

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Preparazione di catalizzatori strutturati per
la reazione di ossidazione parziale del
metano**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Lorenzo Boriosi

RELATORE

Dott.ssa Erika Scavetta

CORRELATORI

Dott. Marco Monti

Dott.ssa Patricia Benito Martin

Prof. Giuseppe Fornasari

Sessione II

Anno Accademico 2012-2013

Sommaro

CAPITOLO 1 INTRODUZIONE	5
1.1 H₂ E SYNGAS	5
1.2 STOCCAGGIO DI H₂.....	6
1.3 PRODUZIONE DI SYNGAS DA FONTI RINNOVABILI	6
1.4 PROCESSI PER IL SYNGAS DA FONTI NON RINNOVABILI	8
1.4.1 Steam Reforming - SR	8
1.4.2 Ossidazione Parziale – POX.....	9
1.4.3 Autothermal Reforming - ATR	10
1.4.4 Dry Reforming - DR.....	11
1.4.5 Ossidazione Parziale Catalitica - CPO	12
1.5 CATALIZZATORI STRUTTURATI	15
1.5.1 Supporti strutturati metallici.....	18
1.6 PREPARAZIONE DI UN CATALIZZATORE STRUTTURATO	19
1.7 CATALIZZATORI PER LA CPO	22
1.8 IDROTALCITI.....	26
1.8.1 Metodi di sintesi di composti di tipo idrotalcite.....	29
1.8.2 Elettrosintesi o Elettrogenazione di basi	30
SCOPO.....	35
CAPITOLO 2 PARTE SPERIMENTALE	37
2.1 SINTESI DI CATALIZZATORI PER VIA ELETTROCHIMICA.....	37
2.1.1 Cella standard a singolo comparto	39
2.1.2 Cella in flusso.....	40
2.2 STUDIO DEL PH.....	43
2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	44
2.4 TEST CATALITICI	45
CAPITOLO 3 RISULTATI E DISCUSSIONE	49
3.1 SENSORE PER IL PH	49
3.1.1 Deposizione Co ₃ Al ₁ -PEI	51
3.1.2 Attivazione del sensore.	53
3.1.3 Prove di misure del potenziale/pH col sensore	55
3.1.4 Applicazione del sensore alla schiuma.....	57

3.2 SINTESI DEL FILM IDROTALCITICO SULLE SCHIUME.	59
3.2.1 Sintesi del film idrotalcitico con KNO_3	59
3.2.2 Sintesi del film idrotalcitico in assenza di KNO_3	65
3.3 SINTESI DEL PRECURSORE CATALITICO A BASE DI RH	70
3.3.1 Catalizzatori di riferimento	72
3.3.2 Catalizzatori sintetizzati con la cella in flusso	83
CONCLUSIONI	97
BIBLIOGRAFIA	99

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1 H₂ e Syngas

La produzione mondiale di H₂ ammonta a circa 38 Mt con un mercato di circa 60 milioni di dollari¹ e il maggiore impiego si ha nell'industria chimica, per la produzione di building blocks come metanolo ed ammoniaca, ed in processi di raffinaria. In questi ultimi è impiegato soprattutto nella reazione di idrodesolforazione catalitica delle frazioni petrolifere: generalmente costituite da gasolio, cherosene ed olio combustibile; un altro utilizzo nell'industria petrolchimica è rivolto all'idrogenazione della frazione idrocarburica più pesante come gasoli da riciclo o residui da distillazione, così da evitare la formazione di coke. Nelle produzioni industriali è utilizzato principalmente per ottenere fertilizzanti ed acciai.

L'idrogeno è considerato uno dei gas più importanti per il futuro sviluppo energetico, con l'ambizione di poter sostituire i combustibili fossili perché è considerata una risorsa inesauribile, efficiente e soprattutto non inquinante.² Il punto di forza dell'idrogeno è anche la molteplice varietà di materie prime da cui è possibile ottenerlo: si va dai combustibili fossili, come metano e carbone, per passare dall'acqua ed arrivare a risorse rinnovabili come le biomasse. Negli ultimi anni sono state studiate e sviluppate tecnologie innovative che sfruttano biomasse alternative, come batteri o alghe, per la produzione foto-fermentativa e fotolitica dell'idrogeno.³

La quantità di idrogeno prodotto utilizzando fonti rinnovabili non è molto elevata, in quanto vengono utilizzati principalmente combustibili fossili, i cui processi produttivi sono maggiormente consolidati e diffusi, ma soprattutto non risentono di oscillazioni stagionali nella loro disponibilità.⁴

In molti processi la produzione di H₂ è associata anche alla produzione di CO, con il quale costituisce il cosiddetto gas di sintesi o syngas, intermedio fondamentale per quanto riguarda la produzione dei combustibili di sintesi, synfuel. Il syngas può essere

impiegato per diversi scopi che vanno dalla produzione di energia elettrica mediante l'utilizzo di turbine a gas alla produzione di idrocarburi, di metanolo e dimetiletere.

1.2 Stoccaggio di H₂

Mentre esistono processi che consentono di utilizzare in situ l'idrogeno prodotto senza la necessità di stoccarlo o comunque senza doverlo stoccare in grandi quantità, diversa è la situazione in cui si ha l'ambizione di utilizzarlo nel mondo dei trasporti, utilizzando la sua combustione in turbine a gas, fuel cells o motori.¹ In questa ed anche in altre situazioni si ha la necessità di stoccare grandi quantità di idrogeno per la sua distribuzione e utilizzo in modo capillare nel territorio, ciò comporta un problema perché comunemente l'idrogeno in fase gassosa è immagazzinato in recipienti pressurizzati, le cui dimensioni, capacità volumetriche e pressurizzazione variano in base alla destinazione d'uso. Se l'uso finale è quello di combustibile per autovetture, l'idrogeno può essere immagazzinato utilizzando microsferi di vetro, che vengono riempite di idrogeno ad alte pressioni e temperature.⁵ Alternativamente è possibile liquefare l'idrogeno a -253°C in recipienti d'acciaio o addizionarlo a NaBH₄ o a NH₃, in ultimo si potrebbe adsorbire su carbone o altri materiali ad elevata area superficiale, così da poterlo stoccare e distribuire in modo sicuro ed efficiente per ogni tipo di applicazione successiva.⁶ L'alternativa più sicura per evitare anche elevati costi relativi alla distribuzione ed allo stoccaggio sarebbe quella di decentrare la produzione rendendola capillare, ma in contrapposizione si avrebbero elevati costi produttivi legati ad una molteplicità di impianti, ciascuno con modeste produzioni e produttività.¹

1.3 Produzione di Syngas da fonti rinnovabili

Sono stati classificati tre tipi differenti di biomasse in base alla loro origine:

