

5.2 Materie prime

In tabella 5.1 si riporta l'elenco e le principali caratteristiche chimico-fisiche delle materie prime utilizzate per preparare le diverse sospensioni e per l'esecuzione dei test catalitici.

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
Polivinilpirrolidone (PVP K25) $(C_6H_9NO)_n$	Solido bianco	114,14	-	Sigma-Aldrich
NaOH	Pellets	40,00	98	Sigma-Aldrich
Glucosio	Solido bianco	180,15	98	Merck
$PdCl_2$	Solido marrone	177,33	$\geq 99,9$	Sigma-Aldrich
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Solido azzurro	249,68	99	Sigma-Aldrich
Soluzione $HAuCl_4$	Liquido giallo	339,79	30% wt in acqua	Prodotto industriale
$NaBH_4$	Solido bianco	37,83	99	Sigma-Aldrich
4-nitrofenolo $C_6H_5NO_3$	Solido giallino	139,11	99	Sigma-Aldrich
4-amminofenolo C_6H_7NO	Solido bianco	109,13	99	Sigma-Aldrich

Tabella 5.1 Caratteristiche generali delle materie prime utilizzate

5.3 Sintesi delle nanosospensioni metalliche

Con lo scopo di preparare sospensioni bimetalliche di palladio con oro e rame, in prima battuta si è focalizzata l'attività sul sistema monometallico di palladio, in particolare sull'ottimizzazione della sintesi in acqua a partire da cloruro di palladio, $PdCl_2$, con l'ottenimento di una nanosospensione costituita da un'unica fase, quella metallica. Per la sintesi di nanosospensioni sia monometalliche che bimetalliche si è utilizzata una procedura già ottimizzata in prove precedenti per la sintesi di

nanoparticelle di oro ^[1]. La procedura utilizzata prevede la preparazione di una soluzione acquosa contenente l'agente stabilizzante, il polivinilpirrolidone (PVP), l'agente riducente, il glucosio, seguita dal riscaldamento del sistema fino alla temperatura di reazione di 90°C. Una volta raggiunta la temperatura richiesta, il sistema viene addizionato con NaOH e la soluzione del precursore del metallo, o della miscela dei due metalli per le nanosospensioni bimetalliche, ottenendo così la rapida nucleazione delle nanoparticelle. La formazione della fase metallica avviene mediante riduzione da parte del glucosio, il cui potere riducente viene aumentato dalla presenza di NaOH. Di seguito, in figura 5.1, viene riportato lo schema generale della procedura di sintesi.

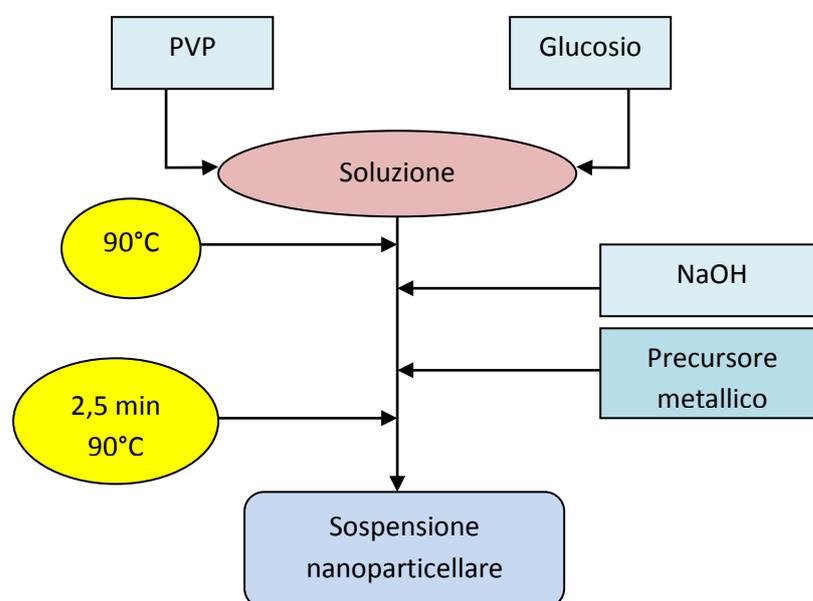


Figura 5.1 Schema della procedura di sintesi

La concentrazione di metallo totale (0,005 M) è stata mantenuta costante sia nelle sintesi monometalliche di palladio, oro e rame sia nella sintesi delle nanosospensioni bimetalliche Pd/Cu e Pd/Au. Gli altri reagenti sono stati anch'essi inseriti mantenendo costanti i rapporti molari già ottimizzati precedentemente ^[2]. In tabella 5.2 e 5.3 sono riportati i rapporti molari per le sintesi effettuate.

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	0	2,75	8,00	2,00
Pd₁Cu_{0,5}	67	33	6,83	11,33	5,37
Pd₁Cu₁	50	50	8,88	13,00	7,05
Pd₁Cu₂	33	67	10,92	14,67	8,74
Pd₁Cu₃	25	75	11,94	15,50	9,58
Pd₁Cu₆	14	86	13,25	16,57	10,66
Cu	0	100	15,00	18,00	12,00

Tabella 5.2 Rapporti molari tra reagenti e metallo totale per la sintesi di nanoparticelle bimetalliche Pd/Cu.

Sospensione	% mol [Pd]	% mol [Au]	$\frac{[\text{PVP}]}{[\text{Pd}][\text{Au}]}$	$\frac{[\text{NaOH}]}{[\text{Pd}][\text{Au}]}$	$\frac{[\text{Glucosio}]}{[\text{Pd}][\text{Au}]}$
Pd	100	0	2,75	8,00	2,00
Pd₁Au_{0,5}	67	33	2,75	8,00	2,00
Pd₁Au₁	50	50	2,75	8,00	2,00
Pd₁Au₂	33	67	2,75	8,00	2,00
Pd₁Au₃	25	75	2,75	8,00	2,00
Pd₁Au₆	14	86	2,75	8,00	2,00
Au	0	100	2,75	8,00	2,00

Tabella 5.3 Rapporti molari tra reagenti e metallo totale per la sintesi di nanoparticelle bimetalliche Pd/Au.

Ogni reazione è stata effettuata in un pallone a tre colli, dotato di fibra ottica per il controllo della temperatura, refrigerante e ancorotta magnetica, utilizzando un sistema di riscaldamento a microonde. Con questa metodologia il pallone è stato inserito all'interno di un forno a microonde, e attraverso il software si è potuto impostare il programma di riscaldamento per il controllo della temperatura. Lo strumento agisce modulando la potenza erogata dal sistema in modo automatico per mantenere la temperatura impostata.

È molto importante mantenere sempre la miscela in vigorosa agitazione, in particolare al momento dell'aggiunta della soluzione del precursore, per favorire la formazione di nanoparticelle di piccole dimensioni.

In tabella 5.4 vengono riportati i valori dei parametri: tempo, potenza e temperatura, con i quali è stato impostato lo strumento, per l'esecuzione di tutte le sintesi, mentre in figura 5.2 è possibile osservare il relativo profilo potenza-temperatura, ottenuto, ad esempio, durante la sintesi della nanosospensione di Pd.

Step	Potenza impostata [W]	Tempo di permanenza [min]	Temperatura [°C]
1	400	3.00	90
2	400	0.15	90
3	150	2.15	90

Tabella 5.4 Programma di riscaldamento a microonde utilizzato per la sintesi delle nanosospensioni monometalliche e bimetalliche.

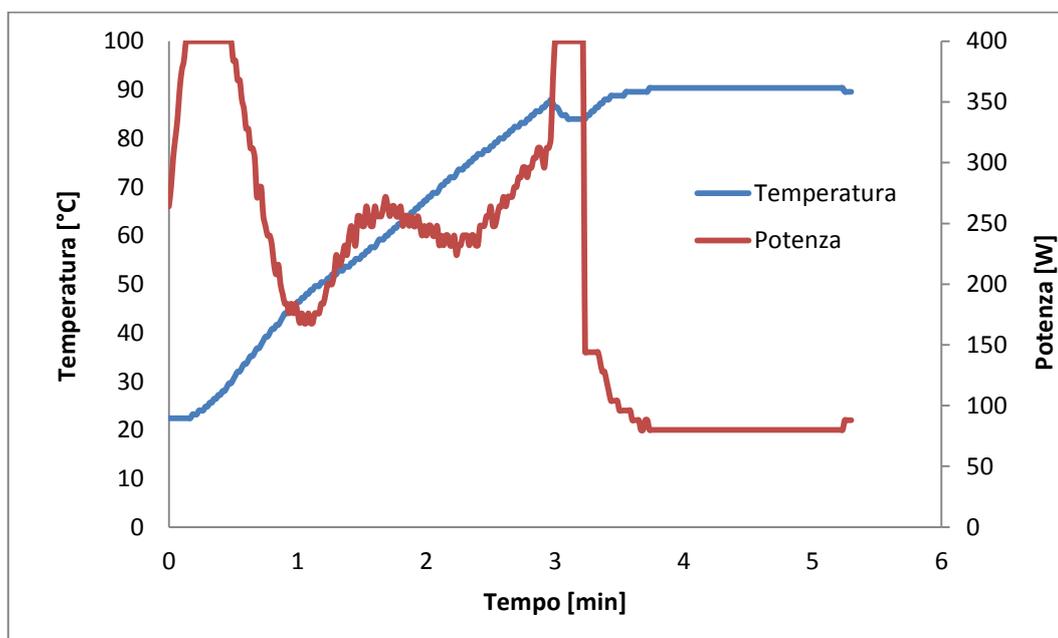


Figura 5.2 Profilo potenza-temperatura registrato dal forno microonde per la sintesi della sospensione del palladio

Procedura sperimentale per la sintesi di Pd

1. Dissoluzione del sale precursore di palladio (0,089 g di PdCl₂) in 10 mL di H₂O a caldo, aggiungendo 2-3 gocce di HCl concentrato.
2. Dissoluzione di 0,160 g di NaOH in 10 mL di H₂O.
3. Dissoluzione in 80 ml di H₂O (all'interno del pallone di reazione sotto agitazione magnetica) di 0,157 g di PVP (K25) e 0,180 g di glucosio.

4. Riscaldamento della soluzione contenente PVP e glucosio fino alla temperatura di reazione impostata di 90°C (rampa di 3 minuti)
5. Aggiunta al sistema di reazione in temperatura della soluzione di NaOH e del precursore metallico.
6. Mantenimento della temperatura per il tempo di reazione desiderato (2,5 minuti).
7. Raffreddamento a temperatura ambiente.

Per la sintesi delle sospensioni bimetalliche si riporta la procedura per un solo campione a titolo di esempio.

Procedura sperimentale per la sintesi della sospensione bimetallica Pd₁Cu₁

1. Dissoluzione del sale precursore di rame (0,062 g di CuSO₄) in 5 mL di H₂O.
2. Dissoluzione del sale precursore di palladio (0,044 g di PdCl₂) in 10 mL di H₂O a caldo, aggiungendo 2-3 gocce di HCl concentrato.
3. Le due soluzioni dei precursori vengono miscelate tra loro.
4. Dissoluzione di 0,260 g di NaOH in 5 mL di H₂O.
5. Dissoluzione in 80 ml di H₂O (all'interno del pallone di reazione sotto agitazione magnetica) dei reagenti: 0,506 g di PVP e 0,635 g di glucosio.
6. Riscaldamento della soluzione contenente PVP e glucosio fino alla temperatura di reazione impostata, pari a 90°C (rampa di 3 minuti).
7. Aggiunta al sistema di reazione in temperatura della soluzione di NaOH e dei precursori metallici.
8. Mantenimento della temperatura per il tempo di reazione desiderato (2,5 minuti).
9. Raffreddamento a temperatura ambiente.

Per favorire la dissoluzione del cloruro di palladio viene aggiunta qualche goccia di HCl 37% e si effettua l'operazione a caldo. La quantità di acido cloridrico deve essere la minore possibile in modo da ridurre al minimo la quantità di cloruro di sodio nella nanosospensione sintetizzata. La formazione di NaCl è inevitabile a causa della presenza di NaOH tra i reagenti di sintesi.

Tutte le sintesi sono state effettuate mediante riscaldamento a microonde e con un'impostazione della temperatura del refrigerante pari a 15°C.

5.3.1 Metodo di riscaldamento

Tutte le sintesi sono state condotte in microonde, utilizzando un forno specifico per sintesi chimiche.

Il forno microonde utilizzato, *Microsynth Plus*, è uno strumento specifico per sintesi chimiche (Figura 5.3). Lo strumento è dotato di un sistema per il controllo della temperatura, una cavità per alloggiare il refrigerante e l'agitazione magnetica. Esso lavora ad una frequenza di 2,45 GHz e la potenza massima erogabile è pari a 1000 W, generata da due magnetron laterali, con una capacità di 800W ciascuno. Il magnetron è, inoltre, provvisto di una protezione contro l'eccesso di energia derivante da microonde riflesse. La temperatura massima raggiungibile è 300°C.

Il forno è costituito da una struttura interamente in acciaio inossidabile e da un portellone in acciaio con oblò di osservazione in vetro, inoltre la cavità interna dello strumento è interamente rivestita in teflon. Il sistema è di tipo multimodale e possiede un dispositivo magnetico in grado di omogeneizzare la potenza in tutta la cavità. L'erogazione della potenza può essere sia continua nel tempo (modalità utilizzata per le sintesi sviluppate) che pulsata, cioè intervallata da pause a potenza nulla.

Microsynth plus possiede un software che permette di impostare i parametri fondamentali per il suo utilizzo: le rampe di riscaldamento, la permanenza in temperatura, la gestione automatica ed in tempo reale del livello di potenza emessa ed inoltre è possibile riprodurre in maniera sistematica e costante le reazioni sviluppate e memorizzate, consentendo anche l'acquisizione di tutti i parametri operativi e di processo. La temperatura è controllata mediante una fibra ottica inserita nell'ambiente di reazione e rivestita da un supporto in teflon.

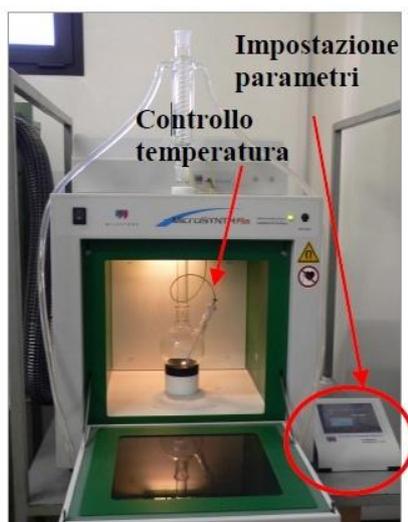


Figura 5.3 Il forno a microonde utilizzato: Milestone *Microsynth Plus*

Le sintesi sviluppate sono state condotte sfruttando il controllo di temperatura, in questo modo, la potenza erogata viene modulata istantaneamente dallo strumento in funzione della temperatura misurata, in modo da rispettare il profilo di riscaldamento impostato. In alternativa, con questo strumento è possibile lavorare a potenza fissa, visualizzando la temperatura del sistema senza che la potenza venga variata in ogni istante in funzione dello stato termico del sistema.

Il forno è dotato, inoltre, di un sensore di gas capace di rilevare l'eventuale presenza di vapori organici nella cavità di lavoro, con interruzione istantanea dell'emissione di microonde in caso di superamento del limite massimo. I volumi processabili in questo sistema variano da 70 a 500 ml.

Il forno possiede anche un dispositivo per il controllo della pressione, infatti, utilizzando un'apposita camera di reazione è possibile condurre sintesi idrotermali, ad una pressione massima di 30 bar. Lavorando in pressione la temperatura è misurata mediante una termocoppia e il massimo volume processabile è pari a 150 ml.

Il software, utilizzato con il controllo della temperatura, permette di impostare per ogni sintesi una rampa di riscaldamento, definita dai seguenti parametri:

- temperatura finale
- tempo per il raggiungimento della temperatura finale
- potenza massima erogabile

5.4 Caratterizzazione delle sospensioni di nanoparticelle metalliche

Le sospensioni di nanoparticelle metalliche sono state caratterizzate mediante l'utilizzo di tre tecniche quali DLS, XRD e XRF. Si riassumono in modo schematico (Figura 5.4) le operazioni eseguite per la caratterizzazione delle sospensioni sintetizzate.

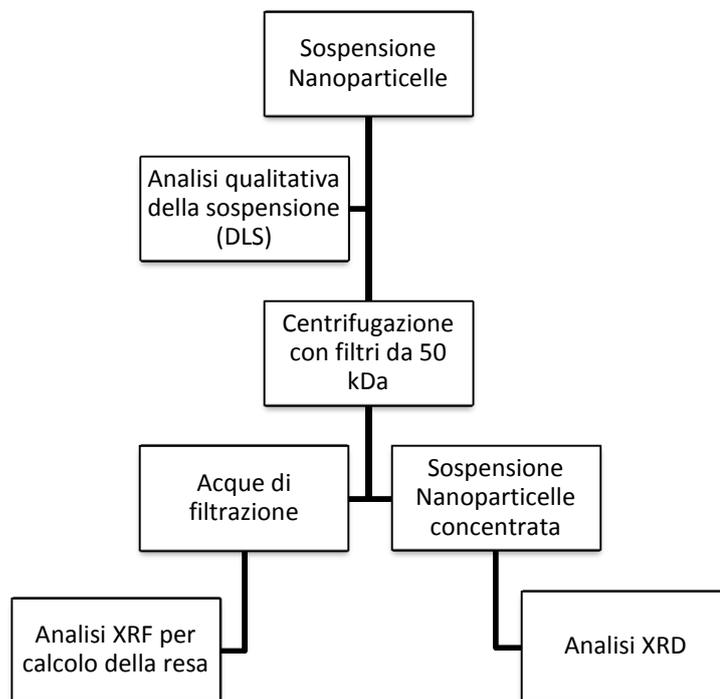


Figura 5.4 Schema della procedura per la caratterizzazione delle sospensioni di nanoparticelle.

5.4.1 Analisi DLS (Dynamic Light Scattering)

La misura delle dimensioni delle particelle in sospensione è stata effettuata, attraverso la tecnica DLS (*dynamic light scattering*), utilizzata dallo strumento *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 μm).

La tecnica DLS non è invasiva, infatti 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 la quale si muovono le particelle è correlata alle loro dimensioni, quindi le 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 dalla loro dimensione: 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 nella direzione dove viene posizionato il detector. Le fluttuazioni dell'intensità della luce sono convertite in segnali elettrici, che vengono elaborati da un correlatore digitale, che fornisce i dati sulle dimensioni.

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. Nello strumento utilizzato, il detector è posizionato ad un angolo di 173° rispetto alla direzione del fascio incidente (Figura 5.5).

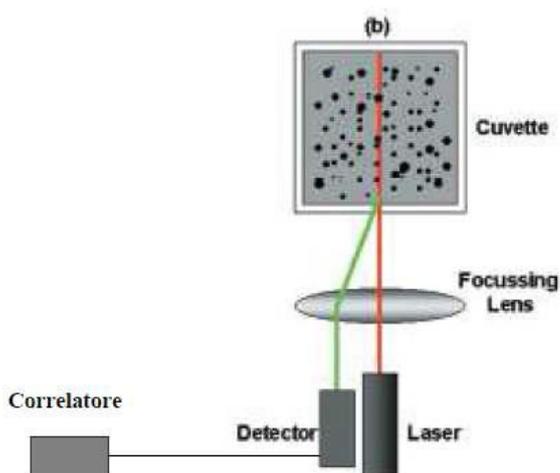


Figura 5.5. Schema dei principali componenti del DLS

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 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, portando ad una sottostima delle dimensioni.

Il fenomeno dello scattering multiplo viene ridotto grazie al rivelatore posto a 173° 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.