- Biomasse di prima generazione (amido, canne e barbabietole da zucchero, oli vegetali o animali)
- Biomasse di seconda generazione (rifiuti agricoli derivanti da coltivazioni a rotazione, materiali lignocellulosici, rifiuti solidi urbani)

- Biomasse di terza generazione (microrganismi che sintetizzano metano ed idrogeno o etanolo ed idrogeno⁷ tramite digestione anaerobica di biomasse, alghe che possono svolgere fotosintesi dell'idrogeno⁸)

La produzione di idrogeno e/o monossido di carbonio (i due gas che costituiscono il gas di sintesi, syngas) può essere ottenuta per mezzo di processi termochimici, come la pirolisi e la gassificazione oppure con processi biochimici. Il processo della pirolisi avviene per riscaldamento della materia organica (in questo caso della biomassa) in assenza di agenti ossidanti come l'aria o l'ossigeno;⁶ ottenendo prodotti liquidi, solidi e gassosi in rapporti differenti in funzione della temperatura di esercizio prescelta. Lavorando a temperature inferiori ai 400-500 °C, si ottiene carbonizzazione, ovvero carbone di legna, combustibili gassosi e combustibili liquidi (oli pesanti e leggeri). Operando invece intorno ai 1000°C si ha completa gassificazione della biomassa, ottenendo H₂, CO, CH₄, CO₂, N₂ ed altri contaminanti.⁹ Questo processo porta anche a catrame che può essere anch'esso convertito. Lo svantaggio della gassificazione è la bassa efficienza termica perché molta dell'energia utilizzata è finalizzata all'eliminazione dell'umidità di cui la biomassa è molto ricca.¹⁰ La gassificazione può essere condotta sia in assenza che in presenza di catalizzatore, con i migliori risultati ottenuti utilizzando un reattore a letto fluido.¹¹ Con l'utilizzo di catalizzatori o anche l'aggiunta di vapore od ossigeno al gassificatore è stato possibile alterare il rapporto H₂/CO ottenuto per normale gassificazione o pirolisi, così da avere quello desiderato ed eventualmente alimentare processi in successivi reattori, come quello di Fischer-Tropsch.^{11 12} Esempi di processi catalitici sono lo Steam Reforming, SR, che segue la pirolisi di rifiuti lignocellulosi,¹³ l'AutoThermal Reforming, ATR, di gas ottenuti da biomasse,¹⁴ il Dry Reforming, DR, di prodotti policiclici aromatici come catrami e residui di gassificazione.

Altri processi per creare bio-idrogeno si focalizzano sull'utilizzo di microrganismi o alghe che sfruttano la foto-chimica e la foto-fermentazione al fine di ottenere prodotti sostenibili, minimizzando la formazione di rifiuti.^{15 16 17} Il problema di questo settore è che la ricerca è ancora agli inizi se paragonata alla produzione consolidata di idrogeno per via termochimica da biomasse.

Un'altra risorsa alternativa da poter impiegare per la produzione di idrogeno è l'acqua: sin dall'ultimo decennio dell'800 ha trovato sviluppo lo studio della scissione dell'H₂O

per via elettrolitica, termochimica e fotolitica. Facendo attraversare l'H₂O da una corrente grazie all'uso di due elettrodi, è possibile scindere le molecole ottenendo H₂ ed O₂. L'elettrolisi alcalina è la più comune, ma tecniche più innovative utilizzano membrane a scambio protonico (PEM) e celle ad ossidi solidi (SOEC).^{18 19} La scissione termochimica è basata sul calore mentre quella fotolitica sfrutta materiali semi-conduttori per utilizzare l'energia solare e produrre idrogeno.

1.4 Processi per il Syngas da fonti non rinnovabili

Le risorse maggiormente utilizzate per la produzione di gas di sintesi sono i combustibili fossili, in particolare il gas naturale, che è una miscela di composizione variabile in funzione del luogo di estrazione: idrocarburi leggeri, da metano a butano, anidride carbonica, acido solfidrico, azoto ed elio.²⁰

Per la produzione di idrogeno da combustibili fossili sono stati studiati una vasta gamma di processi quali lo Steam Reforming, SR, l'Autothermal Reforming, ATR, l'Ossidazione Parziale, POX, l'Ossidazione Parziale Catalitica, CPO, il Dry Reforming, DR.

1.4.1 Steam Reforming - SR

Il processo più comunemente utilizzato nell'industria è quello dello steam reforming, che impiega soprattutto metano



Per la natura stessa del gas naturale, l'alimentazione del processo non sarà soltanto metano ma sarà costituita anche dagli altri idrocarburi leggeri con formula generica C_nH_{2n+2} o anche da miscele con composizioni ancora più complesse.²¹



Il rapporto H₂/CO è di circa 3, inoltre l'efficienza termica è di circa l'85%.²² Quest'ultima è di importanza fondamentale per la reazione endotermica di SR, in quanto avere una buona omogeneità della temperatura all'interno del reattore permette di

ottenere le conversioni e le selettività attese, consentendo di limitare notevolmente la formazione di sottoprodotti e/o coprodotti. Nello steam reforming è quindi necessario fornire calore dall'esterno perché la reazione endotermica è favorita ad alte temperature e per limitare gradienti termici si lavora ad alti tempi di contatto. Seguendo la stechiometria sarebbe ottimale lavorare a bassa pressione, ma considerando il processo nel suo complesso, per evitare di comprimere a valle il gas prodotto, si preferisce lavorare direttamente ad alta pressione.^{23 24 25}

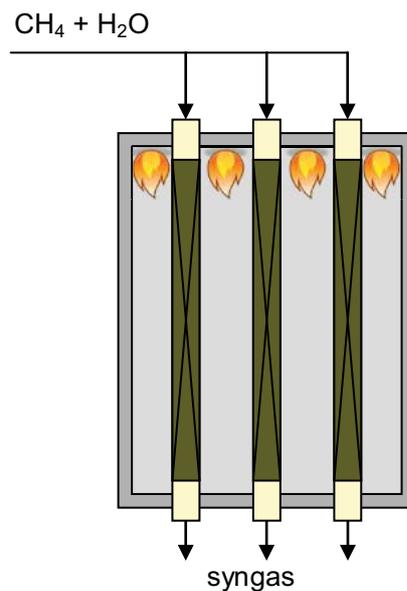


Fig 1 Esempio di un reattore impiegato per la reazione di steam reforming.