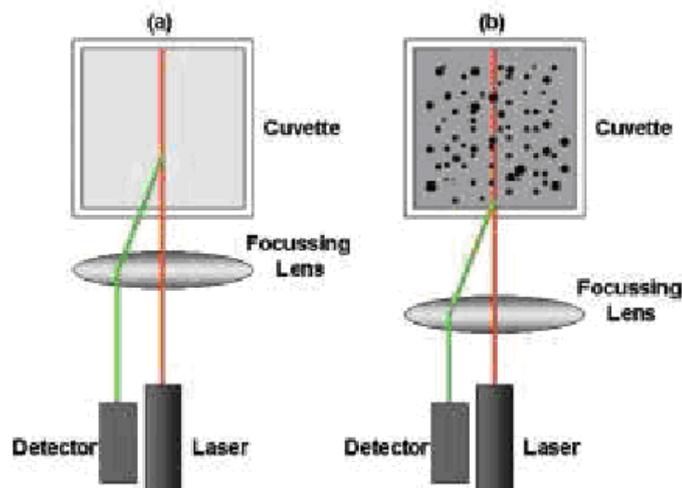


Figura 5.6 Schema delle posizioni di misura consigliate nell'analisi DLS: (a) per basse concentrazioni di solido; (b) per alte concentrazioni di solido

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 5.6).

Lo strumento permette di ottenere una distribuzione statistica delle dimensioni, non utilizzando delle distribuzioni matematiche preimpostate, ma distribuzioni reali, 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, invece 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 (1 goccia di sospensione in 1 mL di H₂O) per ottenere concentrazioni inferiori al valore consigliato ed evitare scattering multiplo. Si procede inserendo la cuvetta con la sospensione diluita 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 (i valori di indice di rifrazione per palladio, oro e rame impostati sono rispettivamente 1,770, 1,590 e 0,583).

Si riportano in tabella 5.5 gli indici di rifrazione utilizzati per le diverse sospensioni.

Campione	Indice di rifrazione	Campione	Indice di rifrazione
Pd	1,770	Pd	1,770
Pd₁Cu_{0,5}	1,375	Pd₁Au_{0,5}	1,710
Pd₁Cu₁	1,177	Pd₁Au₁	1,680
Pd₁Cu₂	0,978	Pd₁Au₂	1,650
Pd₁Cu₃	0,880	Pd₁Au₃	1,635
Pd₁Cu₆	0,752	Pd₁Au₆	1,615
Cu	0,583	Au	1,590

Tabella 5.5 Indici di rifrazione delle nanosospensioni bimetalliche.

5.4.2 Analisi XRF (X-Ray Fluorescence)

L'analisi XRF è stata utilizzata per determinare la composizione chimica di un campione, valutando gli elementi che sono presenti in esso, con lo scopo di determinare la resa finale di reazione.

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 5.7, 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. Quando un atomo è irradiato da una sorgente di raggi X, può perdere un elettrone producendo una vacanza; l'atomo passa quindi ad uno stato eccitato instabile e tenderà a ristabilire una configurazione elettronica stabile con il trasferimento di un elettrone dal livello energetico superiore al guscio in cui è presente la vacanza. L'elettrone proveniente dal livello energetico superiore ha maggiore energia e quindi si avrà l'emissione di un raggio X, la cui energia dipende dalla differenza di energia presente tra i gusci elettronici. La radiazione emessa è caratteristica di ciascun atomo, poiché ogni atomo ha diversi livelli energetici e in uno spettro è rappresentata da una riga.

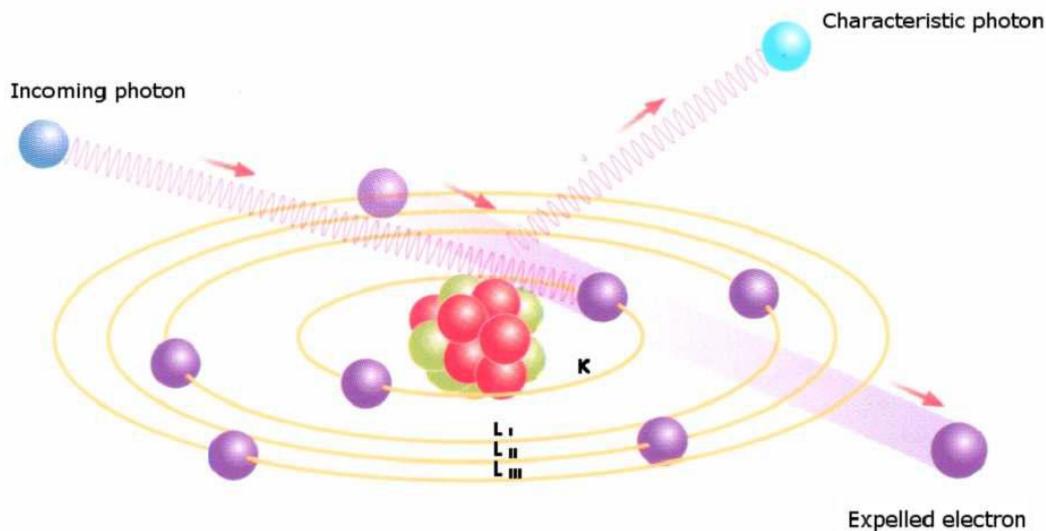


Figura 5.7 Produzione della radiazione caratteristica ^[3]

Dato che in un atomo si possono creare diverse vacanze che possono poi essere riempite da elettroni con maggiore energia, emettendo il surplus di energia sotto forma di raggi X, si generano diverse righe di emissione, che sono una vera e propria impronta digitale dell'elemento. Per classificare le diverse righe dello spettro si utilizza la lettera per indicare il guscio da cui è stato espulso l'elettrone (K,L,M) assieme ad una lettera greca (α, β, γ) che indica l'intensità della radiazione. Questa tecnica analitica è stata impiegata per verificare la resa di reazione nella sintesi delle nanoparticelle, ovvero per dimostrare che i precursori vengano ridotti completamente e non rimangano in soluzione come cationi. 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

Per effettuare l'analisi XRF si concentra un'aliquota della sospensione nanoparticellare per centrifugazione a 1500 giri/min utilizzando i filtri Millipore. Questi filtri sono costituiti da una membrana di cellulosa rigenerata avente una massa variabile, in grado di trattenere le nanoparticelle e di filtrare il solvente in cui sono disperse, eliminando l'eccesso di PVP, reagenti non reagiti e altri sottoprodotti di reazione. Il tipo di cellulosa presente nel filtro è strettamente correlato alle dimensioni delle nanoparticelle da filtrare, come mostrato in tabella 5.6.

Nel nostro caso è stata utilizzata una membrana di cellulosa da 50 KDa.

Dimensione nanoparticelle (nm)	Massa cellulosa (KDa)
3-5	10
5-7	30
7-10	50
>10	100

Tabella 5.6 Caratteristiche tecniche della membrana di cellulosa presente nei filtri Millipore.

Vengono quindi prelevati 10 ml di frazione acquosa e inseriti nell'apposita cella di misura per effettuare l'analisi. In primo luogo è stata effettuata una stima qualitativa dei metalli presenti e successivamente è stato deciso di fare una taratura, utilizzando soluzioni a titolo noto dei sali precursori, per poter avere una stima quantitativa dei cationi metallici ancora presenti in soluzione.

5.4.3 Analisi XRD (X-Ray Diffraction)

La diffrattometria a raggi X (XRD) è una tecnica molto utilizzata per lo studio delle proprietà di massa di un solido. Questa tecnica permette di determinare:

- 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 delle fasi cristalline presenti seguendo la legge di Bragg:

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

dove n è un numero intero; λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente; d è la distanza tra gli strati atomici in un cristallo e θ è l'angolo di incidenza. L'intensità del raggio diffratto viene misurata in funzione dell'angolo di diffrazione e dall'orientazione del campione.

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:

$$d = \frac{K\lambda}{b \cos \theta}$$

dove b è la larghezza a metà altezza del riflesso, θ è l'angolo di incidenza, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente e $K \sim 0,9-1$.

Le analisi sono state eseguite con lo strumento *Bruker D8 Advance*, che è dotato di un particolare sistema di rivelazione veloce (*Accelerator*), in grado di fornire in pochi secondi di acquisizione spettri con migliore rapporto segnale/rumore rispetto ai normali rilevatori. Infatti un secondo di analisi con questo rilevatore corrisponde a 180 secondi acquisiti con classici rilevatori.

I parametri con cui sono state effettuate le analisi sui campioni sono: $2\theta =$ da 10° a 80° , tempo di acquisizione = 0,05s e frequenza di acquisizione = 0,02°/s.

Preparazione del campione

Per effettuare l'analisi XRD il campione non viene utilizzato tal quale, ma si utilizza la parte di nanoparticelle concentrate ottenute per centrifugazione come descritto per l'analisi XRF.

Il campione di sol da analizzare, viene depositato su un vetrino ed essiccato a 80°C per qualche minuto. Per aumentare la concentrazione di metallo e rendere più omogeneo il campione sono state fatte diverse deposizioni successive. Il campione così preparato è pronto per l'analisi XRD; si è scelto il vetro poiché essendo amorfo non genera interferenza con le fasi da cristalline.

5.5 Prove catalitiche

Le prove catalitiche sono state condotte con lo scopo di studiare l'attività delle nanoparticelle sintetizzate. La reazione modello utilizzata prevede la riduzione del 4-nitrofenolo (4-NP) a 4-amminofenolo (4-AP) in presenza di NaBH_4 come agente

riducente in soluzione acquosa, mentre il catalizzatore è costituito dalle sospensioni nanometriche sintetizzate opportunamente diluite.

Dai dati di tesi precedenti ^{[1][2]} si è certi che la reazione di riduzione di questi prodotti nelle condizioni studiate, in assenza delle nanosospensioni che agiscono da catalizzatore, non avviene. Per l'esecuzione dei test catalitici sono state utilizzate condizioni di reazione ottimizzate nel corso di una precedente tesi ^[1] e simili a quelle riportate in letteratura ^[4], variando solamente la concentrazione della soluzione di catalizzatore. È stato necessario effettuare la diluizione delle nanosospensioni sintetizzate, per diminuire la velocità di riduzione del 4-NP, per permettere una migliore acquisizione dei dati.

Le caratteristiche delle soluzioni utilizzate per la reazione sono riportate in tabella 5.8.

Reagente	Concentrazione [M]	Volume [mL]
4-NP	9×10^{-5}	5
Catalizzatore	1.1×10^{-6}	10
NaBH ₄	0.718	1

Tabella 5.8 Concentrazione molare [mol/l] e volume [mL] dei reagenti utilizzati nella miscela di reazione

La soluzione di NaBH₄ viene preparata giornalmente, sciogliendo 1,351 g in 50 mL di acqua bidistillata. La soluzione di 4- nitrofenolo viene rinnovata mensilmente e viene preparata sciogliendo 0,00313 g in 250 mL di acqua bidistillata. Poiché la composizione delle sospensioni sintetizzate è di 0,005 M, è stato necessario effettuare delle opportune diluizioni, in modo da uniformare la concentrazione totale di metallo a $1,1 \times 10^{-6}$ M, diluendo 1 mL di soluzione in 500 mL di acqua bidistillata. Tutte le prove sono state condotte pre-miscelando reagente, riducente e catalizzatore, in un becker, sotto agitazione magnetica. Un'aliquota della soluzione viene rapidamente prelevata e posta in una cuvetta standard di quarzo con cammino ottico pari a 1 cm, per permettere lo studio della reattività. I prelievi di soluzione di reazione vengono effettuati ogni 90 secondi. L'analisi allo spettrofotometro viene effettuata a doppio raggio ponendo l'acqua come bianco in uno strumento a doppio raggio. L'ordine di aggiunta dei reagenti prevede la miscelazione di catalizzatore e reagente per un tempo di stabilizzazione di 10 minuti ed infine l'aggiunta del NaBH₄.

I test sono stati seguiti per via spettrofotometrica mediante due diversi metodi. Il metodo standard consiste nell'acquisire scansioni successive dello spettro nell'intervallo di lunghezza d'onda in cui assorbe la miscela di reazione, quindi nella porzione di spettro compresa tra 500 e 200 nm. Il metodo alternativo, chiamato Time Drive (TD), consiste nel registrare l'assorbanza ad un unico valore di lunghezza d'onda corrispondente al picco di assorbimento del reagente analizzato, ad intervalli di tempo fissi (nel nostro caso intervalli di 2s). Questo metodo aumenta la frequenza di acquisizione dei dati permettendo di ottenere un numero maggiore di risultati sperimentali.

Bibliografia Capitolo 5

- [1] S. Albonetti, M. Blosi, F. Gatti, A. Migliori, L. Ortolani, V. Morandi, G. Baldi, A. Barzanti, M. Dondi; *Studies in Surf. Sci. and Cat.*, **2010**, 621-624
- [2] S. Ortelli “*Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche*” Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, **A.A. 2009-2010**, Università degli studi di Bologna
- [3] P. Brouwer “*Theory of XRF*” **2006**, PANalytical B.V., The Netherlands
- [4] K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta; *J. Mol. Catal. A* **2009**, 298, 7-11

Capitolo 6

RISULTATI E DISCUSSIONI

6.1 Introduzione

Lo scopo di questa tesi è la sintesi di nanoparticelle monometalliche di Pd e bimetalliche Palladio-Rame e Palladio-Oro per riduzione dei precursori metallici utilizzando glucosio, in presenza di NaOH e PVP (polivinilpirrolidone) come agente stabilizzante, in solvente acquoso. Tale procedura rappresenta un metodo di sintesi a basso impatto ambientale per la produzione di nanosospensioni metalliche ^[1,2].

La formazione delle nanoparticelle avviene secondo il meccanismo ossidoriduttivo riportato in figura 6.1 che fa riferimento alla riduzione del palladio ^[3].

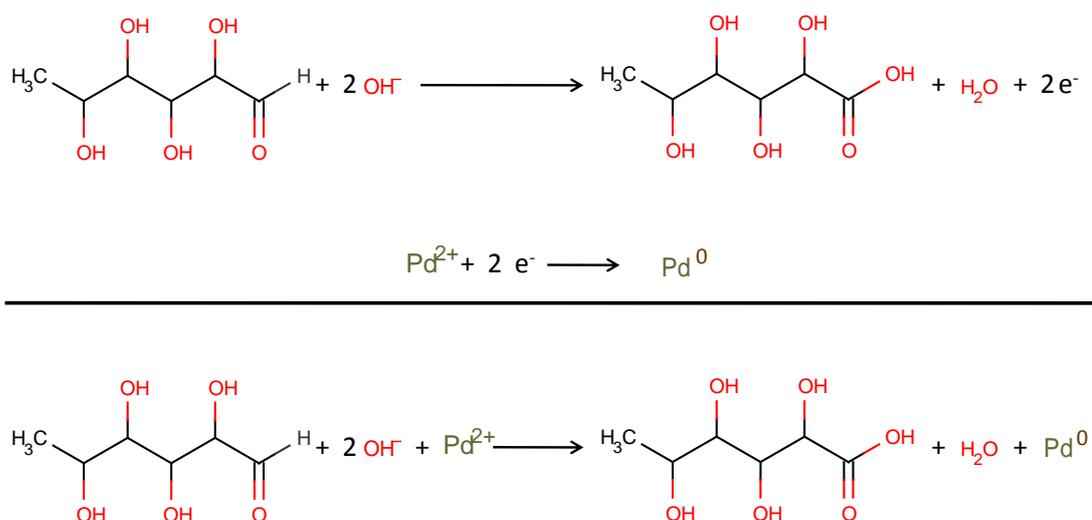


Figura 6.1 Reazione redox per la sintesi di nanoparticelle di Pd ^[3].

In presenza di una base (NaOH nel nostro caso), il glucosio subisce l'attacco nucleofilo dell'OH⁻ al carbonile del gruppo aldeidico -CHO, favorendo la formazione dell'acido gluconico: questo spiega come la presenza di alcali aumenti il potere riducente del glucosio ^[4].

La realizzazione e l'ottimizzazione della sintesi di nanoparticelle Pd/Cu è stata sviluppata sulla base dell'esperienza già acquisita sui sistemi bimetallici Au/Ag e Au/Cu ^[5,6,7,8].

Lo scopo della prima parte del lavoro è stato quindi l'ottimizzazione della sintesi del palladio metallico in acqua, andando a variare le condizioni di reazione. Successivamente sono stati sintetizzati, utilizzando la stessa procedura, sistemi misti palladio-rame e palladio-oro.

6.2 Sintesi monometallica di palladio

La sintesi per la produzione di nanoparticelle metalliche è stata effettuata in acqua a 90°C, utilizzando come riducente il glucosio e come stabilizzante il PVP, in presenza di NaOH. Il glucosio ha il compito di ridurre i cationi metallici del sale precursore (PdCl₂), mentre il PVP, grazie ad interazioni di tipo sterico ^[9], stabilizza le nanoparticelle così formate, andando ad evitarne l'aggregazione. L'aggiunta della soda, che alza il pH della soluzione, facilita l'ossidazione del glucosio, aumentandone il potere riducente.

Come descritto nella parte sperimentale, la sintesi prevede una fase iniziale di riscaldamento dei reagenti (3 minuti, per tutti i campioni), a cui segue l'aggiunta del precursore ed NaOH raggiunta la temperatura impostata (90°C). Tutte le sintesi sono state effettuate con l'utilizzo di un sistema a microonde come metodo di riscaldamento, essendo un metodo omogeneo e veloce. Lo strumento è stato utilizzato impostando i parametri, tempo e potenza, con gli stessi valori per tutte le sintesi (Tabella 6.1).

Step	Potenza [W]	Tempo [min]	Temperatura [°C]
1	400	3.00	25 - 90
2	400	0.15	90
3	150	2.15	90

Tabella 6.1 Condizioni impostate nel microonde per la sintesi dei vari campioni monometallici e bimetallici.

Un parametro molto importante è la concentrazione dei reagenti, in quanto è in grado di influenzare la forma e le dimensioni medie delle nanoparticelle che si formano ^[10]. A questo proposito risulta fondamentale l'utilizzo di uno stabilizzante come il PVP (Figura 6.2), polimero idrosolubile, per ottenere nanoparticelle di dimensioni appropriate ^[11].

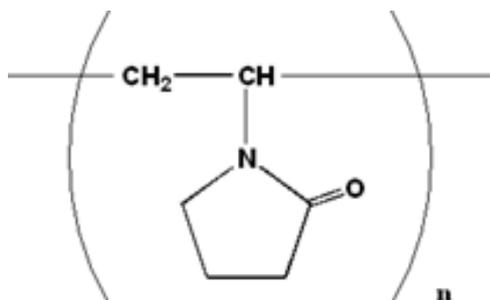


Figura 6.2 Monomero costitutivo del PVP.

Visto il ruolo fondamentale che gioca la presenza di alcali nella sintesi, sono state eseguite delle prove con lo scopo di determinare la quantità ottimale di NaOH da aggiungere durante la sintesi. Per l'ottimizzazione di questo parametro si è partiti dal presupposto di voler ottenere una sospensione in cui tutto il precursore si trasformi in un'unica fase metallica, e che le nanoparticelle formate mantengano le dimensioni più piccole possibili. Per poterlo valutare, i sols nanometrici preparati, sono stati analizzati mediante DLS per ottenere informazioni sul diametro idrodinamico e polidispersità (PDI), e poi caratterizzate mediante analisi XRD, per determinare le fasi cristalline presenti. Sono state quindi eseguite tre prove utilizzando tre diversi rapporti $[NaOH]/[Pd^{2+}]$ per determinare il valore ottimale di NaOH.

In tabella 6.2 sono riportate le condizioni di sintesi.

Campione	$\frac{[NaOH]}{[Pd^{2+}]}$	$\frac{[PVP]}{[Pd^{2+}]}$	$\frac{[Glucosio]}{[Pd^{2+}]}$
Pd1	8,00	2,75	2,00
Pd2	4,00	2,75	2,00
Pd3	12,00	2,75	2,00

Tabella 6.2 Rapporti molari tra reagenti e metallo totale per le tre prove sperimentali per l'ottimizzazione della sintesi di nanoparticelle monometalliche di Pd

6.2.1 Caratterizzazione delle sospensioni

Le sospensioni sintetizzate sono caratterizzate da una colorazione che dipende dalla fase metallica che si forma durante la sintesi; in questo caso le sospensioni, contenenti palladio, si presentano con una colorazione molto scura, tendente al nero. In generale, durante la fase di riscaldamento, si osserva che la miscela di reazione imbrunisce, infatti raggiungendo la temperatura di 70°C si ha la “caramellizzazione” del glucosio, fino ad arrivare al colore finale della soluzione una volta aggiunto il precursore metallico.