I trasferimenti di massa e di calore giocano un ruolo fondamentale sull'efficienza del catalizzatore impiegato, diminuendola anche fino al 5%: anche se questi fenomeni possono essere attenuati utilizzando dei reattori costituiti da micro canali. I catalizzatori maggiormente impiegati sono a base di Ni, Pt e Rh.^{26 27 28}

1.4.2 Ossidazione Parziale – POX

Questa reazione viene condotta in presenza di ossigeno e come altro reagente può essere utilizzato soltanto metano



3

oppure una miscela complessa di idrocarburi



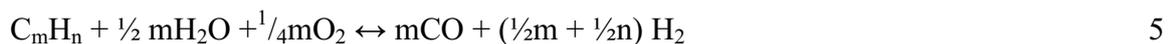
La POX, ovvero l'ossidazione parziale in assenza di catalizzatori, deve essere condotta ad elevate temperature, 1300-1500°C, per consentire una buona conversione di metano, ma grazie all'esotermicità della reazione ed alla possibilità di controllare la combustione, la reazione è in grado di auto-sostenersi.^{29 30}

La miscela di syngas ottenuta, ha un basso rapporto di H₂/CO, che può variare da 1 a 2; ciò comporta che il processo non è ottimale per la produzione di idrogeno ma può essere comunque impiegato per alimentare un reattore per la reazione di Fischer-Tropsch.²⁹ Inoltre considerando una corrente di alimentazione costituita da metano, l'efficienza energetica risulta essere di solo il 60-70%.²²

Per migliorare questo processo possono essere impiegati dei catalizzatori, così da avere un migliore controllo sulla reazione. Impiegando dei catalizzatori, la POX prende il nome di CPO, Ossidazione Parziale Catalitica.

1.4.3 Autothermal Reforming - ATR

Questa reazione può essere considerata un'integrazione del processo di steam reforming e di ossidazione parziale. Coinvolge tutti i reagenti delle due reazioni ed inoltre il calore di reazione sviluppato dall'ossidazione parziale alimenta la reazione endotermica dello steam reforming, così da ottenere sia maggiori conversioni e migliori rese, ma anche una migliore efficienza energetica. Nell'ATR prima si ha la reazione di ossidazione parziale, esotermica, ed in seguito quella dello steam reforming, endotermica, ottenendo infine la reazione globale:



Il reattore per ATR, riportato in Fig 2, è suddiviso in tre zone: la prima è la zona di combustione, la seconda è la zona termica, la terza zona è quella catalitica.

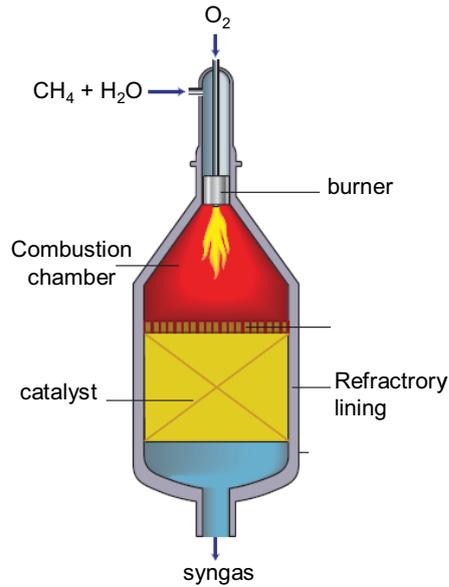


Fig 2 Esempio di un reattore impiegato nell'autothermal reforming.

Il reattore mostra un profilo di temperatura secondo il quale nella prima zona, dove avviene la POX, si raggiungono circa 2300°C, mentre nella zona catalitica, dove avviene lo steam reforming, la temperatura si abbassa a 1300-1400°C. Questo profilo di temperatura mette in evidenza che combinando le due reazioni nell'ATR, viene meno la necessità di avere una combustione controllata per la POX perché l'elevata quantità di calore che si genera viene impiegata nella reazione successiva. Un vantaggio fondamentale di questo processo integrato è quello di aver eliminato la necessità di esportare calore nel primo stadio e di fornirne nel secondo, ottenendo un notevole risparmio sia energetico che nelle apparecchiature. Complessivamente l'efficienza termica è paragonabile a quella della POX.²² Nonostante nell'ATR si lavori a pressioni inferiori rispetto alla POX, si ottengono comunque elevate conversioni.²⁹

Il limite economico, intrinseco sia nell'ATR che nella POX, è relativo all'impiego di O₂ che per essere ottenuto puro richiede costose unità di separazione.

1.4.4 Dry Reforming - DR

In questa reazione il metano viene fatto reagire con CO₂ e risulta essere una interessante alternativa nella produzione di syngas



6

Come è possibile osservare dalla stechiometria, il rapporto tra i prodotti è prossimo ad 1, che risulta ideale per la sintesi successiva di idrocarburi superiori od ossigenati.³¹

La reazione è endotermica, quindi risulta energeticamente onerosa. I catalizzatori studiati per il DR sono alcuni metalli del gruppo VIII e metalli nobili come Pt, Ru, Pd, It, Rh; in ambito industriale il più utilizzato è il Ni, a causa del suo basso costo, ma presenta anche problemi di disattivazione causati dalla formazione di coke: per evitare la disattivazione del Ni e migliorarne le proprietà catalitiche, sono stati studiati catalizzatori a base sia di Ni che di Mo_2C che sfruttano un ciclo redox.^{32 33}

1.4.5 Ossidazione Parziale Catalitica - CPO

L'ossidazione parziale catalitica del metano utilizzando catalizzatori a base di Ni è stata studiata per la prima volta da Prettre et al.³⁴ ma non ha avuto subito un riscontro positivo perché non sono state raggiunte immediatamente elevate conversioni di metano e selettività in syngas per bassi tempi di contatto ($\tau=10^{-3}\text{s}$) ed in condizioni autotermiche.

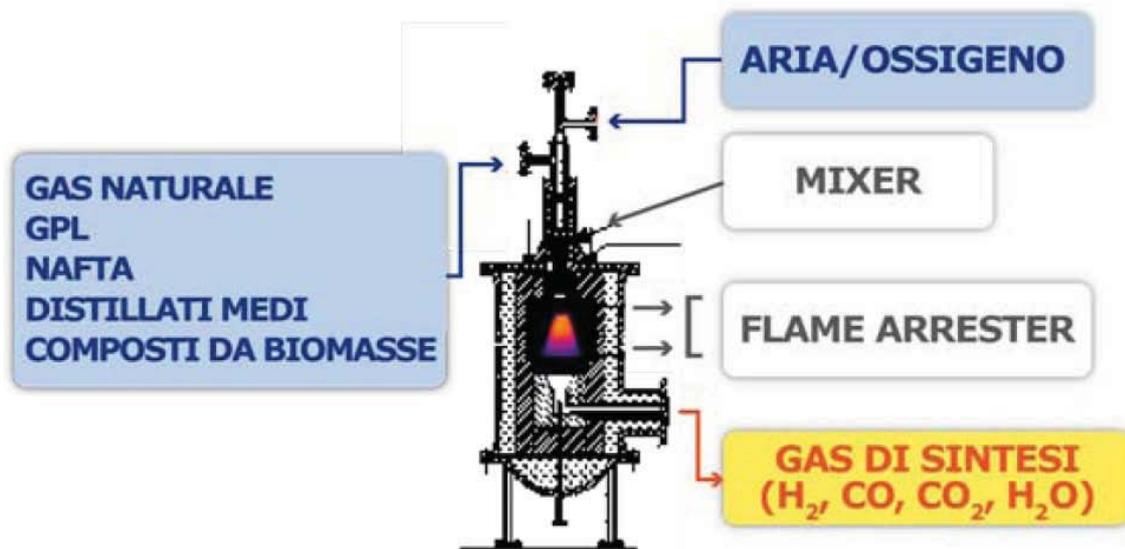


Fig 3 Reattore schematizzato per la reazione di CPO³⁵

La composizione della miscela di gas ottenuta mostra un rapporto H_2/CO di circa 2, potendo così utilizzare la corrente direttamente nella produzione di metanolo o per alimentare la reazione di Fischer-Tropsch.^{36 37 38}

Il processo presenta un rapido avvio, un'elevata conversione ed una buona risposta dinamica; gli impianti utilizzati sono di piccole dimensioni ed i costi sono contenuti.³⁹ La reazione di CPO potrebbe essere integrata con la reazione di WGS o di ossidazione a bassa temperatura del CO (PrOx), al fine di ottenere una corrente ricca in H₂ così da poter essere utilizzata nelle fuel cells.

La CPO mostra numerosi vantaggi ma non è ancora riuscita a sostituire lo steam reforming o l'autothermal reforming perché si hanno condizioni di lavoro severe: elevate temperature, con la difficoltà di gestire hot-spots termici in un impianto industriale ed il rischio che si generino fenomeni di runaway all'interno del reattore,⁴⁰ inoltre gli elevati flussi comportano stress meccanici del catalizzatore. Queste problematiche si possono affrontare e superare in un impianto di dimensioni da laboratorio, bench scale, ma, come avviene per ogni scale-up, i problemi di trasferimento di massa e di calore risultano notevolmente incrementati aumentando le dimensioni dell'impianto.

Analizzando il processo industriale nel suo complesso, è possibile identificare la presenza di elevati costi legati alla corrente di alimentazione, perché è necessario ottenere O₂ puro al fine di evitare spese consistenti per la compressione del syngas per separarlo dall'azoto nel caso in cui si utilizzasse aria nell'alimentazione. Per tale necessità si rende obbligatoria la presenza di un sistema di produzione di O₂ in situ, investendo consistenti capitali, o impiegando membrane selettive all'ossigeno. In genere le membrane utilizzate sono di tipo ceramico, costituite da ossidi come ZrO₂ o da ossidi misti difettivi, del tipo perovskitico ABO₃, che sono in grado di trasportare ossigeno come O²⁻, in funzione della variazione della pressione parziale all'interno del reattore, a seguito del suo consumo nella reazione.⁴⁰

La CPO consiste di varie reazioni all'equilibrio, per cui lo studio del meccanismo di reazione e della sua termodinamica risulta essere complesso. La composizione all'equilibrio, per una miscela di alimentazione con rapporto CH₄/O₂ pari a 2, in funzione della temperatura e della pressione, è stata calcolata da Foulds e Lapszewicz.⁴¹

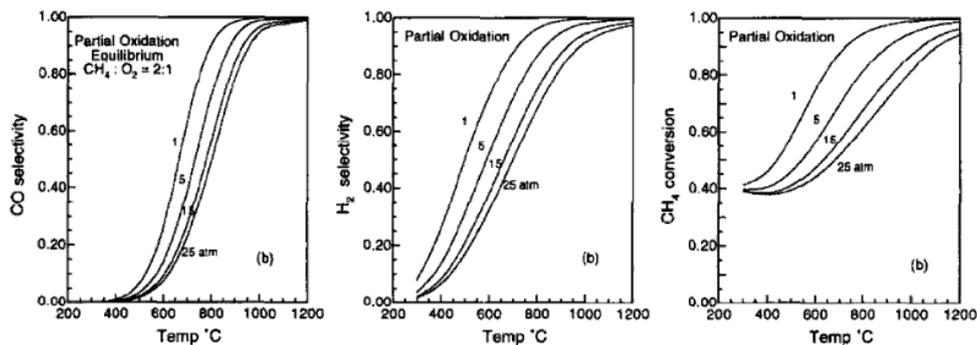


Fig 4 Conversione CH_4 , selettività CO e H_2 all'equilibrio per la CPO, in funzione della temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e della pressione (atm), di una corrente molare 2:1 di $\text{CH}_4:\text{O}_2$.

Come è possibile notare in Fig. 1, un aumento della pressione comporta una diminuzione della produzione di syngas, al contrario, un aumento della temperatura provoca una maggiore conversione e selettività. Per temperature superiori ad 800°C si hanno conversione e selettività superiori al 90%, mentre impiegando temperature inferiori a 750°C si ha una repentina diminuzione della conversione e della selettività in syngas.

Il meccanismo della reazione risulta essere complesso da determinare, perché, a causa degli elevati flussi e bassi tempi di contatto, risulta impossibile isolare i vari intermedi: sono stati ipotizzati due meccanismi di reazione, uno diretto e l'altro indiretto.^{40 42} Quest'ultimo è suddiviso in due stadi: inizialmente parte del metano viene ossidato completamente consumando tutto l' O_2 presente (7), in seguito la frazione di metano non convertita dà luogo alle reazioni di Dry Reforming (8) e di Steam Reforming (9), sfruttando la CO_2 e l' H_2O formatesi nella reazione di ossidazione completa del metano:



Il profilo di temperatura lungo il reattore sarà di tipo assiale: in ingresso avremo la massima temperatura perché è dove avviene la reazione istantanea dell'ossidazione completa del metano, mentre le altre due reazioni endotermiche sono più lente, per cui avverranno lungo il letto catalitico facendo diminuire progressivamente la temperatura, essendo alimentate dalla prima reazione esotermica.^{42 43 44 45}

Si ipotizza che anche il meccanismo diretto avvenga in due stadi: inizialmente si ha la pirolisi del metano sulla superficie del catalizzatore, seguita dalla progressiva ossidazione delle specie adsorbite.⁴⁶