Analisi DLS

Le sospensioni sintetizzate sono state analizzate mediante la tecnica del Dynamic Light Scattering (DLS), per determinare il valore del diametro idrodinamico delle nanoparticelle presenti in sospensione. Questa misura, come detto nella parte sperimentale, è influenzata dalla presenza di polimero adsorbito sulla nanoparticella e dai fenomeni di aggregazione.

Oltre al diametro idrodinamico, con questa tecnica, è possibile valutare il PDI, ovvero l'indice di polidispersità, che permette di determinare l'omogeneità delle dimensioni delle nanoparticelle formate. In tabella 6.3 si riportano i valori dei diametri medi con i relativi PDI ottenuti per le sospensioni sintetizzate.

Campioni	NaOH/Pd	d DLS [nm]	PDI
Pd1	8	23	0,3
Pd2	4	36	0,4
Pd3	12	88	0,2

Tabella 6.3 Diametro medio e PDI delle sospensioni di palladio sintetizzate

Come è possibile osservare dai dati ottenuti si nota chiaramente come aumentando la quantità di NaOH si ha una diminuzione di polidispersità. Dalle figure 6.3 e 6.4 si osserva che la sintesi effettuata con minor concentrazione di NaOH mostra il maggior PDI, con una distribuzione delle dimensioni bimodale. L'andamento osservato sembra indicare che a bassa concentrazione di NaOH si formino due

popolazioni a diverso diametro, mentre l'uso di un'eccessiva quantità di NaOH favorisca l'aggregazione delle nanoparticelle.

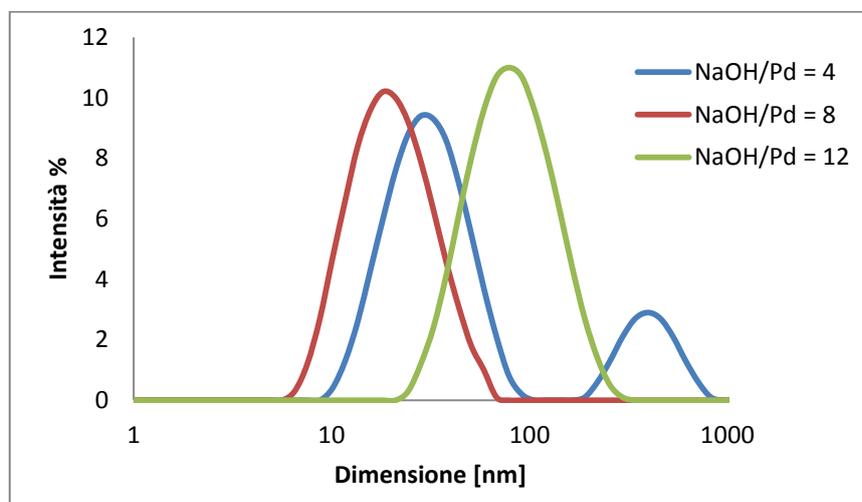


Figura 6.3 Effetto della quantità di NaOH aggiunta sul diametro medio (DLS) delle nanoparticelle.

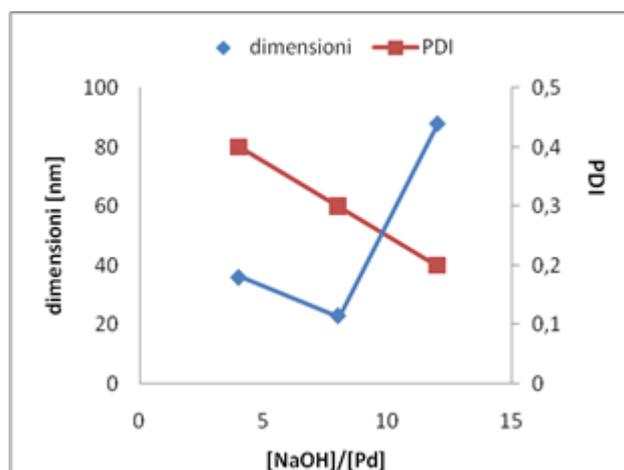


Figura 6.4 Andamento del diametro idrodinamico e del PDI dei sols di Pd in funzione della quantità di NaOH aggiunta

Analisi XRD

È stata effettuata un'analisi XRD delle sospensioni sintetizzate per determinare il tipo di fasi presenti e le dimensioni dei cristalliti primari, attraverso l'equazione di Debye-Scherrer. Le informazioni ricavate dall'analisi DLS e XRD permettono di determinare la quantità ottimale di NaOH da utilizzare. In figura 6.5 sono mostrati i diffrattogrammi dei tre campioni di palladio.

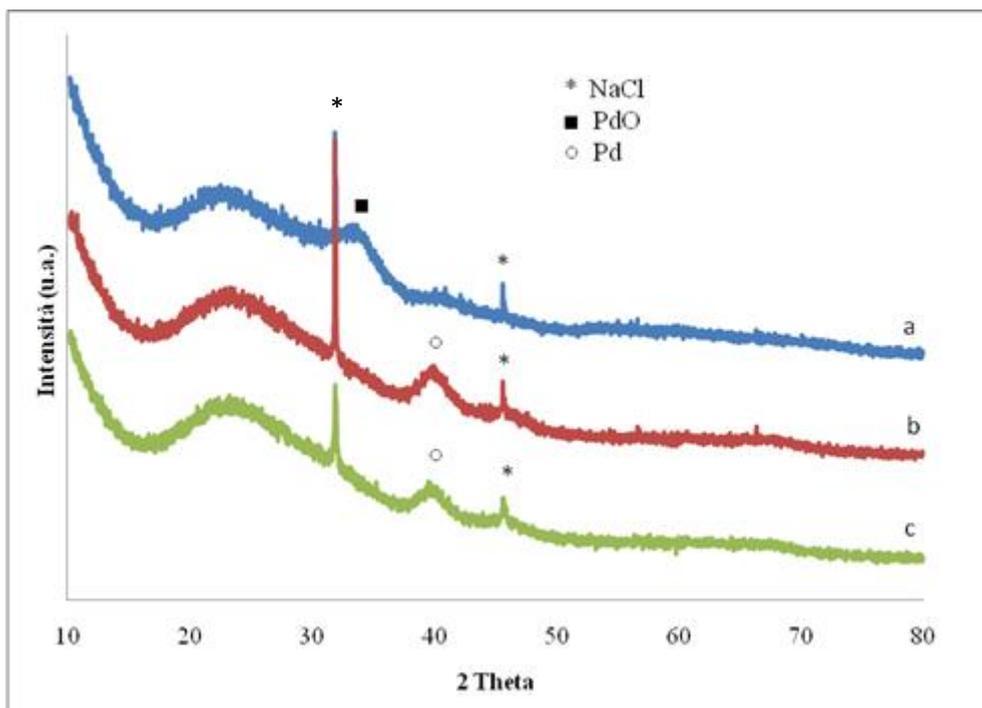


Figura 6.5 Diffattogrammi XRD dei campioni di palladio sintetizzati con diverse quantità di NaOH; (a) NaOH/Pd = 4; (b) NaOH/Pd = 8; (c) NaOH/Pd = 12.

Dalla figura 6.5 è possibile osservare che i campioni Pd1 e Pd3 sono caratterizzati da spettri simili mentre il campione Pd2, quello sintetizzato con una minor concentrazione di NaOH, mostra un picco relativo al palladio metallico di debole intensità, e un picco ben evidente corrispondente all'ossido di palladio. Dall'analisi XRD è possibile ipotizzare che il palladio, durante la sua riduzione da Pd^{2+} a Pd^0 , passi a palladio (I), e che nel campione Pd2 la scarsa quantità di NaOH introdotta, non permetta la totale riduzione a palladio metallico, nei tempi di reazione utilizzati. In tabella 6.4, vengono riportati i valori dimensionali dei cristalliti ricavati dai diffattogrammi XRD.

Campione	$\frac{[NaOH]}{[Pd^{2+}]}$	2 θ	Dimensioni
Pd1	8	39,77	3,2
Pd2	4	40,34	n.d.
Pd3	12	39,71	3,5

Tabella 6.4 Dimensione media dei cristalliti di Pd metallico ricavate dai diffattogrammi XRD.

In conclusione è possibile affermare che il rapporto ottimale $[NaOH]/[Pd^{2+}]$ è 8, in quanto permette la totale riduzione a Pd metallico e l'ottenimento delle dimensioni nanoparticellari più piccole.

6.3 Sintesi monometallica di rame e di oro

Per permettere il confronto con i sistemi bimetallici, sono stati sintetizzati anche sospensioni monometalliche di rame e di oro.

In queste sintesi si sono utilizzate le stesse condizioni ottimizzate in lavori precedenti, mantenendo costanti anche i parametri impostati nel sistema microonde usati per il palladio (Tabella 6.1). Per quanto riguarda i precursori utilizzati, per il rame è stato usato solfato di rame ($CuSO_4$), mentre per l'oro è stata utilizzata una soluzione al 30% di acido cloro aurico ($HAuCl_4$). Per la sintesi di rame il sale precursore è stato disciolto in acqua prima di essere aggiunto in temperatura alla soluzione, mentre la soluzione $HAuCl_4$, essendo già allo stato liquido è stata necessaria una semplice diluizione con un'aliquota di acqua.

In tabella 6.5 sono riportati i rapporti molari dei reagenti rispetto al metallo utilizzati.

Campione	$\frac{[NaOH]}{[M^{n+}]}$	$\frac{[PVP]}{[M^{n+}]}$	$\frac{[Glucosio]}{[M^{n+}]}$
Cu	18,00	15,00	12,00
Au	8,00	2,75	2,00

Tabella 6.5 Rapporti molari dei reagenti rispetto al metallo (Cu^{2+} e Au^{3+}) utilizzati per la sintesi di nanoparticelle monometalliche di Cu e Au.

6.3.1 Caratterizzazione delle sospensioni

Le sospensioni sintetizzate hanno una colorazione che dipende dalla fase metallica che si è formata durante la sintesi; la sospensione di rame ha un colore marrone tendente all'arancione, mentre la sospensione di oro è caratterizzata da una colorazione rosso porpora.

Analisi DLS

Come per gli altri campioni l'analisi preliminare che viene effettuata subito dopo la sintesi è la misura del diametro mediante tecnica DLS (Dynamic Light Scattering). In tabella 6.6 e in figura 6.6 vengono riportati i risultati granulometrici delle sospensioni sintetizzate.

Campioni	D DLS [nm]	PDI
Cu	80; 350	0,8
Au	34	0,2

Tabella 6.6 Diametro idrodinamico e PDI delle sospensioni di rame e oro sintetizzate

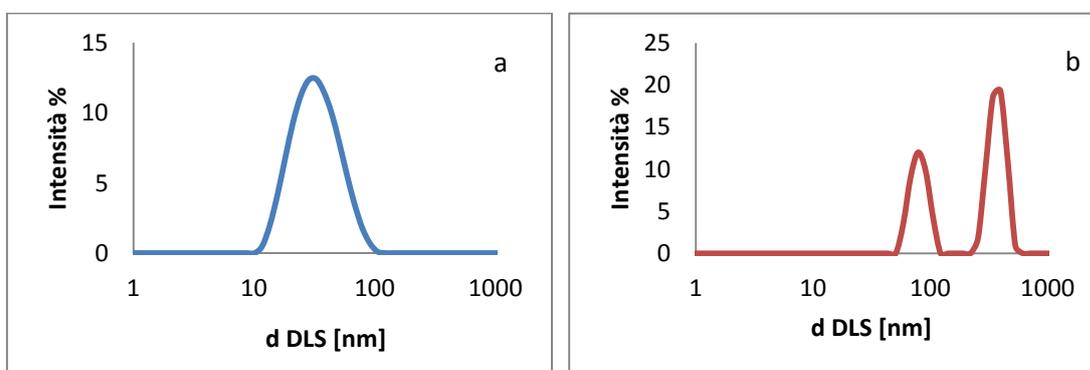


Figura 6.6 PaSD delle sospensioni di Au (a) e Cu (b)

I risultati ottenuti mostrano chiaramente come la sintesi dell'oro con questa metodologia porti a sospensioni molto più stabili rispetto a quella del rame, come già evidenziato anche in studi precedenti ^[3].

Analisi XRD

Anche in questo caso l'analisi XRD permette di riconoscere le fasi formate durante la sintesi, in figura 6.7 e 6.8 si riportano rispettivamente i diffrattogrammi dei sols di Cu e Au.

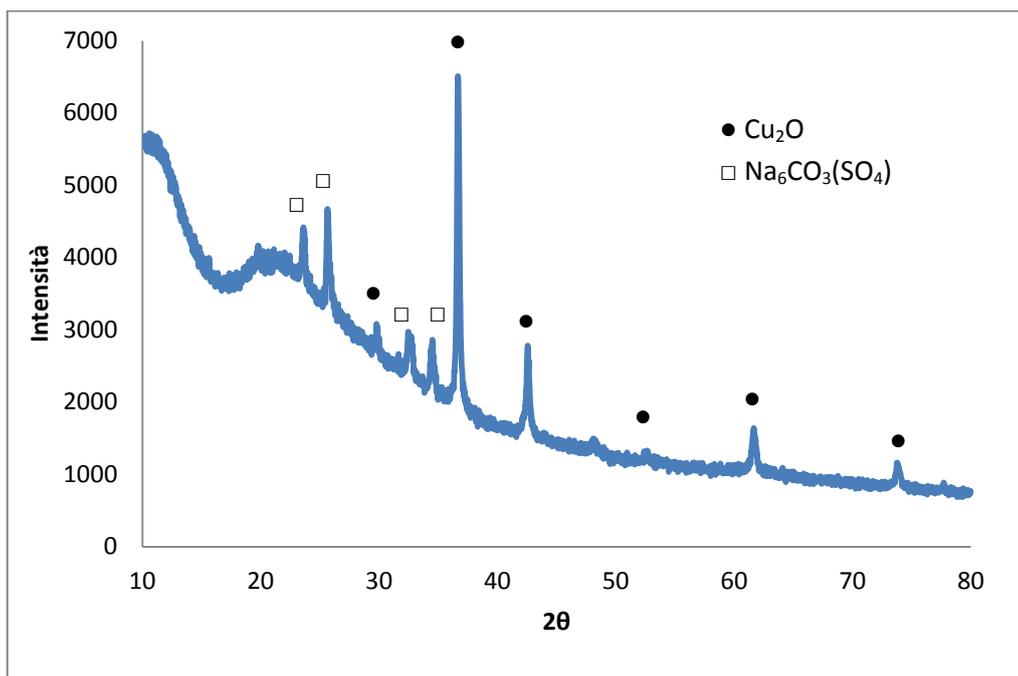


Figura 6.7 Diffrattogramma XRD della sospensione di Cu

Dalla spettro XRD relativo alla nanosospensione di rame (Figura 6.7) si osserva la presenza della fase ossido Cu_2O , e non della fase Cu metallico. Come descritto in studi precedenti ^[3], questo è l'ossido di Cu(I), l'intermedio di reazione che si ottiene durante la riduzione di Cu^{2+} in presenza di glucosio e NaOH.

Considerando che in studi precedenti ^[3] è stato determinato come valore ottimale per avere la totale riduzione di Cu^{2+} a Cu(0) un tempo di reazione pari a 40 minuti, l'ottenimento della fase Cu_2O per un tempo di reazione pari a 2,5 minuti era un risultato atteso.

La formazione del sottoprodotto carbonato-solfato di sodio, identificato nello spettro XRD, è dovuto all'interazione di anioni, inseriti nella miscela di reazione con i sali dei precursori, e il catione Na^+ .

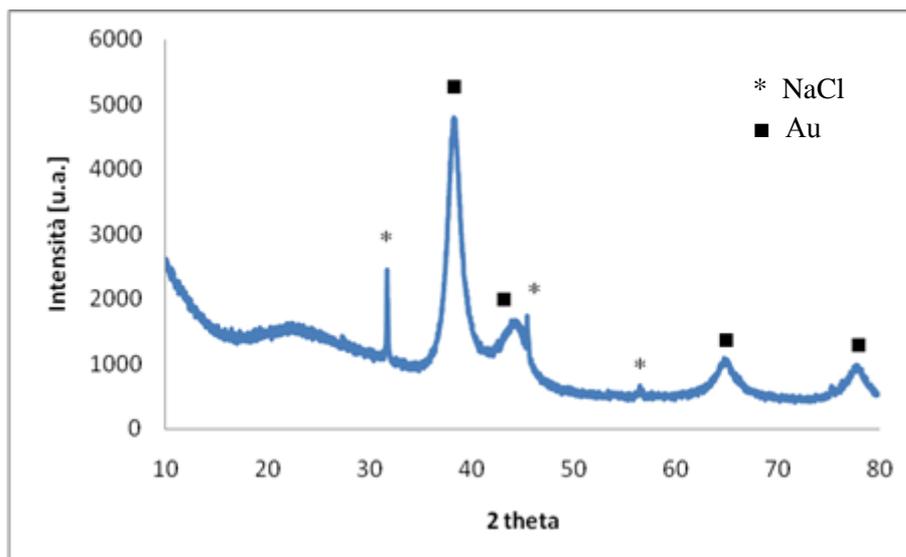


Figura 6.8 Analisi XRD sulla sospensione di oro.

Nel diffrattogramma relativo al sol di oro (Figura 6.8) si evidenziano i riflessi relativi alla presenza di NaCl, sottoprodotto della reazione di sintesi, oltre alla presenza dei riflessi allargati corrispondenti all' Au.

Dagli spettri XRD è stato possibile calcolare la dimensione dei cristalliti primari dei campioni sintetizzati. Il calcolo è stato effettuato prendendo in considerazione il riflesso principale del Cu₂O a $2\theta = 36,543$ e quello dell' Au a $2\theta = 38,270$. In tabella 6.7 sono riportati i valori ottenuti.

Campione	2θ	Cristallite Size [nm]
Cu	36,543	70
Au	38,270	5

Tabella 6.7 Dimensioni dei cristalliti e valori 2θ del picco principale di oro e rame

Questi dati confermano la dimensione molto maggiore delle nanoparticelle di Cu₂O rispetto a quelle dell'oro, come già osservato nei dati ottenuti mediante tecnica DLS.

In tabella 6.8 vengono riportati i valori relativi alla resa di reazione calcolati per la sospensione di oro e di rame.

Campione	ppm trovati	Resa
Au	0	100
Cu	100	96,9

Tabella 6.8 Resa di reazione per le sospensioni di oro e rame determinata mediante XRF

I dati mettono in evidenza che l’Au reagisce completamente, mentre la maggiore difficoltà del Cu a ridursi si traduce in una minor resa di reazione.

6.4 Sintesi di sospensioni bimetalliche palladio-rame

La sintesi per la produzione di nanoparticelle bimetalliche in acqua segue lo stesso metodo descritto per la sintesi di nanoparticelle monometalliche di palladio, oro e rame. La procedura prevede un unico step di aggiunta dei precursori metallici (PdCl_2 e CuSO_4), in quanto questi sali vengono prima sciolti in acqua e miscelati assieme, quindi aggiunti simultaneamente all’ambiente di reazione, quando viene raggiunta la temperatura di 90°C .

Il riscaldamento al microonde segue gli stessi step di riscaldamento e permanenza della temperatura descritti precedentemente per la sintesi di palladio (tabella 6.1).

Mediante la metodologia appena descritta sono state preparate nanosospensioni bimetalliche palladio rame con diverso rapporto molare tra i due metalli.

La quantità degli altri reagenti da inserire nell’ambiente di reazione (PVP, NaOH e glucosio) è influenzata dalle moli di palladio e di rame presenti, secondo i rapporti molari riportati in Tabella 6.8, e varia quindi in base al tipo di sospensione che si vuole sintetizzare.

A fine reazione si ottengono nanosospensioni con concentrazione metallica totale pari a 0,005 M.

Campione	% mol [Pd]	% mol [Cu]	$\frac{[PVP]}{[Pd][Cu]}$	$\frac{[NaOH]}{[Pd][Cu]}$	$\frac{[Glucosio]}{[Pd][Cu]}$
Pd	100	0	2,75	8,00	2,00
Pd₁Cu_{0,5}	67	33	6,83	11,33	5,37
Pd₁Cu₁	50	50	8,88	13,00	7,05
Pd₁Cu₂	33	67	10,92	14,67	8,74
Pd₁Cu₃	25	75	11,94	15,50	9,58
Pd₁Cu₆	14	86	13,25	16,57	10,66

Tabella 6.8 Rapporti molari tra reagenti e metallo totale per la sintesi di nanoparticelle bimetalliche Pd/Cu.

6.4.1 Caratterizzazione delle sospensioni

Le sospensioni sono caratterizzate da una colorazione molto scura (tendente al nero) per tutti i ccampioni contenenti palladio (cambiando il rapporto palladio/rame la colorazione non cambia) e di colore marrone tendente all'arancione per la nanosospensione di rame (figura 6.9).

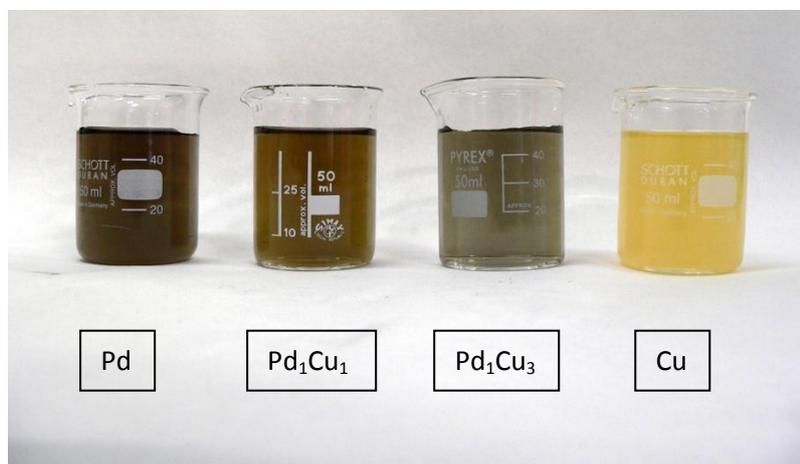


Figura 6.9 Sospensioni monometalliche di Pd e Cu e bimetalliche Pd/Cu sintetizzate con diverso rapporto Pd e Cu (diluizione 1:25 in H₂O)

Analisi DLS

Subito dopo la sintesi è stata effettuata la misura del diametro particellare mediante tecnica DLS. In tabella 6.9 vengono riportati i risultati ottenuti sulle sospensioni sintetizzate.

Campioni	d DLS [nm]	PDI
Pd	23	0,3
Pd₁Cu_{0,5}	73	0,5
Pd₁Cu₁	79	0,4
Pd₁Cu₂	88	0,2
Pd₁Cu₃	99	0,3
Pd₁Cu₆	133; 40	0,4
Cu	350; 80	0,8

Tabella 6.9 Diametro medio e PDI delle sospensioni di Pd, Pd-Cu e Cu sintetizzate

Si può osservare come l'aumento della quantità di rame porti ad un aumento del raggio idrodinamico delle nanoparticelle, come osservato anche per i sistemi Au/Cu^[8]. In figura 6.10 dove si riportano le curve relative alla distribuzione dimensionale delle nanoparticelle monometalliche e bimetalliche.

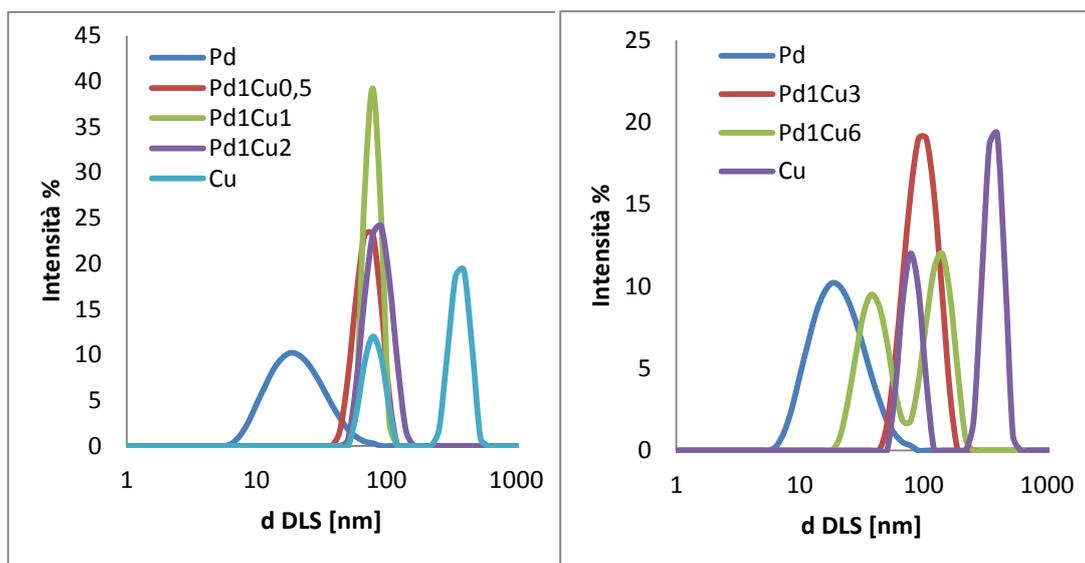


Figura 6.10 PaSD delle nanosospensioni monometalliche e bimetalliche Pd/Cu

Osservando i campioni nel dettaglio si può osservare un andamento bimodale per il sol monometallico di rame e il sol bimetallico, Pd₁Cu₆, a più alto contenuto di rame. Per quanto riguarda il campione Pd₁Cu₆ è possibile ipotizzare che il picco a dimensione inferiore corrisponda ad una fase diversa rispetto a quella rappresentata dal picco a dimensione maggiore (che è presente in tutti gli altri campioni).

Si può quindi ipotizzare che la seconda fase presente nel campione Pd_1Cu_6 sia ossido di rame, Cu_2O , formatosi in quanto il precursore di Cu presente in grande quantità nuclei separatamente dal palladio, e non riesca a ridursi completamente a metallo. L'analisi XRD sul campione Pd_1Cu_6 (figura 6.11) conferma la presenza di due fasi. Si osserva infatti un picco principale a 2θ pari a $36,5^\circ$ che corrisponde all'ossido di Cu(I) (JCPDS card n. 65-3288 $2\theta = 36,535$), mentre a $2\theta = 41,524$ si evidenzia il riflesso relativo a composti bimetallici Pd/Cu (JCPDS card n. 48-1551).

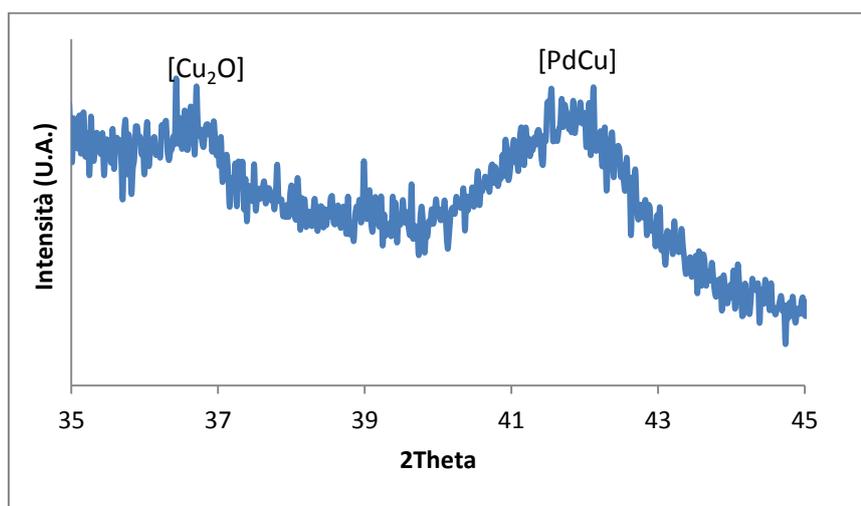


Figura 6.11 Diffratogramma XRD del campione Pd_1Cu_6

Come per i campioni monometallici l'analisi XRD è stata utilizzata per riconoscere le fasi formate e calcolare la dimensione dei cristalliti.

Le analisi XRD sono state effettuate su campioni concentrati, depositati su vetrino ed essiccati, per tutte le sospensioni sintetizzate. I diffratogrammi mostrano (figura 6.12), in tutti i campioni, la presenza di picchi allargati tipici di materiali con dimensioni nanometriche e picchi stretti tipici dei materiali cristallini corrispondenti alla fase NaCl, presente in quanto sottoprodotto di reazione.

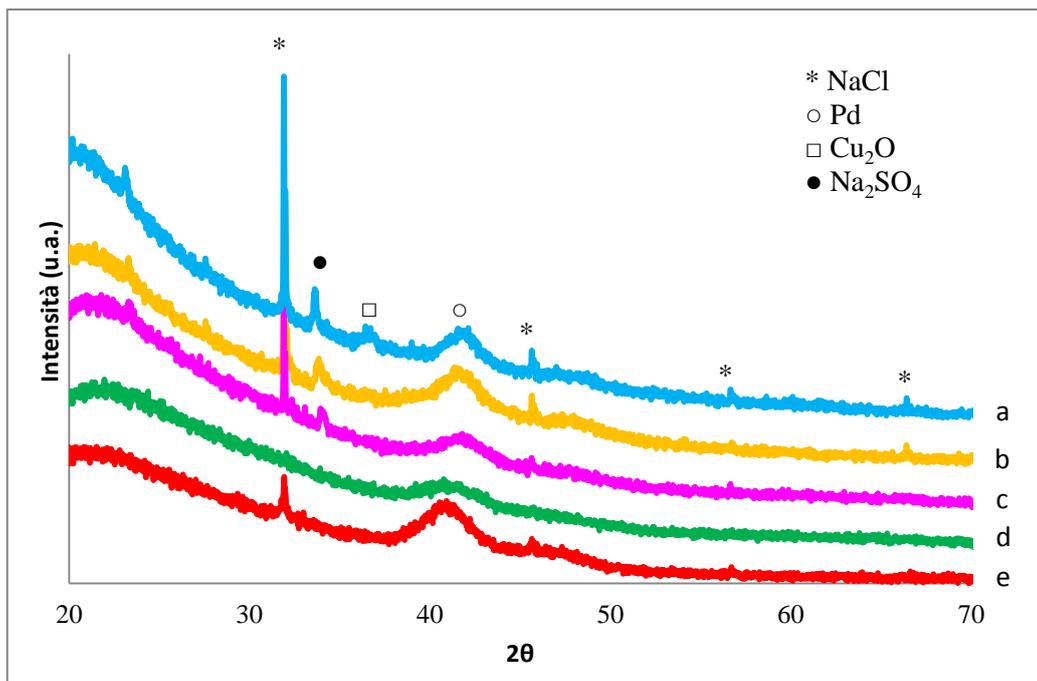


Figura 6.12 Diffattogrammi XRD dei sols bimetallici Pd-Cu; (a) Pd_1Cu_6 , (b) Pd_1Cu_3 , (c) Pd_1Cu_2 , (d) Pd_1Cu_1 , (e) $\text{Pd}_1\text{Cu}_{0.5}$

Per poter identificare meglio le fasi ottenute si riportano i diffattogrammi specifici dell'area di maggior interesse, nell'intervallo $2\theta = 37^\circ - 45^\circ$ (figura 6.13).

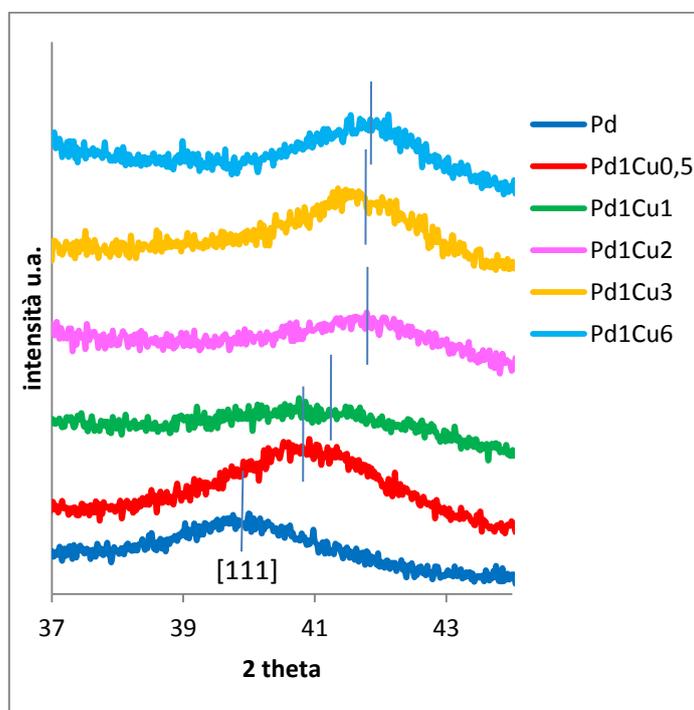


Figura 6.13 Effetto del rapporto Pd/Cu. Diffattogrammi XRD dei campioni depositati su vetrino.

In figura 6.13 si può osservare lo spostamento del picco del palladio metallico, che cade a valori di 2θ pari a 39,774, verso valori di 2θ maggiori, in corrispondenza dell'aumento della quantità di rame ($\text{Cu } 2\theta = 43,5$). In tabella 6.10 sono elencate nel dettaglio i valori di 2θ del picco principale di ogni sospensione sintetizzata.

Campione	2θ
Pd	39,774
Pd₁Cu_{0,5}	40,657
Pd₁Cu₁	41,019
Pd₁Cu₂	41,533
Pd₁Cu₃	41,533
Pd₁Cu₆	41,524

Tabella 6.10 Valori di 2θ del picco principale per ogni campione sintetizzato

L'andamento di questi valori supporta l'ipotesi della formazione di un sistema misto palladio-rame. Si sottolinea inoltre, che lo spostamento del picco verso valori di 2θ maggiori si ha fino al campione Pd₁Cu₂, ciò fa ipotizzare che aumentando la % mol di Cu oltre il 67%, il rame in eccesso non riesca ad entrare a far parte del sistema misto Pd-Cu, ma formi una fase monometallica, non completamente ridotta, sotto forma di Cu₂O. Questa ipotesi è avvalorata dalla presenza nel campione Pd₁Cu₆ di ossido di rame, evidente agli XRD, come riportato in figura 6.7.

Si osserva anche che lo spostamento del picco termina in corrispondenza del valore 2θ pari a 41,5 valore confrontabile con il picco principale della lega 1:1 CuPd (JCPDS card n. 48-1551) che cade a $2\theta = 41,389$.

Dai diffrattogrammi XRD è stata calcolata, tramite l'equazione di Scherrer, la dimensione dei cristalliti primari della fase principale. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 6.11.

Campione	Crystallite size
Pd	6
Pd₁Cu_{0,5}	4,5
Pd₁Cu₁	3
Pd₁Cu₂	4
Pd₁Cu₃	5
Pd₁Cu₆	6

Tabella 6.11 Dimensione media dei cristalliti per le sospensioni Pd/Cu sintetizzate

Analisi XRF

Per valutare la resa della reazione di sintesi delle nanoparticelle è stata effettuata un'analisi quantitativa mediante Fluorescenza ai Raggi X (XRF) sulle acque ottenute dalla filtrazione delle sospensioni con filtri Millipore (in membrana di cellulosa 50 KDa). L'assenza di ioni metallici nella soluzione acquosa filtrata è indice della completa riduzione dei precursori; ciò significa che tutto il metallo, introdotto come reagente sotto forma di sale, è stato ridotto poiché non è più presente in soluzione sotto forma di catione.

Si riporta in tabella 6.12 la resa di reazione delle sintesi effettuate a diverso contenuto di palladio e di rame.

Campione	ppm trovati	Resa
Pd	0	100
Pd₁Cu_{0,5}	0	100
Pd₁Cu₁	0	100
Pd₁Cu₂	0	100
Pd₁Cu₃	0	100
Pd₁Cu₆	0	100
Cu	100	96,9

Tabella 6.12 Resa di reazione per le sintesi dei sistemi Pd/Cu (XRF)

Come si può notare dai dati ottenuti, la resa di reazione per palladio e tutte le sospensioni bimetalliche è sempre totale, mentre quella del rame non è completa. Questo conferma la maggiore difficoltà nel ridursi delle nanoparticelle di rame già evidenziata in precedenza.

6.5 Sintesi di sospensioni bimetalliche palladio/oro

La sintesi per la produzione di nanoparticelle bimetalliche in acqua segue lo stesso metodo descritto per la sintesi di nanoparticelle di palladio monometallico, oro e rame. La procedura prevede un unico step di aggiunta dei precursori metallici (PdCl_2 , palladio cloruro e HAuCl_4 , acido cloroaurico), in quanto vengono prima sciolti in acqua e miscelati assieme, quindi aggiunti simultaneamente all'ambiente di reazione, quando viene raggiunta la temperatura di 90°C .

Il riscaldamento è anche per queste sintesi assistito al microonde, e segue gli stessi step di riscaldamento e permanenza della temperatura descritti precedentemente in tabella 6.1 per la sintesi di palladio.

Mediante la metodologia appena descritta sono state preparate nanosospensioni bimetalliche palladio/oro con diverso rapporto molare, come per le sospensioni bimetalliche palladio/rame.

La quantità degli altri reagenti da inserire nell'ambiente di reazione (PVP, NaOH e glucosio) dipende dalle moli di palladio e di rame presenti, secondo i rapporti molari riportati in Tabella 6.13, e varia quindi in base al tipo di sospensione che si vuole sintetizzare. A fine reazione si ottengono nanosospensioni con concentrazione metallica pari a 0,005 M.

Sospensione	% mol [Pd]	% mol [Au]	$\frac{[\text{PVP}]}{[\text{Pd}][\text{Au}]}$	$\frac{[\text{NaOH}]}{[\text{Pd}][\text{Au}]}$	$\frac{[\text{Glucosio}]}{[\text{Pd}][\text{Au}]}$
Pd	100	0	2,75	8,00	2,00
Pd₁Au_{0,5}	67	33	2,75	8,00	2,00
Pd₁Au₁	50	50	2,75	8,00	2,00
Pd₁Au₂	33	67	2,75	8,00	2,00
Pd₁Au₃	25	75	2,75	8,00	2,00
Pd₁Au₆	14	86	2,75	8,00	2,00
Au	0	100	2,75	8,00	2,00

Tabella 6.13 Rapporti molari tra reagenti e metallo totale per la sintesi di nanoparticelle bimetalliche Pd/Au.

6.5.1 Caratterizzazione delle sospensioni

Le sospensioni sono caratterizzate da una colorazione molto scura tendente al nero per le sospensioni ad alto rapporto Pd/Au, poi man mano che il rapporto si sposta a favore dell'oro si osserva una sfumatura rossastra, tipica del nanosol di oro (figura 6.15).