La formazione di CO è favorita per bassi tempi di contatto: sono state eseguite analisi in pulso che hanno dimostrato l'aumento della selettività in CO, facendolo risultare il prodotto primario diminuendo i tempi di contatto.⁴⁶ Studi basati sull'utilizzo di isotopi hanno mostrato che la reazione di decomposizione del metano sulla superficie del catalizzatore avviene velocemente e facilmente, tuttavia la CO₂ risulta essere uno dei prodotti primari insieme ad H₂ e CO.⁴⁷

Il catalizzatore riveste un ruolo importante sul meccanismo di reazione, che incide notevolmente sulla selettività del processo: se il catalizzatore è in forma ridotta, limita la formazione di CO₂, al contrario se è in forma ossidata, ne favorisce la formazione grazie al suo maggior potere ossidante.⁴⁷

Migliorando le tecniche di caratterizzazione è stato possibile monitorare in situ il profilo di temperatura all'interno del letto catalitico ed ipotizzare un ulteriore meccanismo: nella prima parte avviene ossidazione totale o parziale del metano producendo CO, CO₂, H₂ e H₂O, nella seconda parte non sono evidenti i meccanismi di reazione della DR ma soltanto quelli della SR, la quale può essere eventualmente accoppiata alla reazione di WGS o alla Reverse WGS (RWGS), in funzione delle condizioni di reazione.^{48 49 50}

1.5 Catalizzatori strutturati

I catalizzatori strutturati sono impiegati in numerose reazioni soprattutto grazie alla loro resistenza meccanica e conducibilità termica: caratteristiche che risultano essere fondamentali in una reazione esotermica come quella dell'ossidazione parziale catalitica

e che lavora con bassi tempi di contatto, ovvero elevati flussi, comportando consistenti stress termici e meccanici al catalizzatore.

Recentemente, catalizzatori strutturati impiegati nella CPO hanno avuto molte attenzioni al fine di trovare un supporto ideale per le sue caratteristiche chimico-fisiche. Sander et al.⁵¹ hanno posto la loro attenzione su schiume o fibre metalliche e ceramiche, per ottenere catalizzatori nano compositi, Coleman et al. hanno studiato schiume metalliche ricoperte di Ni,⁵² invece Ding et al. Hanno rivolto la loro attenzione verso la disattivazione di schiume a base di Rh.⁵³

In questi catalizzatori strutturati, la fase attiva ricopre il solido per cui l'area superficiale dipende dalla struttura del supporto. Quest'ultimo ha forme e geometrie ben precise e definite, possono essere monoliti, schiume (foams), fibre.

Uno dei supporti più comuni è il monolita a nido d'ape, avente canali dritti e paralleli con differenti forme, quadrata, esagonale e triangolare (Fig 5). Questi monoliti sono molto regolari, per cui posseggono una determinata densità di celle per pollice quadrato (cps).

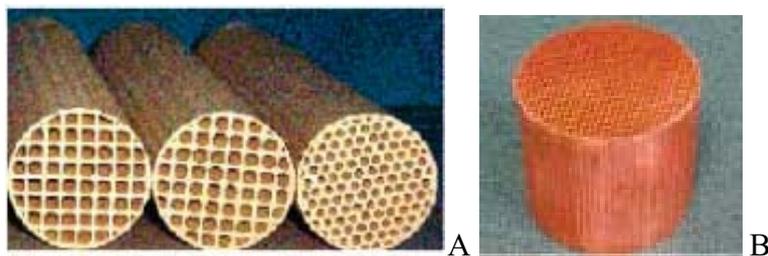


Fig 5 Esempi di monoliti A) monoliti ceramici con canali quadrati, cilindrici ed esagonali; B) monolita metallico a base di rame con canali quadrati.

Con questa conformazione si evita l'ostruzione del flusso e si hanno basse perdite di carico: il flusso all'interno dei canali è soltanto di tipo laminare perché i canali sono indipendenti l'uno dall'altro, per cui una eventuale mal distribuzione del flusso in ingresso dei canali non può essere compensata lungo la struttura del catalizzatore.⁵⁴ Per ottenere anche un flusso radiale è possibile connettere i canali tra loro oppure inserire dei tagli nei fogli corrugati o utilizzare dei fogli con delle microstrutture anziché fogli lisci.⁵⁵⁵⁶ La conseguenza negativa di questi accorgimenti è l'aumento delle perdite di carico che sono comunque compensate dall'elevata efficienza di questi sistemi.

Le spugne, o foams, consistono in strutture tridimensionali con un elevato numero di canali interconnessi tra di loro, hanno elevata porosità ed area superficiale.⁵⁷ I vantaggi

nell'utilizzare schiume sono notevoli: si ha un aumento del flusso radiale dei reagenti e dello scambio termico, basse perdite di carico, maggiore resistenza all'attrito ed alla frantumazione.

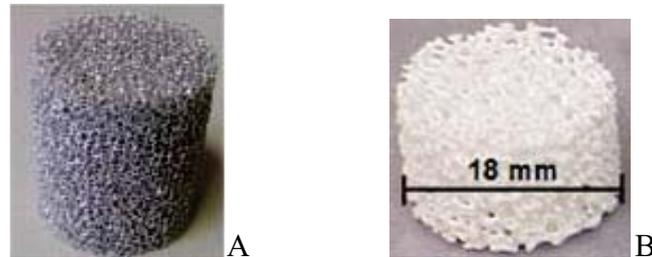


Fig 6 Esempio di spugne: A) foam metallica a base di alluminio; B) foam ceramica a base di allumina

In ultimo, le fibre hanno una struttura aperta che garantisce basse perdite di carico ed elevata area superficiale; inoltre grazie alla malleabilità di questa struttura è possibile creare catalizzatori molto flessibili.

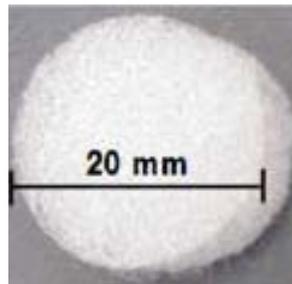


Fig 7 Esempio di fibra a base di silice.

I supporti utilizzati per realizzare catalizzatori strutturati sono in genere di natura ceramica o metallica. Tra i supporti ceramici, i materiali più utilizzati sono cordierite e allumina. L' α -allumina è uno dei materiali ceramici più resistenti e duri, presenta buona resistenza elettrica, alla corrosione ed all'attacco chimico a bassa ed alta temperatura, oltre che un'elevata resistenza meccanica.