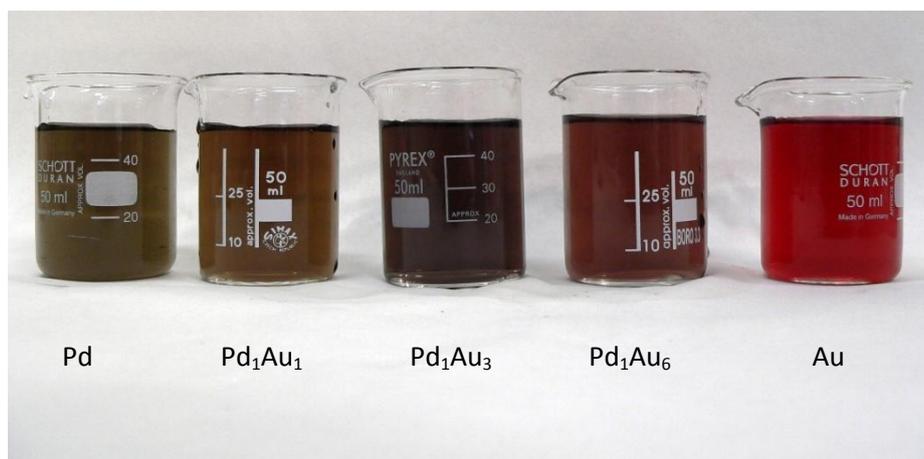


Figura 6.15 Sospensioni monometalliche di Pd e Au e bimetalliche Pd/Au sintetizzate con diverso rapporto molare (diluizione 1:25 in H₂O)

Analisi DLS

Subito dopo la sintesi sono state valutate le dimensioni delle nanoparticelle mediante tecnica DLS. In tabella 6.14 vengono riportati i risultati granulometrici delle sospensioni sintetizzate.

Campioni	d DLS [nm]	PDI
Pd	23	0,3
Pd₁Au_{0,5}	36	0,4
Pd₁Au₁	25	0,2
Pd₁Au₂	71	0,3
Pd₁Au₃	35	0,3
Pd₁Au₆	34	0,2
Au	34	0,2

Tabella 6.14 Diametro medio e PDI delle sospensioni di Pd, Pd-Au e Au sintetizzate

Si può osservare come non ci sia un preciso andamento delle dimensioni in funzione del rapporto molare Pd/Au, infatti tutti i valori sono pressochè confrontabili tranne per il campione Pd₁Au₂ che mostra un valore molto più alto rispetto a tutti gli altri. In figura 6.16 si riportano le curve di distribuzione delle dimensioni della nanoparticelle monometalliche e bimetalliche Pd/Au.

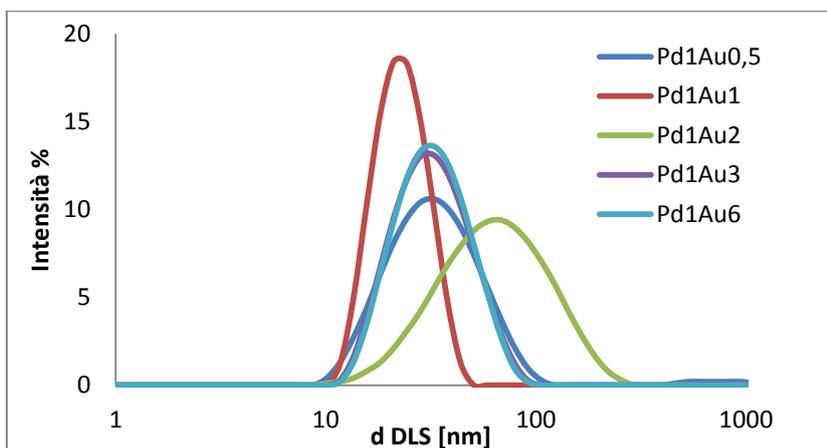


Figura 6.16 PaSD delle nanosospensioni monometalliche e bimetalliche Pd/Au

Analisi XRD

Questo tipo di analisi è stato utilizzato per riconoscere le fasi formate e calcolare la dimensione dei cristalliti.

Le analisi XRD sono state effettuate sulle sospensioni concentrate, depositate su vetrino ed essiccate, di tutti i campioni sintetizzati (Figura 6.17).

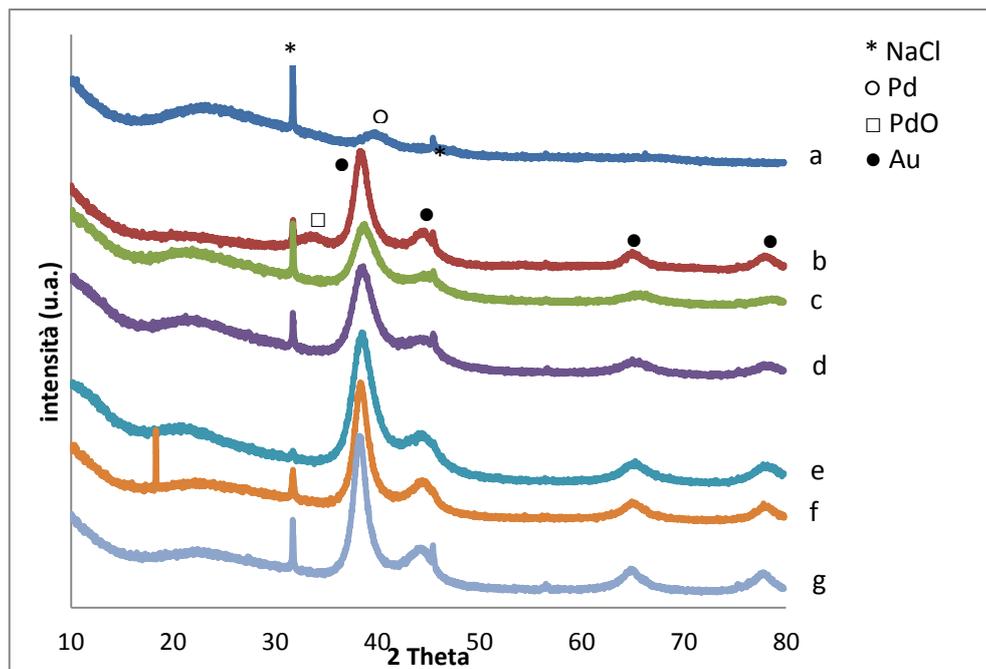


Figura 6.17 Diffattogrammi sintesi bimetalliche Pd-Au e monometalliche Pd e Au; (a) Pd; (b) Pd₁Au_{0,5}; (c) Pd₁Au₁; (d) Pd₁Au₂; (e) Pd₁Au₃; (f) Pd₁Au₆; (g) Au

I diffattogrammi mostrano la presenza dei riflessi tipici del cloruro di sodio, sottoprodotto della reazione di sintesi. Si evidenzia un riflesso piuttosto allargato attorno a $2\theta = 40^\circ$ che è attribuito ad una fase di Au metallico. Si osserva anche che il campione Pd₁Au_{0,5} mostra un riflesso a $2\theta = 32,4$ attribuibile all'ossido di palladio.

Per poter identificare meglio le fasi ottenute si riportano i diffattogrammi specifici dell'area di maggior interesse, figura 6.18, tra 37° e $42^\circ 2\theta$.

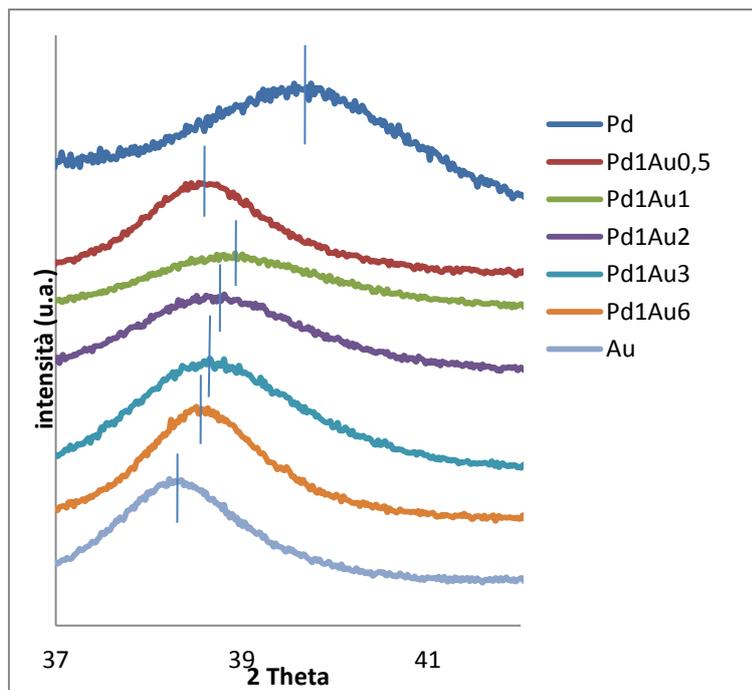


Figura 6.18 Diffrattogrammi delle sospensioni sintetizzate

In figura 6.18 si può osservare lo spostamento del picco del palladio monometallico, che cade a valori di 2θ pari a $39,774$, verso valori di 2θ inferiori, in corrispondenza dell'aumento della quantità di oro. In tabella 6.15 sono elencati nel dettaglio i valori di 2θ dove cade il picco principale di ogni sospensione sintetizzata.

Campione	2θ
Pd	39,774
Pd₁Au_{0,5}	38,351
Pd₁Au₁	38,705
Pd₁Au₂	38,632
Pd₁Au₃	38,488
Pd₁Au₆	38,351
Au	38,270

Tabella 6.15 Valori dell'angolo 2θ del picco principale per ogni campione sintetizzato

L'andamento di questi valori supporta l'ipotesi della formazione di un sistema misto palladio/oro. Si osserva che lo spostamento del picco, rispetto a quello dell'oro, è meno evidente quindi si ipotizza che la composizione della lega contenga una

maggiore concentrazione di oro rispetto al palladio, anche nel campione con composizione 1:1.

Il campione $\text{Pd}_1\text{Au}_{0,5}$, ha un comportamento anomalo infatti nel quale il picco principale non segue l'andamento generale riscontrato per gli altri campioni. Avendo riscontrato questa anomalia il campione è stato nuovamente sintetizzato e sottoposto ad analisi XRD. In figura 6.19 vengono riportati i due spettri del campione $\text{Pd}_1\text{Au}_{0,5}$ per le due sintesi effettuate.

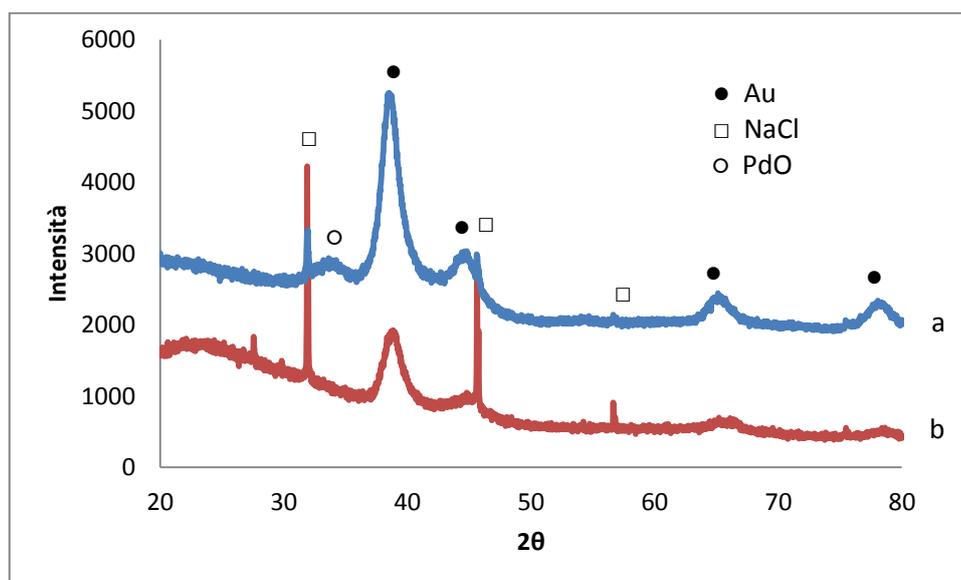


Figura 6.19 Spettri XRD del campione $\text{Pd}_1\text{Au}_{0,5}$

Dalla figura 6.19 si osserva chiaramente che gli spettri sono differenti, infatti nella seconda sintesi non si ha più la presenza di ossido di palladio e si nota lo spostamento del picco principale a valori di 2θ maggiori, quindi è possibile osservare una bassa riproducibilità della sintesi del campione con composizione 1:0,5. In tabella 6.16 vengono riportati i valori 2θ del picco principale.

Campione	2θ
$\text{Pd}_1\text{Au}_{0,5}$ sintesi 1	38,351
$\text{Pd}_1\text{Au}_{0,5}$ sintesi 2	38,640

Tabella 6.16 Valori 2θ per le due sintesi del campione $\text{Pd}_1\text{Au}_{0,5}$

Considerando che le prove di attività catalitica, riportate nel paragrafo 6.6.2, mostrano che i valori di costante di velocità k sono comparabili per i due campioni,

si può ipotizzare che questo campione, dove si introduce una bassa concentrazione di oro rispetto al palladio, porti alla formazione di particelle dalla forma e composizione sempre diverse per ogni sintesi. In particolare questo si può attribuire alla formazione di un sistema core shell molto variabile, sulla cui parte esterna si deposita uno strato di oro con spessori diversi.

Dai diffrattogrammi XRD è possibile calcolare, tramite l'equazione di Scherrer, la dimensione dei cristallini della fase attiva. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 6.17.

Campione	Crystallite size
Pd	6
Pd₁Au_{0,5}	5
Pd₁Au₁	3
Pd₁Au₂	3
Pd₁Au₃	4
Pd₁Au₆	5
Au	5

Tabella 6.17 Dimensione media dei cristalliti calcolata tramite analisi XRD per le sospensioni bimetalliche Pd/Au.

Aumentando la quantità di Au si ha una progressiva diminuzione delle dimensioni fino al campione Pd₁Au₁, poi si ha un plateau e successivamente riaumentano, diversamente dai dati ottenuti mediante analisi DLS che riportano un andamento pressoché costante tranne per il campione Pd₁Au₂, che ha un valore molto più elevato degli altri, al contrario di quanto calcolato dagli spettri XRD.

Analisi UV-Visibile

L'analisi UV-Vis dei campioni sintetizzati risulta complicata poiché, l'oro e il palladio hanno due risposte ottiche completamente diverse: il segnale di risonanza plasmonica dell'oro è molto intenso e nitido, mentre il palladio non possiede un segnale a causa del suo colore nero.

A causa di quanto descritto sopra gli spettri UV-Vis delle sospensioni bimetalliche Pd/Au (Figura 6.21) mostrano un picco ben visibile solo per il campione Au e Pd₁Au₆, sospensione bimetallica con il più basso rapporto Pd/Au.

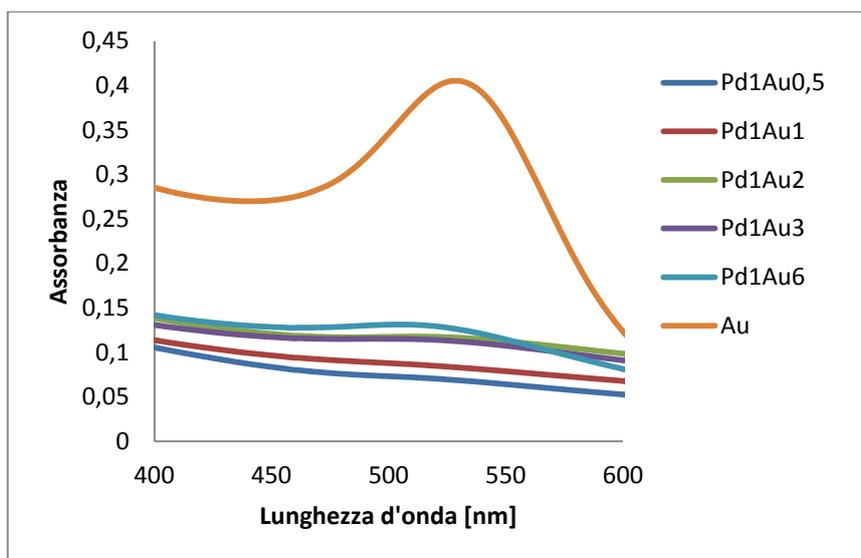


Figura 6.21 Spettri UV-Vis delle sospensioni monometallica e bimetalliche Pd/Au (diluizione 1:100 in H₂O)

In tabella 6.18 si riportano i valori di lunghezza d'onda alla quale cadono i picchi di assorbimento.

Campione	λ ass [nm]
Pd₁Au₆	503
Au	525

Tabella 6.18 Lunghezza d'onda di assorbimento per i campioni Pd₁Au₆ e Au

Si può osservare in effetti uno spostamento della banda di assorbimento. Inoltre è possibile notare la forma molto allargata per il campione Pd₁Au₆, rispetto alla sospensione monometallica di Au.

Analisi XRF

Anche per questi campioni il calcolo della resa è stato effettuato tramite l'analisi XRF che permette di ricavare la quantità di precursore metallico non reagita.

In tabella 6.19 si riportano i ppm trovati e la relativa resa di reazione.

Campione	ppm trovati	Resa %
Pd	0	100
Pd₁Au_{0,5}	0	100
Pd₁Au₁	0	100
Pd₁Au₂	0	100
Pd₁Au₃	0	100
Pd₁Au₆	0	100
Au	0	100

Tabella 6.19 Resa di reazione per le sintesi dei sistemi Pd/Au (XRF)

È possibile affermare che le sospensioni bimetalliche Pd/Au mostrano una resa di reazione totale.

6.6 Prove catalitiche

Le prove catalitiche effettuate sulle nanoparticelle sintetizzate utilizzano la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo come reazione modello. Le reazioni sono svolte in acqua utilizzando nanoparticelle stabilizzate da PVP come catalizzatore. Le prove sono effettuate a temperatura ambiente controllata, a 24°C, nelle condizioni descritte nel capitolo 5.

La riduzione del 4-nitrofenolo (4-NP) a 4-amminofenolo (4-AP) con NaBH₄ in eccesso viene spesso utilizzata come reazione modello per testare le performance catalitiche di nanoparticelle metalliche. La reazione può essere monitorata mediante spettroscopia UV-Visibile misurando la diminuzione di assorbanza in corrispondenza del picco di assorbimento del 4-nitrofenolo posizionato a 317 nm, che dopo l'aggiunta di NaBH₄ subisce un red shift a 400 nm, associato ad un cambiamento di colore della soluzione. La colorazione leggermente giallina risulta notevolmente amplificata fino ad un giallo intenso, corrispondente alla formazione dello ione nitrofenolato.

La cinetica della reazione viene acquisita monitorando il cambiamento di assorbanza del 4-nitrofenolo a 400 nm, infatti l'intensità del picco decresce nel tempo, mentre appare un nuovo picco a 300 nm, relativo all'assorbimento del prodotto di reazione, il 4-amminofenolo (figura 6.22).

Questa tipologia di reazioni molto spesso mostra la presenza di un tempo che precede l'avvio della reazione, che viene chiamato tempo di induzione. Esso può essere causato da più fattori, che interagiscono tra loro e che ne influenzano la durata, come la presenza di ossigeno nell'ambiente di reazione, la presenza di uno strato ossidato sulla superficie del catalizzatore e la velocità di diffusione dei reagenti verso la superficie. Nello studio delle velocità di reazione per evitare la presenza del tempo di induzione si utilizza un'ambiente di reazione inerte, gorgogliando azoto per un tempo prestabilito all'interno della soluzione in modo da rimuovere l'ossigeno disciolto nell'ambiente di reazione.

Le prove catalitiche come spiegato nel capitolo 5 vengono effettuate con due metodologie, il metodo standard, che prevede acquisizioni successive dello spettro nell'intervallo di lunghezze d'onda in cui assorbe la miscela di reazione (500-200 nm) (Figura 6.22).

Il metodo alternativo, chiamato Time Drive (TD), prevede l'acquisizione ad una specifica lunghezza d'onda, nel nostro caso a 400 nm, corrispondente al picco di assorbimento del reagente analizzato, ad intervalli di tempo fissi.

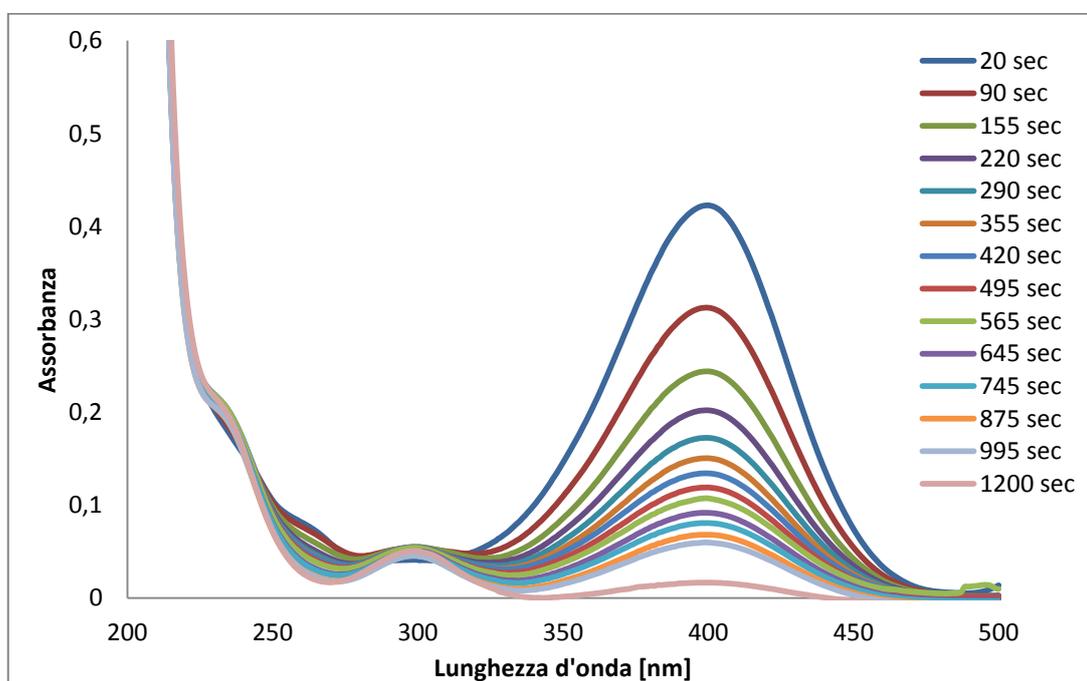


Figura 6.22 Spettro UV-Vis della reazione di riduzione del nitrofenolo con Pd come catalizzatore.

Le curve di assorbanza in funzione della lunghezza d'onda sono registrate a tempi di reazione crescenti.

Per valutare quantitativamente la conversione finale del nitrofenolo ad amminofenolo è stata preparata la retta di calibrazione relativa al reagente 4-nitrofenolo.

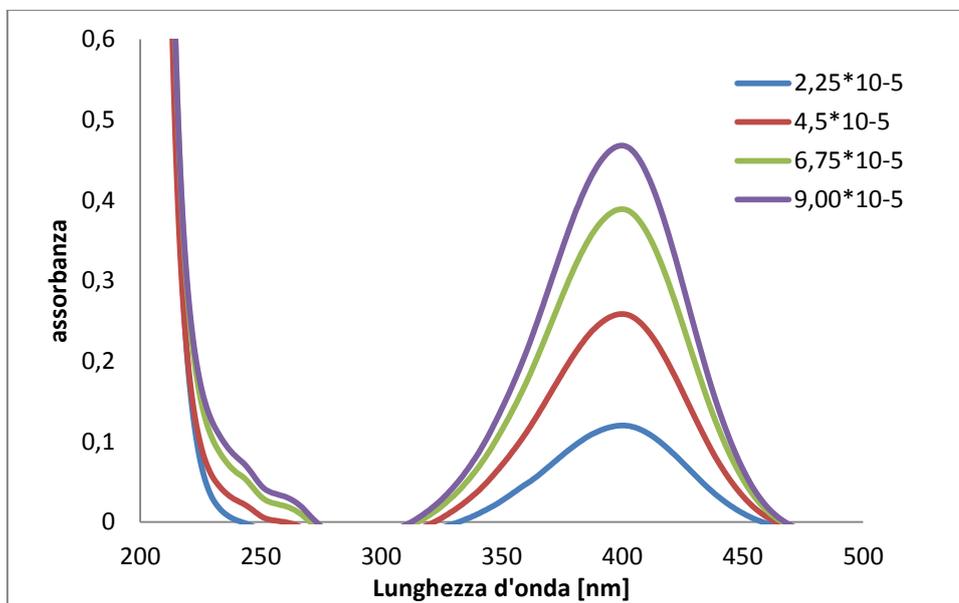


Figura 6.23 Spettri UV-Vis per la calibrazione del 4-nitrofenolo

Nelle condizioni di reazione utilizzate la concentrazione iniziale di 4-nitrofenolo, e di conseguenza di 4-amminofenolo, ottenibile se la conversione del reagente pari al 100%, è $9,00 \cdot 10^{-5}$ M. Come si può osservare dalla figura 6.24 si riscontra una buona linearità.

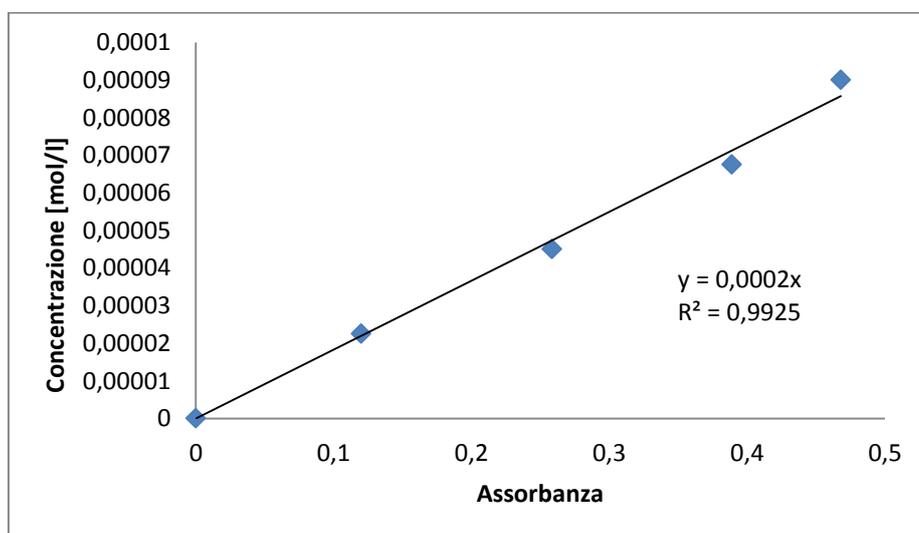


Figura 6.24 Retta di calibrazione del 4-nitrofenolo

Le prove catalitiche da noi condotte prevedono la pre-miscelazione dei reagenti in un becker, posto sotto agitazione magnetica, da cui viene prelevata l'aliquota destinata all'analisi spettrofotometrica. L'ordine di addizione dei reagenti è il seguente: 4-nitrofenolo, catalizzatore e per ultimo NaBH_4 . Considerato il tempo minimo di manipolazione per condurre queste operazioni è impossibile in questo modo effettuare lo spettro UV-Vis al tempo "0", pertanto questo dato è stato ottenuto a parte, introducendo 4-nitrofenolo NaBH_4 e semplice acqua distillata al posto del catalizzatore.

6.6.1 Sospensioni bimetalliche palladio rame

Le prove di riduzione catalitica sono state effettuate con il metodo TD, vista l'elevata attività catalitica delle nanoparticelle di palladio, misurando l'assorbanza a 400 nm (picco di assorbimento del reagente 4-NP) in funzione del tempo. La concentrazione del catalizzatore è di $1,1 \times 10^{-6}$ M. La temperatura di reazione è di 24°C .

A titolo di esempio si riporta uno spettro TD del palladio (figura 6.25).

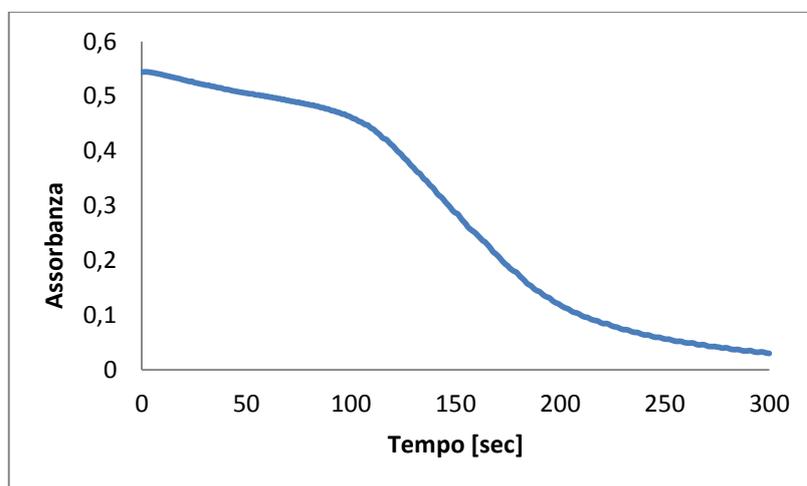


Figura 6.25 Andamento dell'assorbanza a 400 nm in funzione del tempo, registrato con metodo TD, durante la riduzione del 4-NP con Pd come catalizzatore

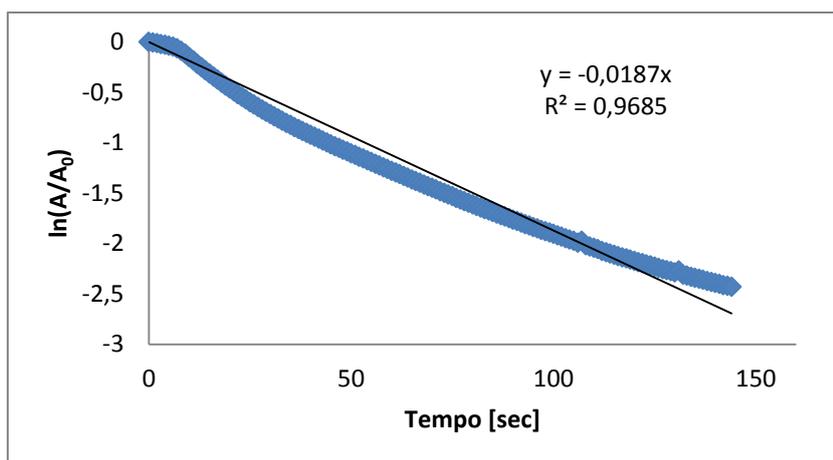


Figura 6.26 Grafico del rapporto $\ln(A/A_0)$ in funzione del tempo di reazione per la reazione di riduzione del 4-NP con Pd come catalizzatore

La costante cinetica è stata calcolata dalla pendenza della curva di figura 6.26, non considerando il primo tratto relativo alla presenza del tempo di induzione.

In tabella 6.20 vengono riassunti i risultati ottenuti per le sospensioni monometallica di Pd e Cu e bimetalliche Pd-Cu nei diversi rapporti molari.

Catalizzatore	Tempo induzione [s]	K $\times 10^{-2}$ [s ⁻¹]	Conversione
Pd	22	1,95	99
Pd₁Cu_{0,5}	66	1,14	99
Pd₁Cu₁	26	0,80	99
Pd₁Cu₂	32	0,26	95
Pd₁Cu₃	70	0,19	95
Pd₁Cu₆	148	0,07	94
Cu	0	0,04	96

Tabella 6.20 Valori delle costanti cinetiche, della conversione e del tempo di induzione dei catalizzatori testati

Si può chiaramente osservare, in tabella 6.20, che la nanosospensione monometallica di Pd porta ai risultati migliori, in quanto con essa si ottiene il valore maggiore di K e il più basso tempo di induzione. In figura 6.27 vengono confrontati gli andamenti della cinetica di reazione per la riduzione del nitrofenolo con le sospensioni bimetalliche Pd/Cu come catalizzatori.

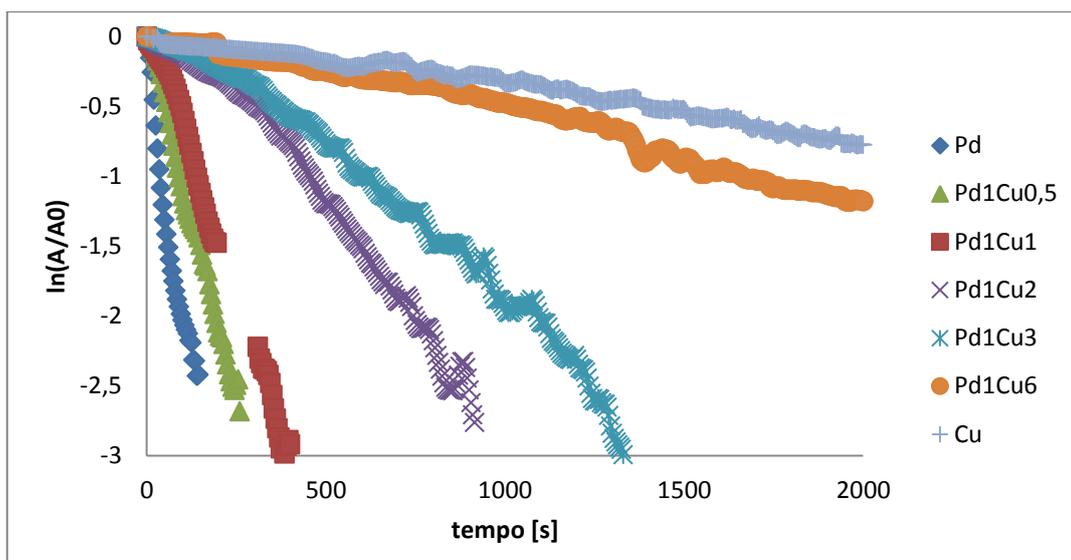


Figura 6.27 Grafico del rapporto $\ln(A/A_0)$ in funzione del tempo di reazione, per le nanosospensioni bimetalliche Pd/Cu

Inoltre come si osserva in figura 6.28, si ha una progressiva diminuzione del valore della costante cinetica, in funzione dell'aumento della quantità di rame presente, che corrisponde ad una diminuzione delle prestazioni catalitiche.

Diversamente da quanto riscontrato nei sistemi misti Au/Cu^[3], nei sistemi bimetallici Pd/Cu l'aggiunta di una seconda fase per co-sintesi non porta ad un miglioramento delle prestazioni catalitiche. La presenza di rame ostacola l'attività catalitica del palladio.

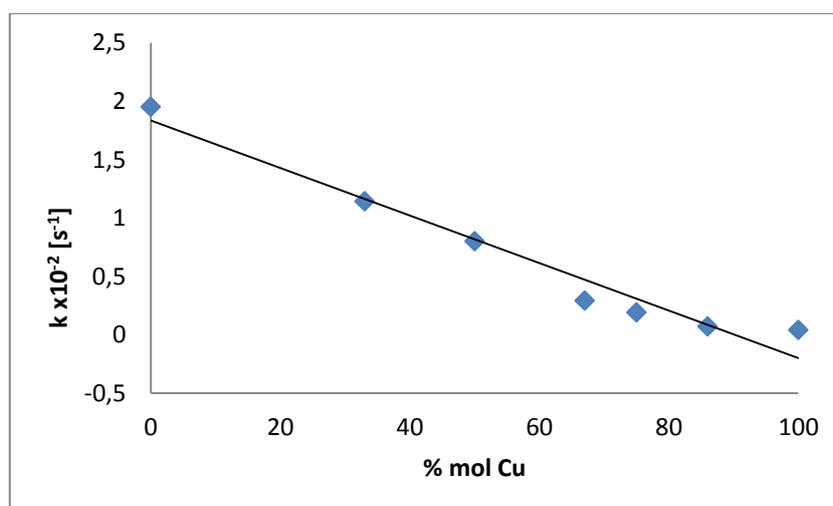


Figura 6.28 Effetto della percentuale di Cu presente nella composizione dei catalizzatori Pd/Cu sulla costante cinetica.

6.6.2 Sospensioni bimetalliche palladio oro

Anche per questa tipologia di sospensioni è stata valutata l'attività catalitica utilizzando come reazione modello la riduzione del 4-nitrofenolo. Come per le altre sospensioni si è preferito utilizzare il metodo TD per poter avere un maggior numero di dati con i quali calcolare la costante cinetica, a causa dell'alta attività catalitica delle nanoparticelle bimetalliche Pd/Au. La concentrazione di catalizzatore è stata ottimizzata, come per le prove precedenti, a $1,1 \times 10^{-6}$ M, per riuscire a monitorare la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo. Le reazioni sono state eseguite a temperatura ambiente controllata a 24°C.

In figura 6.29, si riporta, come esempio, uno spettro registrato con metodo TD della riduzione del 4-nitrofenolo con Pd₁Au₁ come catalizzatore.

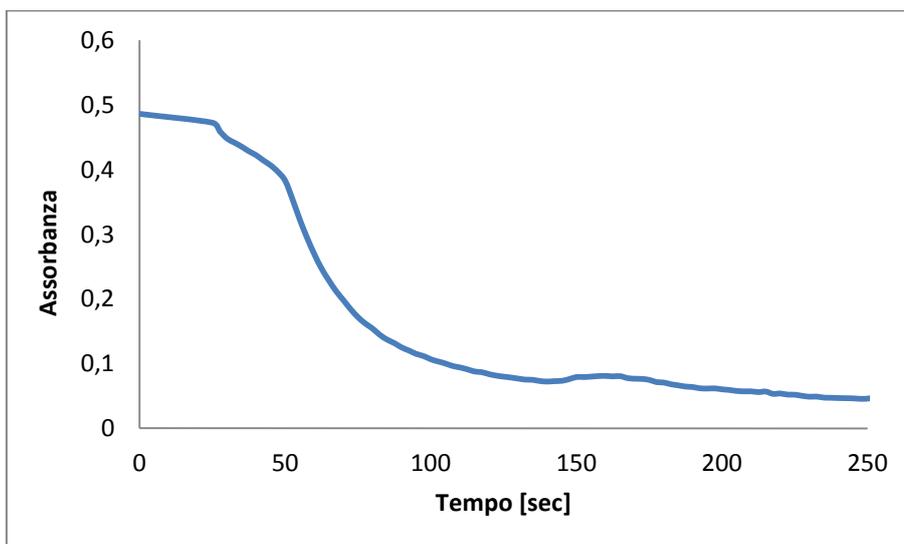


Figura 6.29 Andamento dell'assorbanza a 400 nm in funzione del tempo registrato, con metodo TD, durante la riduzione del 4-NP con Pd₁Au₁ come catalizzatore.

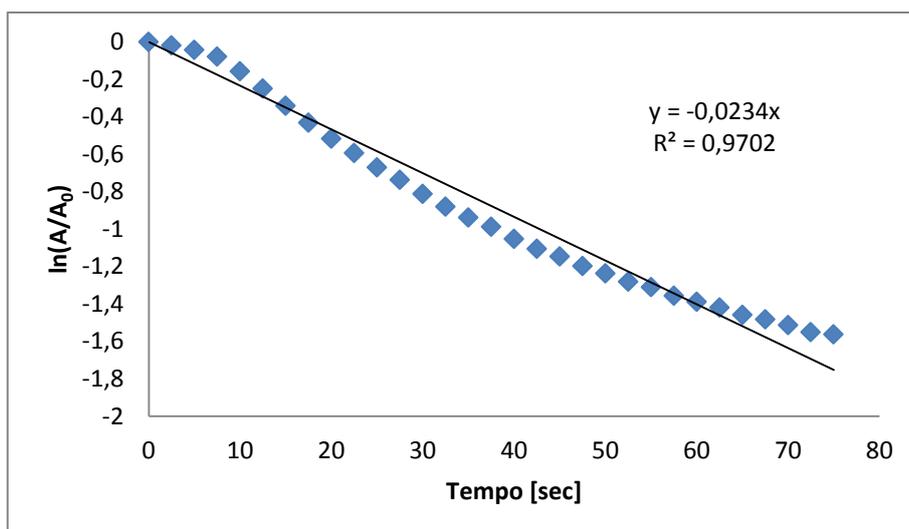


Figura 6.30 Grafico del rapporto $\ln(A/A_0)$ in funzione del tempo di reazione per la riduzione del 4-NP con Pd₁Au₁ come catalizzatore

La costante cinetica è stata calcolata dalla pendenza della curva di figura 6.30, non considerando il primo intervallo relativo alla presenza del tempo di induzione.