La cordierite è un silicato di alluminio e magnesio ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO}$) che possiede buone proprietà strutturali: basso coefficiente di espansione termica, elevata resistenza allo shock termico, elevata temperatura di fusione ed elevata resistenza meccanica, ha una buona stabilità termica ma bassa conducibilità, possiede una plasticità tale da permettere l'estrusione e la modellazione in strutture rigide, rugosità e porosità sufficienti da garantire il successivo ancoraggio di altri elementi. Grazie al processo dell'estrusione è possibile produrre un supporto su cui applicare in seguito la fase attiva oppure inserire

direttamente un catalizzatore in fase bulk miscelando la fase attiva durante il processo di estrusione. La tecnica dell'estrusione è comunemente utilizzata per la produzione di supporti a base ceramica.

1.5.1 Supporti strutturati metallici

Anche i materiali metallici hanno preso piede nello sviluppo di supporti catalitici grazie alla loro elevata conducibilità termica, notevole resistenza meccanica e alla possibilità di ottenere forme più diverse e complesse rispetto ai materiali ceramici. Quelle maggiormente utilizzate sono leghe a base di ferro ed alluminio oppure leghe di Ni, Cr e acciaio, come la lega INCONEL[®] o FeCrAlY.

Quest'ultima lega risulta essere molto resistente all'ossidazione, allo shock termico e possiede una elevata temperatura di fusione e di ammorbidimento, elevata densità ed anche basse perdite di carico. Sono costituite principalmente da ferro, il cromo varia tra il 17% ed il 22%, l'alluminio tra il 5% e l'8%, l'ittrio è presente in quantità inferiori allo 0,3%.⁵⁴ La presenza di alluminio consente di ottenere uno strato di allumina con il vantaggio di evitare l'ossidazione degli altri componenti del monolita ed allo stesso tempo migliora la successiva adesione del catalizzatore sulla superficie. Un contenuto di alluminio superiore al 6% aumenterebbe notevolmente la sua disponibilità ma, raggiungendo elevate temperature di lavoro, si avrebbe una continua crescita dell'allumina sino al totale consumo dell'alluminio presente.^{54 58} Un altro notevole svantaggio, nell'utilizzare una elevata concentrazione di alluminio all'interno della lega, è quello di ottenere un materiale molto fragile, così da aumentare notevolmente i costi produttivi e la complessità dei suoi processi.

L'ittrio, elemento reattivo, comporta l'aumento dell'adesione degli ossidi e la resistenza all'ossidazione. Carbonio ed azoto sono impurezze che possono provocare un'eccessiva ossidazione a causa dell'incorporazione di precipitati carbo-nitridi della matrice nella struttura dell'allumina.⁵⁹

La natura del supporto metallico da impiegare è scelta in funzione delle sue proprietà chimico-fisiche, termiche, dalla forza di adesione di un rivestimento e dalla sua facilità di lavorazione. I supporti strutturati metallici possono essere sotto forma di monoliti,

costruiti per arrotolamento alternato di fogli metallici piatti e ondulati (Fig 8) o in forma di schiume metalliche (Fig 6), costruite con il metodo del template.

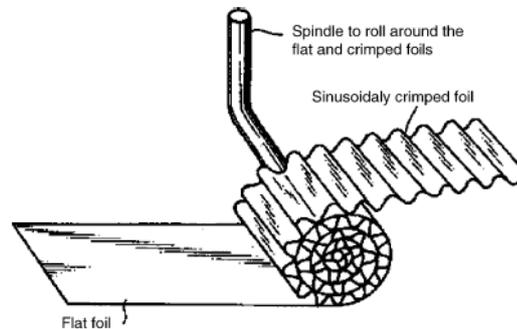


Fig 8 Fabbricazione di un monolita metallico per arrotolamento alternato di fogli metallici piatti e ondulati.⁵⁴

1.6 Preparazione di un catalizzatore strutturato

I catalizzatori strutturati possono essere distinti in due categorie ed esistono vari metodi per la loro preparazione, in base alle caratteristiche del supporto e della fase attiva di cui è costituito il catalizzatore.

Si hanno catalizzatori strutturati definiti incorporati o ricoperti

- **Incorporati:** la fase attiva è presente anche all'interno del supporto oltre che sulla superficie esterna: si può avere fase attiva impregnata sul supporto che possiede una elevata area superficiale oppure può essere mescolata con altri componenti prima dell'estrusione.
- **Ricoperti:** la fase attiva riveste il supporto. Spesso il supporto prima viene rivestito di uno strato sottile di materiale poroso che consentirà di far aderire maggiormente la fase attiva, o un catalizzatore già pronto, e di conferirle una maggiore area superficiale.⁵⁴

Il tipo di preparazione scelto dipende da quelle che sono le proprietà del supporto, della fase attiva e dalle condizioni operative a cui sarà sottoposto durante il suo utilizzo. In genere i supporti metallici hanno la necessità di subire un pretrattamento per migliorare l'interazione tra lo strato catalitico, di natura ceramica, ed il metallo al fine di aumentare

l'adesione del film catalitico e diminuendo la formazione di crepe. È possibile distinguere varie tecniche di pretrattamento:

- Ossidazione Anodica: è utilizzata per supporti contenenti alluminio perché permette la formazione di uno strato poroso di allumina su cui può essere direttamente impregnata la fase attiva. Applicando una differenza di potenziale anodico all'elettrolita in contatto con l'alluminio, si ha una competizione tra la formazione di uno strato di ossido e la sua dissoluzione, così da portare alla formazione di uno strato poroso di allumina.⁶⁰
- Trattamento Termico: è applicato ai metalli per evitarne la corrosione, specialmente a supporti di FeCrAl perché durante il trattamento ad elevate temperature, si ha segregazione che porta alla formazione di uno strato superficiale di allumina.⁶¹
- Trattamento Chimico: si basa sull'utilizzo di acidi per incrementare la rugosità superficiale ed allo stesso tempo favorisce la formazione dell'ossido di alluminio: l'impiego dell'acido comporta anche la pulizia della superficie, così da avere un doppio effetto.^{62 63}

Il catalizzatore o il precursore possono essere sintetizzati direttamente sul supporto strutturato, in alternativa, un catalizzatore già pronto o un supporto (MgO, Al₂O₃, TiO₂, CeO₂/ZrO₂), su cui verrà depositata la fase attiva, possono essere depositati sul supporto strutturato.

Nel caso della deposizione sul supporto strutturato, la tecnica maggiormente utilizzata è quella del washcoating, sia per supporti ceramici che metallici. Il supporto strutturato viene immerso in uno slurry, ovvero una sospensione contenente la polvere del catalizzatore o del supporto, degli addensanti come la silice o l'allumina, degli acidi ed il solvente, normalmente è impiegata acqua.