In tabella 6.21 vengono riassunti i risultati ottenuti per le sospensioni monometallica di Pd e Au e bimetalliche Pd-Au nei diversi rapporti molari.

Catalizzatore	Tempo induzione [s]	K [$\times 10^{-2}$][s ⁻¹]	Conversione
Pd	22	1,95	99
Pd₁Au_{0,5}	42	2,18	98
Pd₁Au₁	49	2,39	99
Pd₁Au₂	0	1,35	99
Pd₁Au₃	204	0,47	98
Pd₁Au₆	350	0,43	100
Au	206	0,28	100

Tabella 6.21 Valori delle costanti cinetiche, della conversione e del tempo di induzione dei catalizzatori Pd/Au

Dai risultati catalitici (tabella 6.21) si osserva che diversamente dai campioni bimetallici palladio rame si ha un incremento del valore di k rispetto al palladio monometallico. In particolare esso cresce fino al campione Pd₁Au₁, per poi diminuire aumentando la concentrazione di oro nella lega.

Si osserva inoltre, ad eccezione di Pd₁Au₂, la presenza di tempi di induzione elevati, quindi si è fatto gorgogliare azoto nella miscela di reazione, prima di aggiungere NaBH₄. In particolare per i campioni con tempo di induzione minore di 100 si è fatto gorgogliare azoto per 1 minuto, mentre per gli altri si è aumentato il tempo di gorgogliamento fino a 5 minuti. Dopo aver gorgogliato azoto si è atteso un tempo pari al gorgogliamento per riportare il campione alle condizioni standard, poi si è aggiunto il riducente e si è proceduto alle analisi spettroscopiche come fatto in precedenza. In tabella 6.22 si riportano i risultati ottenuti per ogni campione di catalizzatore.

Catalizzatore	Tempo induzione [s]	k x10⁻² [s⁻¹]
Pd	0	1,78
Pd₁Au_{0,5}	47	2,10
Pd₁Au₁	0	2,29
Pd₁Au₂	0	1,35
Pd₁Au₃	41	0,59
Pd₁Au₆	76	0,35
Au	23	0,18

Tabella 6.22 Valori delle costanti cinetiche e del tempo di induzione dei catalizzatori Pd/Au relativi alla riduzione del 4-nitrofenolo con pretrattamento con N₂.

Dai dati ottenuti si osserva la scomparsa o la diminuzione del tempo di induzione grazie al pretrattamento con azoto.

Mettendo in relazione il valore della costante cinetica con la quantità di oro presente nella composizione dei catalizzatori Pd/Au, si osserva (Figura 6.31) un andamento molto interessante, si ha un incremento dell'attività catalitica, fino ad un contenuto di oro pari al 50%.

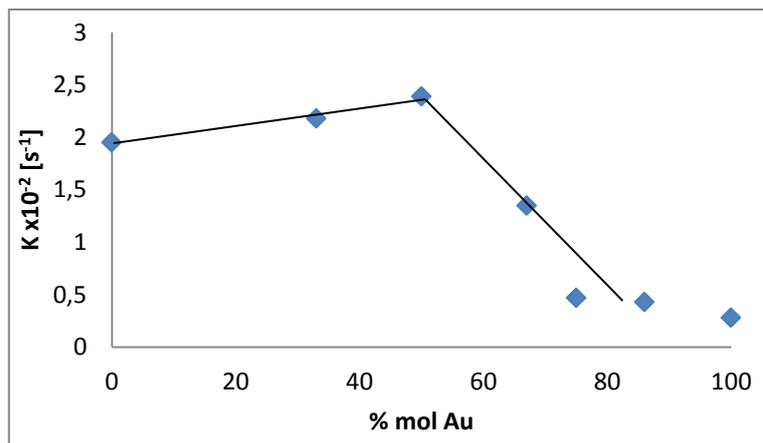


Figura 6.31 Effetto della percentuale di Au presente nella composizione dei catalizzatori Pd/Au sulla costante cinetica.

Ciò dimostra che l'aggiunta di oro, fino al 50% mol, come seconda fase per la co-sintesi di sistemi Pd/Au, porta ad un miglioramento delle prestazioni catalitiche rispetto al campione monometallico di palladio. Questo aumento di efficienza catalitica è dovuta, molto probabilmente, all'interazione sinergica che si può stabilire tra i due metalli: Pd e Au. Tale effetto è stato osservato anche per i sistemi bimetallici Au/Cu^[3].

In figura 6.32 vengono riportati gli andamenti di $\ln(A/A_0)$ in funzione del tempo per ogni campione.

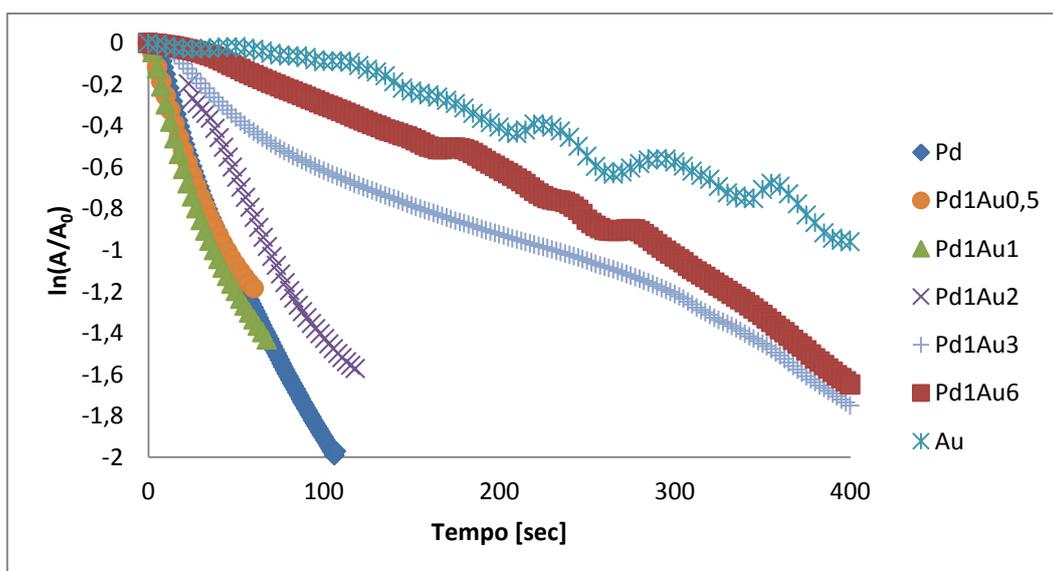


Figura 6.32 Grafico del rapporto $\ln(A/A_0)$ in funzione del tempo di reazione, per le nanosospensioni bimetalliche Pd/Au.

Per quanto riguarda il campione Pd₁Au_{0,5}, essendo stato sintetizzato due volte i test di attività catalitica sono stati eseguiti su entrambi i campioni sintetizzati.

In tabella 6.23 vengono riportati i valori della costante k per i due campioni.

Campione	k x10 ⁻² [s ⁻¹]
Pd ₁ Au _{0,5} sintesi 1	2,18
Pd ₁ Au _{0,5} sintesi 2	2,12

Tabella 6.23 Valori delle costanti cinetiche per le due sintesi dei campioni a composizione 1:0,5

Le costanti di velocità hanno valori comparabili, quindi anche le nanoparticelle presenti nella sospensione devono avere forma, dimensioni e composizione simili. Come già detto nel paragrafo 6.5.1 si è ipotizzato che si venga a formare un sistema core shell con composizione dello strato più esterno molto variabile.

6.7 Prove preliminari di preparazione di sistemi Pd/Au supportati

In via preliminare è stata valutata la possibilità di supportare le nanoparticelle di Pd/Au su carbone ad elevata area superficiale. Nello specifico è stato utilizzato carbone Norit SX Ultra (area superficiale 1200 cm²/g).

Il nostro interesse allo studio di sistemi Pd/Au supportati su carbone è basato sullo studio della letteratura dove vengono riportate rilevanti proprietà elettrochimiche. Infatti, negli ultimi anni nanoparticelle Pd/Au supportate su carbone sono state studiate come elettrocatalizzatori per applicazioni nel campo delle celle a combustibile^[12,13].

Ad esempio, Suo e collaboratori^[12] riportano un semplice metodo di sintesi di sistemi Pd/Au-C per co-riduzione, utilizzando etilenglicole come agente riducente e come stabilizzante citrato di sodio. Tradizionalmente la formazione di leghe Pd/Au attraverso co-riduzione non è facile a causa della grande differenza di potenziale redox dei due metalli, infatti gli ioni di oro si riducono molto più facilmente. Per superare questo problema gli autori puntano sul controllo della composizione dell'ambiente di reazione mantenendo i precursori come reagenti limitanti rispetto al riducente e andando così a favorire la formazione della lega bimetallica.

Nel nostro studio l'attenzione è stata focalizzata sulla sintesi della nanosospensione Pd/Au=1:1 direttamente sul supporto, con lo scopo di ottenere la formazione della lega all'interno dei pori del carbone. Nello specifico è stato scelto il campione con rapporto Pd/Au 1:1, in quanto è risultato il campione con l'attività catalitica più elevata nella reazione di idrogenazione del nitrofenolo.

La sintesi delle nanoparticelle supportate su carbone è stata condotta nelle medesime condizioni utilizzate per la sintesi del sol Pd₁Au₁, (Tabella 6.13), con la sola differenza che è stato aggiunto, nel mix di reazione, il quantitativo di carbone necessario per avere una quantità finale di metallo totale sul supporto pari al 30% w/w ^[13].

Rispetto alla sintesi dei sols, in questo caso, è stata inoltre variata la modalità di aggiunta dei reagenti. Come primo step sono stati miscelati i due precursori con PVP e carbone e lasciati sotto agitazione, per permettere l'adsorbimento dei cationi metallici all'interno della porosità del carbone, in modo che la reazione di riduzione, che porta alla formazione delle nanoparticelle, avvenisse già all'interno dei pori.

In via preliminare è stata effettuata una sintesi lasciando in agitazione carbone e precursori per 15 minuti, seguito dalla sintesi via microonde, in modo da osservare il procedere della reazione.

Di seguito viene descritta la metodologia di sintesi in dettaglio.

Procedura sperimentale per la sintesi della sospensione bimetallica Pd₁Au₁ supportata su carbone

1. Dissoluzione del sale precursore di palladio (0,044 g di PdCl₂) in 10 mL di H₂O a caldo, aggiungendo 2-3 gocce di HCl concentrato.
2. Diluizione della soluzione di oro (0,164 g di HAuCl₄ 30% wt H₂O) in 10 mL di H₂O.
3. Le due soluzioni dei precursori vengono miscelate tra loro.
4. Dissoluzione di 0,159 g di NaOH in 10 mL di H₂O.
5. Dissoluzione in 60 ml di H₂O (in pallone sotto agitazione magnetica) di 0,156 g di PVP.
6. Dissoluzione di 0,180 g di glucosio in 10 ml di H₂O.
7. Aggiunta dei precursori e di 0,252 g di carbone all'interno del pallone contenente PVP. Il sistema viene mantenuto sotto agitazione magnetica per 60 minuti.

8. Riscaldamento della soluzione contenente precursori, PVP e carbone fino alla temperatura di reazione impostata, pari a 90°C (in microonde rampa di 3 minuti).
9. Aggiunta al sistema di reazione in temperatura della soluzione di NaOH e di glucosio.
10. Mantenimento della temperatura per il tempo di reazione desiderato (2,5 minuti).
11. Raffreddamento a temperatura ambiente.
12. Separazione della polvere dal solvente di sintesi tramite filtrazione con imbuto buchner (dotato di filtri di carta).
13. Essiccazione in stufa a 100°C della polvere.
14. Recupero della polvere, seguito da una serie di lavaggi con etanolo (2 volte) per favorire l'eliminazione dei residui di sintesi.

Prima di procedere con successive prove è stato effettuato un breve studio sul tempo necessario ai precursori per diffondere all'interno del carbone. Per identificare questo tempo è stata eseguita un'analisi XRF su aliquote prelevate ogni 15 minuti dal mix di sintesi, contenente i precursori, nelle medesime quantità utilizzate nella sintesi, e il carbone, precedentemente filtrate per separare il solido. L'analisi XRF permette di determinare la quantità residua di precursori metallici, quindi di valutare il tempo necessario a essi per adsorbirsi sul carbone. Inizialmente è stata prelevata un'aliquota, prima di introdurre il carbone, con lo scopo di ottenere il dato a tempo = 0.

Tempo [min]	Pd ppm	Au ppm
0	213	493
15	73	56
30	69	34
45	47	27
60	36	21
75	53	16

Tabella 6.24 Concentrazione dei precursori Pd e Au presenti nel mix di sintesi a tempi crescenti per l'assorbimento sul carbone.

Dai risultati ottenuti tramite analisi XRF (tabella 6.24) si osserva che il precursore di oro necessita di un tempo inferiore, rispetto al palladio, per essere assorbito sul carbone. Si nota inoltre un aumento di concentrazione in corrispondenza di $t = 75$ minuti del precursore di Pd, dovuto presumibilmente a fenomeni di scambio tra liquido e solido. Sulla base di questi dati, si è quindi identificato, come valore ottimale, un tempo pari a 60 minuti, con il quale si ottiene il maggior adsorbimento dei precursori.

Considerando che il carbone ha una forte tendenza ad assorbire le microonde, con conseguente modifica delle condizioni di scambio del calore nel sistema, è stato deciso di effettuare prove a temperature differenti.

In (tabella 6.24), vengono riassunte le condizioni di sintesi utilizzate nelle tre prove effettuate.

Campione	Tempo agitazione [min]	Temperatura reazione [°C]
C1	15	90
C2	60	90
C3	60	70

Tabella 6.25 Condizioni utilizzate per la sintesi di nanoparticelle Pd₁Au₁/C

Dopo avere recuperato il carbone, all'interno del quale ci si aspetta che sia avvenuta la formazione delle nanoparticelle Pd/Au, sono state eseguite le analisi XRD.

L'analisi XRD del campione Pd/Au su C è stata fatta sulle polveri essiccate, in figura 6.34 si può vedere quanto ottenuto.

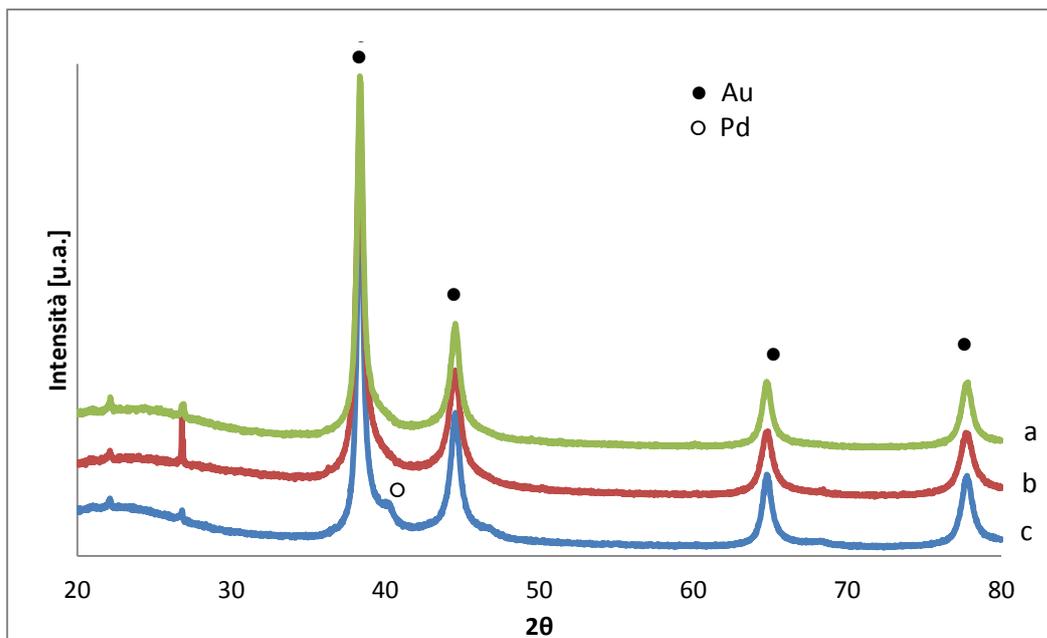


Figura 6.34 Diffrattogrammi XRD dei campioni Pd₁Au₁/C; (a) C1; (b) C3; (c) C2.

Dai diffrattogrammi XRD (figura 6.34) si osserva un segnale molto intenso in corrispondenza dei riflessi principali relativi all'oro metallico, mentre il picco del Pd, ad intensità molto bassa si osserva solo nel campione C2. Si osserva inoltre la mancata formazione di un sistema misto Pd/Au, in quanto non si osserva lo spostamento dei 2θ dei picchi principali rispetto caratteristico delle leghe. In tabella 6.26 sono riportati i valori di 2θ dei riflessi principali ottenuti sui campioni preparati con le relative dimensioni dei grani primari ottenute mediante l'equazione di Scherrer.

Campione	T reazione	2θ	Dimensioni [nm]
C1	90	38,13	16,8
C2	90	38,20	20,0
C3	70	38,15	17,5
Au	90	38,27	5,0
Pd	90	39,77	3,2

Tabella 6.26 Effetto del metodo di preparazione sulle caratteristiche XRD dei campioni preparati.

Durante la filtrazione dei campioni si è osservata una colorazione scura tendente al nero delle acque di filtrazione (surnatante), indice della presenza di nanoparticelle in sospensione. I campioni di surnatante sono stati quindi concentrati tramite filtri Millipore con membrana di cellulosa da 50 KDa per essere poi analizzati mediante diffrazione a raggi X.

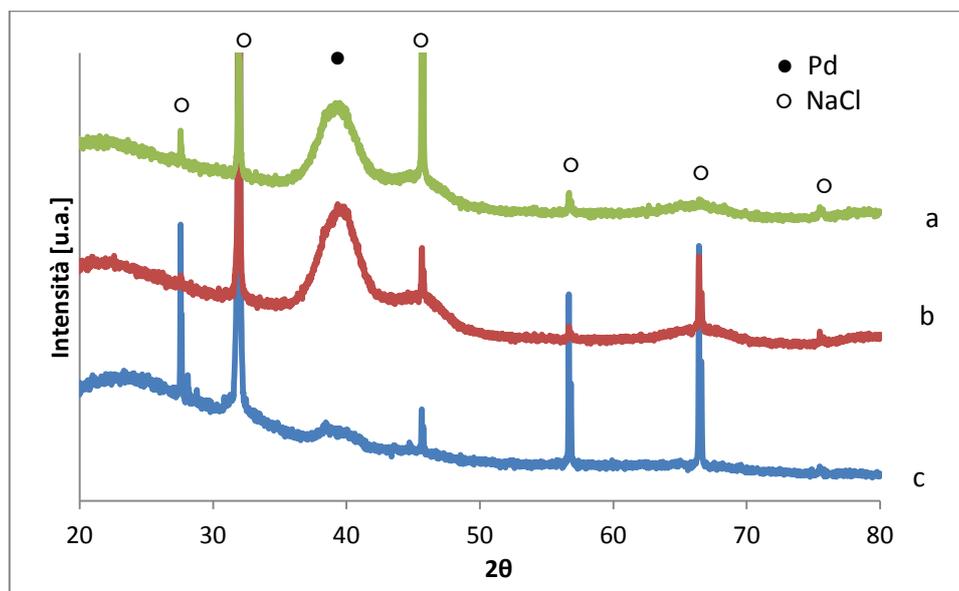


Figura 6.35 Diffratogrammi XRD dei campioni di surnatante; (a) C3; (b) C2; (c) C1.

Dagli spettri XRD (figura 6.35) si osserva, in tutti i tre campioni filtrati, la presenza di nanoparticelle di Pd rimaste in soluzione.