Le dimensioni e la porosità del supporto, la velocità di riempimento dei canali, la velocità di rimozione della sospensione in eccesso e le proprietà dello slurry influenzano l'omogeneità, l'aderenza e lo spessore del ricoprimento, washcoat.⁶⁴

Uno stadio fondamentale nella preparazione del catalizzatore per washcoating è la calcinazione che è effettuata per temperature superiori a 550°C e consente una migliore adesione del ricoprimento alle pareti del supporto.⁶⁵

Altre tecniche per rivestire il supporto della fase attiva sono

- Chemical Vapour Deposition (CVD): si utilizza un precursore chimico del materiale da depositare in assenza di solvente; la deposizione ha luogo in una camera nella quale si registrano elevate temperature e bassi valori di pressione per aumentare la velocità di deposizione.⁶⁶ Questa tecnica è applicata per depositare la fase attiva su un substrato in polvere oppure su nanotubi di carbonio.
- Deposizione di vapori mediante fiamma (FAVD) e deposizione spray mediante fiamma (FSD): la FAVD prevede l'atomizzazione del precursore seguita dalla deposizione sul substrato che è posto nella camera di combustione.⁶⁶ Nella FSD il precursore è sempre atomizzato in fiamma ma, a differenza della FAVD, viene spruzzato su di un substrato mantenuto a bassa temperatura.⁶⁷

Per i supporti metallici possono essere applicate altre tecniche di rivestimento che sfruttano la conducibilità elettrica di questi materiali come:

- Deposizione elettroforetica (EPD): si applica un campo elettrico ad una sospensione stabile di particelle cariche, che vengono attratte ciascuna verso l'elettrodo di carica opposta portando al ricoprimento del supporto scelto.⁶⁸ Il catodo è il substrato da rivestire mentre l'anodo può essere o un foglio di alluminio o acciaio inossidabile. Questa tecnica può essere impiegata anche come pre-coating per favorire l'adesione del catalizzatore nel successivo dip-coating in sospensione.
- Deposizione elettrochimica ed electroless plating: entrambe le tecniche impiegano una soluzione ionica. L'"electrodeposition" prevede l'applicazione di un potenziale per rivestire il substrato della fase attiva solitamente di natura metallica, mentre l'"electroless plating" sfrutta una reazione redox per depositare la fase metallica senza sfruttare il passaggio di corrente.

La tecnica per fabbricare un catalizzatore strutturato è scelta considerando diversi parametri e tenendo conto sia delle proprietà dello strato catalitico che della tipologia di substrato da impiegare.

1.7 Catalizzatori per la CPO

Nella reazione di interesse di questo elaborato di tesi, ovvero l'ossidazione parziale catalitica del metano, svolgono un ruolo fondamentale i catalizzatori strutturati, necessari al fine di ovviare ai problemi descritti in precedenza (trasferimenti di calore, di massa, resistenza meccanica, perdite di carico).

Le fasi attive utilizzate nella produzione dei catalizzatori per l'ossidazione parziale, sono per la maggior parte metalli di transizione, come Ni e Co, ed i metalli nobili, quali Pt, Pd, Rh, Ru. Le migliori caratteristiche catalitiche (attività, selettività e stabilità) favoriscono l'utilizzo di questi ultimi ma allo stesso tempo il loro elevato costo impone un impiego dei metalli di transizione in impianti industriali con basse percentuali di metalli nobili.

Il catalizzatore può essere disattivato dalla formazione di coke sulla sua superficie; questo fenomeno può derivare dalla reazione di cracking termico (13), dalla reazione di Boudouard (14) o dalla reazione di riduzione del monossido di carbonio (15):



Mentre il cracking è favorito ad elevate temperature perché endotermico, nel disproporzionamento esotermico del CO la formazione di carbonio è favorita a basse temperature, per cui durante la CPO è la reazione di cracking termico la principale causa della formazione di coke sulla superficie del catalizzatore. Il carbonio si può depositare con morfologie differenti anche in funzione di dove avviene la sua deposizione: amorfo; incapsulato, tende a svilupparsi sulla superficie metallica disattivandola; filamentoso, cresce sulle facce del metallo senza influenzare la velocità di reazione ma portando alla rottura delle particelle e all'intasamento del reattore.⁶⁹ La formazione di coke dipende dalle dimensioni delle particelle, dalla densità elettronica sul sito metallico, dalla struttura e dall'acidità della superficie.

Il Ni è stato uno dei primi catalizzatori utilizzati nella reazione di ossidazione parziale,³⁴ grazie alla sua stabilità, attività ed anche al suo basso costo è tutt'ora largamente impiegato. In questi catalizzatori la quantità di metallo impiegato può variare dal 5% al 20% ed i preparati a base di NiO possono essere depositati su diversi supporti, tra cui Al_2O_3 , con il quale si riescono ad ottenere delle prestazioni catalitiche prossime a quelle di equilibrio.⁷⁰ Sul catalizzatore può formarsi la fase NiAl_2O_4 o il carbonio che portano entrambi alla disattivazione del catalizzatore. Utilizzando come supporto il MgO, si forma una soluzione solida con il NiO che conferisce elevata stabilità e riduce la formazione di carbonio, grazie alla basicità dell'ossido di magnesio, alle ridotte dimensioni delle particelle di Ni ed alla loro stabilità che evitano l'accrescimento di filamenti di carbonio.^{71 72} Sono stati studiati anche alcuni ossidi dei metalli delle terre rare per essere impiegati come catalizzatori ed è risultato che i migliori risultati di attività, selettività e produttività si hanno per NiO/ La_2O_3 ; vantaggi di questi catalizzatori sono una buona dispersione, la basicità del lantanio che incrementa la gassificazione del carbonio e la stabilità conferita dal Ni^0 e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.^{73 74}

Vermeiren et al. hanno studiato l'effetto di un supporto costituito da una H-Y zeolite; questo catalizzatore mostra una bassa conversione in metano e una scarsa selettività in syngas. Questo comportamento deriva dall'acidità del supporto (SiO_2) che inibisce la riduzione del Ni determinando la scarsa presenza di siti metallici superficiali attivi.⁷⁵ Un altro supporto che può essere impiegato è SiC grazie alla buona dispersione termica e capacità di evitare la formazione di nano filamenti di carbonio.⁷⁶ Una notevole importanza catalitica la posseggono supporti contenenti CeO_2 , grazie alla loro maggiore attività dovuta alla capacità di immagazzinare ossigeno da parte del Ce:⁷⁷ impiegando ossidi misti di $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ l'attività catalitica viene ulteriormente incrementata grazie alle interazioni che si instaurano col metallo e che portano all'attivazione del metano.⁷⁸