Nella tabella seguente vengono riportati i valori di 2θ dei riflessi principali ottenuti nell'analisi XRD riportata in figura 6.33 e le relative dimensioni (diametro) calcolate mediante l'equazione di Scherrer.

Campione	2θ	Dimensioni [nm]
C1_surnatante	39,2	n.d.
C2_surnatante	39,4	2,5
C3_surnatante	39,2	2,5
Au	38,27	5,0
Pd	39,77	3,2

Tabella 6.25 Caratteristiche XRD dei campioni di surnatante essiccato.

Dai risultati inerenti queste prove preliminari, è possibile concludere che la sintesi di sistemi Pd/Au direttamente sul supporto di carbone non porta alla formazione di un sistema misto Pd/Au. Dalle analisi XRD, inoltre, è stata verificata la maggiore facilità dell'oro di nucleare ed accrescere sul carbone. Ciò è ulteriormente confermato dalla presenza di nanoparticelle di Pd all'interno delle acque di filtrazione.

Infine è stato effettuato un rapido studio su un metodo fisico di supportazione. La procedura quindi consiste nel sintetizzare il sol nanoparticellare Pd₁Au₁ tramite microonde, e successivamente aggiungere il carbone, nelle stesse proporzioni dei casi precedenti. La miscela è stata lasciata in agitazione per 20 ore, per permettere alle nanoparticelle già formate di entrare nei pori del carbone. Successivamente il solvente, acqua, è stato evaporato tramite rotavapor.

La polvere ottenuta è stata essiccata in stufa a T = 100°C e analizzata tramite analisi XRD. Il diffrattogramma e i risultati inerenti l'analisi XRD vengono riportati in figura 6.36 e in tabella 6.27.

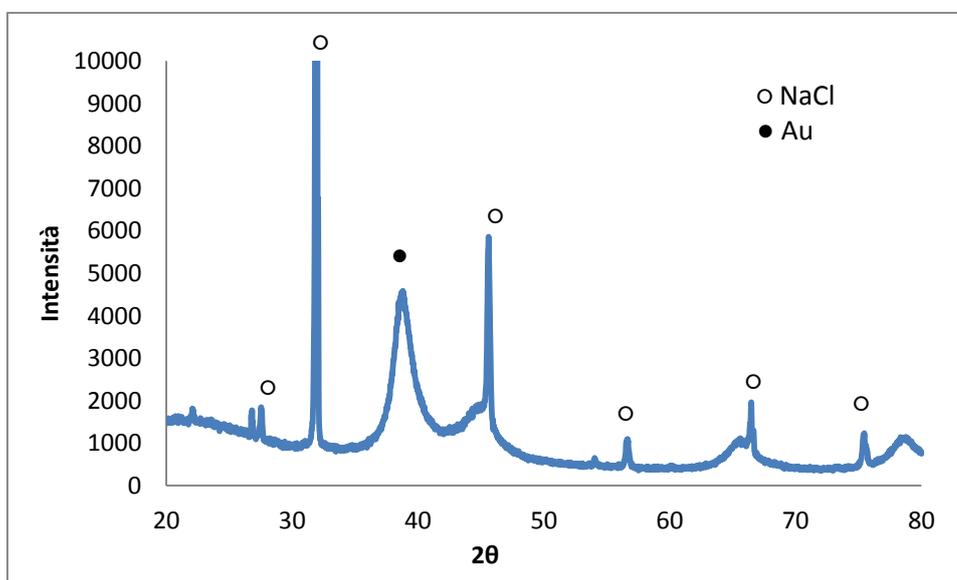


Figura 6.36 Diffrattogramma XRD del campione PdAu/C ottenuto mediante impregnazione.

Campione	2θ	Dimensioni [nm]
Impregnato	38,62	5,3
Au	38,27	5,0
Pd	39,77	3,2

Tabella 6.27 Valori di 2θ del riflesso principale del campione PdAu/C ottenuto per impregnazione confrontato con i valori 2θ di riferimento di Au e Pd e dimensioni nanoparticelle.

I dati riguardanti l'analisi XRD mettono in evidenza la presenza di un sistema misto Pd/Au con un valore di 2θ comparabile al valore ottenuto precedentemente per il campione Pd₁Au₁ ($2\theta = 38,70$).

È possibile concludere che il metodo fisico di impregnazione è risultato il migliore in quanto assicura la formazione di un sistema misto Pd/Au. Inoltre è possibile ipotizzare che le nanoparticelle entrino, con molta probabilità, nei pori del carbone.

Bibliografia Capitolo 6

- [1] S. Panigrahi, S. Kundu, S. K. Ghosh, S. Nath, S.Praharaj, S. Basu, T. Pal; *Polyhedron* **2006**, 25, 1263-1269.
- [2] M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti; PCT/EP2010/052534 (March **2010**)
- [3] L. P. Fabbrini “Sintesi di catalizzatori Pd/Cu e studio della loro reattività per l'idrodeclorurazione di molecole clorofluorate” Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale AA. **2010-2011**, Università degli studi di Bologna
- [4] J. Liu, G. Qin, P. Raveendran and Y. Ikushima; *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2131.
- [5] S. Ortelli “Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche” Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale AA. **2009-2010**, Università degli studi di Bologna.
- [6] A. Lolli “Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale” Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale AA. **2010-2011**, Università degli studi di Bologna.
- [7] S. Albonetti, M. Blosi, F. Gatti, A. Migliori, L. Ortolani, V. Morandi, G. Baldi, A. Barzanti, M. Dondi; *Studies in Surf. Science and Catalysis*, **2010**, 175, 621-624
- [8] M. Blosi, S. Albonetti, F. Gatti, G. Baldi, M. Dondi; *Dyes and Pigments*, **2012**, 94, 355-362
- [9] Y.Xiong, I. Washio, J.Chen, H. Cai, Z.-Y. Li and Y. Xia; *Langmuir* **2006**, 22, 8563.
- [10] C. E. Hoppe, M. Lazzari, I. Pardinias-Blanco and M.A. Lopez-Quintela; *Langmuir*, **2006**, 22, 7027.
- [11] Y. Kou, X. Mu, D. G. Evans; *Cat. Lett.* **2004**, 97, 151.
- [12] Y. Suo, I-M. Hsing; *Electr. Acta*, **2011**, 56, 2174
- [13] J.B. Xu, T.S. Zhao, S.Y. Shen, Y.S. Li; *Int. J. of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 6490

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono state sintetizzate nanosospensioni di Pd e nanosospensioni bimetalliche Pd/Cu e Pd/Au, per applicazioni catalitiche, utilizzando per tutti i materiali lo stesso processo di sintesi in fase acquosa, caratterizzato da basso impatto ambientale ed estrema versatilità.

La sintesi sviluppata, che prevede il riscaldamento tramite sistema microonde e la riduzione dei metalli per mezzo di glucosio in ambiente basico, ha permesso di realizzare sospensioni monometalliche di Pd, e sospensioni bimetalliche Pd/Cu e Pd/Au, stabili, monodisperse e con composizione uniforme. Infatti, le condizioni di reazione precedentemente ottimizzate ed utilizzate per altri metalli, come Au e Ag^[1,2,3], hanno permesso di ottenere, anche con il Pd, nanosospensioni caratterizzate da una buona stabilità nel tempo, dimensioni nell'ordine dei 5-10 nanometri e distribuzione monomodale.

Parallelamente sono state eseguite anche le sintesi di nanosospensioni monometalliche di oro e rame essendo i metalli coinvolti nei sistemi misti studiati. La sintesi di oro ha dato i risultati attesi, in quanto per questo metallo la procedura di sintesi è stata ampiamente studiata^[4], quindi ottimizzata; per quanto riguarda il rame le analisi XRD hanno messo in evidenza l'ottenimento, nelle condizioni di sintesi ottimizzate per i sistemi misti, di ossido di Cu(I), Cu₂O, risultato atteso considerando la minore tendenza del rame a ridursi a rame metallico.

Utilizzando le condizioni di reazione ottimizzate per la sintesi di Pd sono state effettuate le sintesi delle sospensioni bimetalliche Pd/Cu e Pd/Au, mediante procedura di co-sintesi, con lo scopo di ottenere nanoparticelle bimetalliche in lega. Per quanto riguarda le nanoparticelle bimetalliche Pd/Cu le analisi XRD (Figura 1) mostrano lo spostamento del picco principale del Pd verso valori maggiori di 2θ aumentando la quantità di rame introdotta. Ciò fa ipotizzare che il secondo metallo entri all'interno della struttura del palladio portando alla formazione di una lega Pd/Cu. Nel campione a maggior contenuto di rame (rapporto Pd/Cu 1:6) si evidenzia anche la presenza di ossido di rame. Probabilmente l'elevata quantità di Cu presente non riesce ad entrare completamente nella struttura del palladio per formare la lega,

dando origine a nanoparticelle monometalliche di Cu_2O . Inoltre come atteso, all'aumentare della quantità di rame corrisponde un aumento del diametro idrodinamico medio (misure DLS) come già osservato per i sistemi misti Au/Cu.

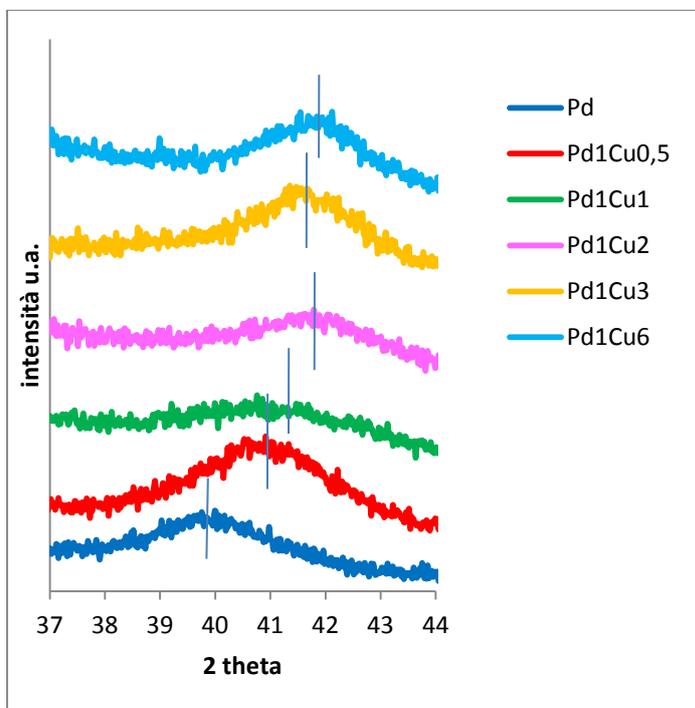


Figura 1. Effetto del rapporto Pd/Cu sulle fasi formate. Diffratteogrammi XRD dei campioni depositati su vetrino.

La caratterizzazione di nanosospensioni bimetalliche Pd/Au, ha permesso di confermare che le condizioni di sintesi utilizzate sono ottimali anche per questa tipologia di sistema misto, infatti si ottengono nanosospensioni dotate di buona stabilità e dimensione nanometrica (diametro 3-5 nm) ed omogenea per tutte le composizioni.

Dalle analisi XRD è stato osservato (Figura 2) lo spostamento del riflesso principale del Pd verso valori di 2θ minori all'aumentare della quantità di oro introdotta, ad indicare l'inserimento del secondo metallo nella struttura cristallina del palladio. Unica eccezione all'andamento osservato è il campione con rapporto Pd/Au 1:0,5, nel quale si osserva la presenza di ossido di palladio ed un problema di riproducibilità della struttura del campione. Per questi sistemi si è ipotizzata la

formazione di strutture particolari con morfologia core-shell, nelle quali l'oro si deposita all'esterno.

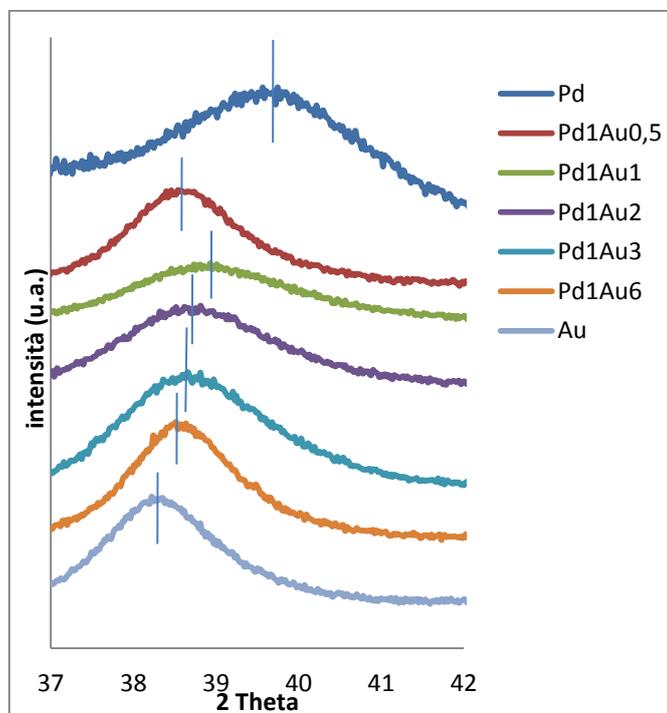


Figura 2. Effetto del rapporto Pd/Au su nanosospensioni bimetalliche PdAu. Diffrattogrammi XRD dei campioni depositati su vetrino.

Tutte le sospensioni sintetizzate sono state utilizzate come catalizzatori nella reazione modello di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo, in presenza di sodioboroidruro, seguendone il decorso mediante spettroscopia UV-Visibile (Figura 3) per testarne l'attività catalitica .

Dai risultati è emerso che il palladio mostra performance catalitiche molto elevate, superiori a quelle dei metalli testati in studi precedenti, Au e Ag.

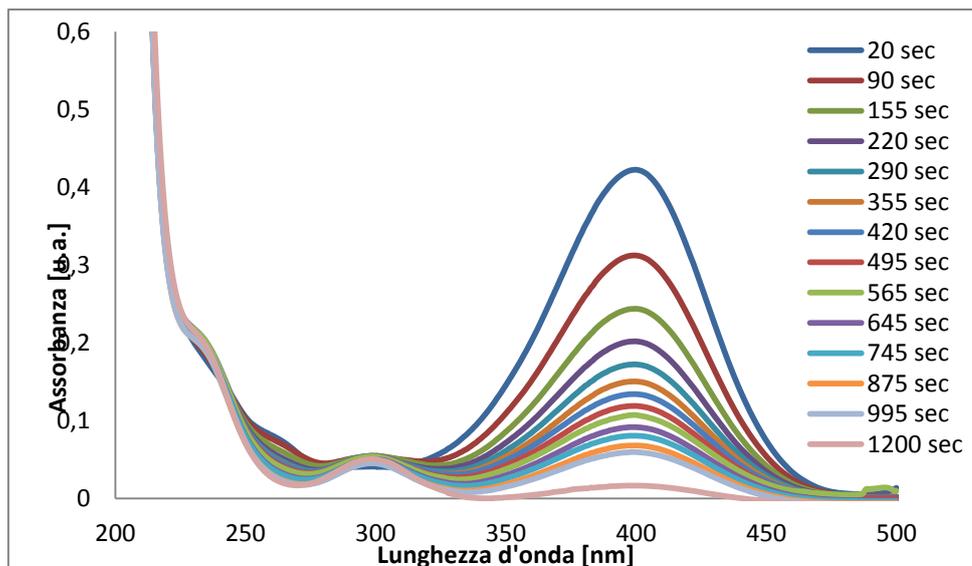


Figura 3. Studio cinetico UV-Vis della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo catalizzato da nanoparticelle di Pd

Le nanosospensioni bimetalliche Pd/Cu mostrano un peggioramento dell'attività catalitica all'aumentare del contenuto di rame (figura 4), l'introduzione di rame nella struttura del metallo modifica le proprietà elettroniche del catalizzatore diminuendo l'attività del palladio monometallico.

Al contrario i sols bimetallici contenenti oro mostrano un'attività maggiore del solo palladio fino ad un rapporto Pd/Au di 1:1; questo indica che tra palladio e oro si crea un effetto sinergico che contribuisce ad aumentarne le proprietà catalitiche. Aggiungendo Au oltre il 50% molare si ha una diminuzione di prestazioni (figura 5).

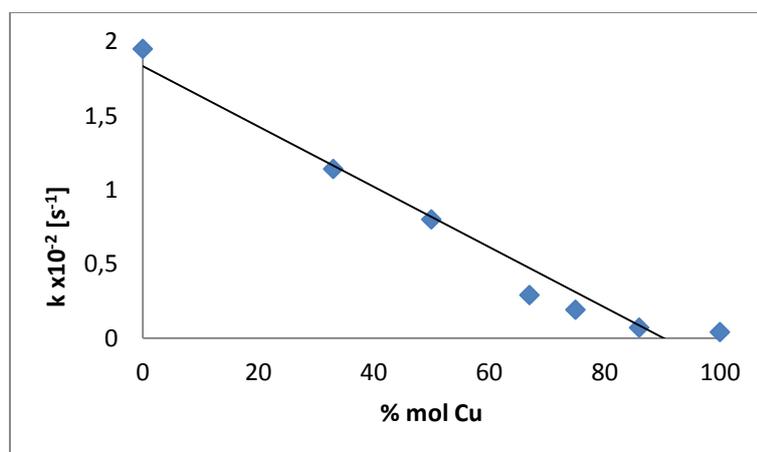


Figura 4. Effetto del contenuto di Cu sull'attività catalitica delle nanoparticelle Pd/Cu nella reazione di riduzione del 4-nitrofenolo.

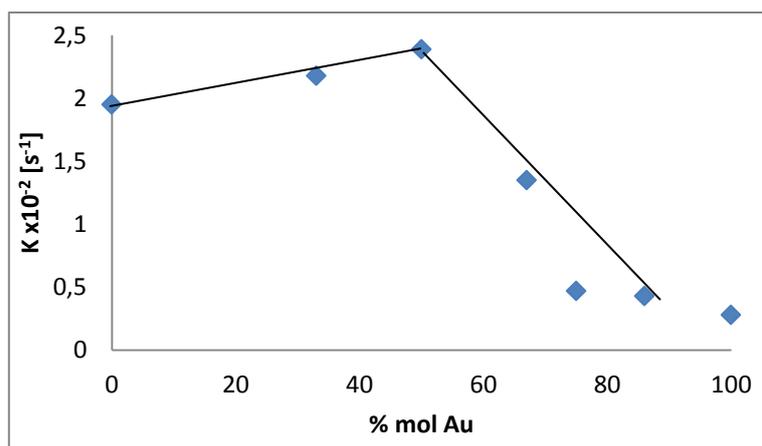


Figura 5. Effetto del contenuto di Au sull'attività catalitica delle nanoparticelle Pd/Au nella reazione di riduzione del 4-nitrofenolo.

Infine le nanoparticelle Pd/Au con la migliore attività catalitica, con rapporto 1:1, sono state supportate su carbone ad elevata area superficiale per poterle applicare come elettrocatalizzatori. I sistemi Pd/Au supportati su carbone sono stati preparati sia per sintesi diretta aggiungendo il carbone nell'ambiente di reazione, che per impregnazione delle nanoparticelle Pd/Au preformate sul supporto. Le analisi XRD mostrano che le caratteristiche migliori si hanno per il sistema impregnato, in quanto si mantiene la struttura di lega e le dimensioni delle nanoaprticelle sono di circa 7 nanometri.

-
- [¹] S.Ortelli "Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche" tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale AA. **2009-2010**, Università degli Studi di Bologna
- [²] M. Blosi, S. Albonetti, F. Gatti, G. Baldi, M. Dondi; *Dyes and Pigments*, **2012**, 94, 355-362
- [³] S. Albonetti, M. Blosi, F. Gatti, A. Migliori, L. Ortolani, V. Morandi, G. Baldi, A. Barzanti, M. Dondi; *Studies in Surf. Science and Catalysis*, **2010**, 175, 621-624
- [⁴] S. Panigrahi, S. Kundu, S. K. Ghosh, S. Nath, S.Praharaj, S. Basu, T. Pal; *Polyhedron*, **2006**, 25, 1263-1269.