Grande influenza sulle dimensioni delle particelle, sulla dispersione del metallo e sulla densità elettronica è data dall'utilizzo di promotori che possono essere vari. Studi effettuati sul Ni/ TiO_2 hanno mostrato un'elevata attività catalitica iniziale ma che in seguito diminuisce a causa della formazione di Ni/ TiO_3 ;⁷⁹ addizionando Ce a questo sistema viene promossa la mobilità dell'ossigeno facilitando così la riduzione dei siti di Ni e aumentandone l'attività catalitica.⁸⁰ Gli elementi delle terre rare e i metalli alcalini e alcalino-terrosi promuovono la resistenza alla deposizione di carbonio; studi recenti sul

boro come promotore hanno mostrato che esso è in grado di ridurre la formazione di carbonio poiché aumenta la dispersione e la stabilità termica del Ni.^{81 82} L'utilizzo di metalli nobili come promotori (Pt, Pd, Rh) comporterebbe un notevole incremento delle proprietà catalitiche: abbassando la temperatura di riduzione del metallo, evitando l'ossidazione di Ni⁰ e diminuendo la temperatura di innesco della reazione.⁸³ Anche La₂O₃ porta ai vantaggi dei metalli nobili, poiché è in grado di ridurre la transizione di fase da NiO/Al₂O₃ a NiAl₂O₄ durante la calcinazione.⁸⁴ Impiegando Cr si ha la formazione di una lega con il Ni che riduce la deposizione di carbonio ed aumenta la stabilità termica.⁸⁵

Un'alternativa all'impiego di Ni nell'ossidazione parziale catalitica del metano può essere il Co; i supporti che si possono utilizzare, analogamente al Ni, sono MgO o Al₂O₃. Co/Al₂O₃ porta a rese simili a quelle di equilibrio termodinamico purché il cobalto non si ossidi e formi la soluzione solida CoAl₂O₄ che risulta inattiva.^{86 87} La forma ridotta di CoO/MgO è in grado di convertire elevate quantità di metano e presenta elevata selettività in syngas.⁸⁸ La disattivazione può essere evitata servendosi di supporti costituiti da ossidi dei metalli delle terre rare, oppure si può aggiungere Zn o formare sistemi bimetallici con Pt.⁸⁹ I metalli nobili aumentano la riducibilità del Co mentre gli ossidi (La₂O₃) fungono da promotori strutturali.⁹⁰

I catalizzatori a base di metalli nobili (Pt, Rh, Ru, Pd e Ir), come detto precedentemente, presentano un'attività catalitica, una selettività e una stabilità superiore rispetto ai metalli di transizione.

Numerosi studi hanno dimostrato che il migliore tra i metalli nobili è il Rh il quale, oltre ad avere ottima selettività e attività, ha una bassa tendenza a formare carbone e bassa volatilità rispetto ad esempio al Ru; lo svantaggio dell'utilizzo del Rh è l'elevato costo che ne limita l'impiego soprattutto a livello industriale (2175\$/oz)⁹¹ (1oz= 28,35g).

I supporti impiegati con il Rh sono Al₂O₃, SiO₂ o MgO. Rh/Al₂O₃ ha elevata stabilità ed eccellente attività e selettività nei confronti della CPO; Rh/MgO, a 750°C, pressione atmosferica e ad alte GHVS, è molto stabile e in più la sua selettività ed attività catalitica rimangono costanti anche per tempi di reazione superiori alle 100 h. Al contrario Rh/SiO₂ si disattiva rapidamente a causa della formazione di cospicui quantitativi di carbonio.^{92 93} Ruckenstein e Wang⁹⁴ hanno studiato gli effetti della presenza di ossidi

riducibili (CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2) e non riducibili ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , La_2O_3 , MgO), in catalizzatori a base di Rh. I catalizzatori supportati su ossidi riducibili sono meno attivi rispetto agli altri questo perché la formazione di Rh metallico è più semplice sui supporti non riducibili.

Il più economico dei metalli nobili è il Ru ($190\$/\text{oz}$)⁹¹ ed è attivo nella reazione di ossidazione parziale catalitica del metano ma il suo comportamento è notevolmente influenzato dalla natura del supporto. Secondo alcuni studi, se è supportato su SiO_2 , presenta una buona attività catalitica iniziale ma si ha una rapida disattivazione a causa o della perdita di Ru come RuO_4 o dell'inclusione del metallo nella struttura del supporto. Supportandolo su $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ si hanno basse selettività nella reazione di ossidazione parziale a causa della capacità del Ce di fornire e immagazzinare ossigeno; mentre Al_2O_3 risulta il supporto migliore perché si raggiunge conversione quasi completa del metano con buone selettività in H_2 e CO. Anche TiO_2 è un buon supporto poiché la sua interazione col Ru ne inibisce l'ossidazione dello stesso metallo nel proseguimento della reazione, per cui il Ru/ TiO_2 mostra una considerevole attività nella produzione di syngas.^{95 96 97}

A differenza delle soluzioni solide NiO-MgO e CoO-MgO, gli altri catalizzatori descritti sono tutti supportati e presentano interazioni metallo-supporto abbastanza deboli. Generalmente la preparazione avviene per impregnazione (wetness o incipient wetness) che però non permette di sintetizzare, in modo riproducibile, catalizzatori con composizioni omogenee.

Per ottenere catalizzatori con composizioni omogenee si possono impiegare dei precursori catalitici, che hanno una distribuzione omogenea dei metalli all'interno della loro struttura cristallina. Dopo calcinazione e riduzione, le specie metalliche dal bulk vengono in superficie dando vita ad un catalizzatore in cui le particelle metalliche, di ben precise dimensioni, sono stabili e altamente disperse. Tra i precursori catalitici maggiormente impiegati nell'ossidazione parziale del metano ci sono le idrotalciti (HT).^{98 99} Queste ultime sono alla base di questo elaborato di tesi.

I composti idrotalcitici dopo calcinazione mettono in evidenza proprietà basiche, elevata area superficiale e stabilità termica; in seguito a riduzione, le particelle metalliche stabili

hanno una dispersione omogenea. Per essere impiegati nella reazione di CPO sono stati sintetizzati composti idrotalcitici a base di Mg e Al con Ni, Co e metalli nobili.

1.8 Idrotalciti

Le idrotalciti sono costituiti da strati idrossidici carichi positivamente, intervallati da specie anioniche e molecole d'acqua.¹⁰⁰ La loro formula generale è



dove M_a e M_b sono due ioni metallici, A^{n-} è l'anione intercalato ed x è il rapporto stechiometrico tra i due ioni metallici.¹⁰¹

I composti idrotalcitici hanno una struttura simile alla brucite $Mg(OH)_2$ dove gli ioni Mg^{2+} sono legati a sei ioni OH^- con coordinazione ottaedrica. I diversi ottaedri condividono gli spigoli, formando strati che sono impilati uno sull'altro e legati tra loro da legami a idrogeno (Fig 9)

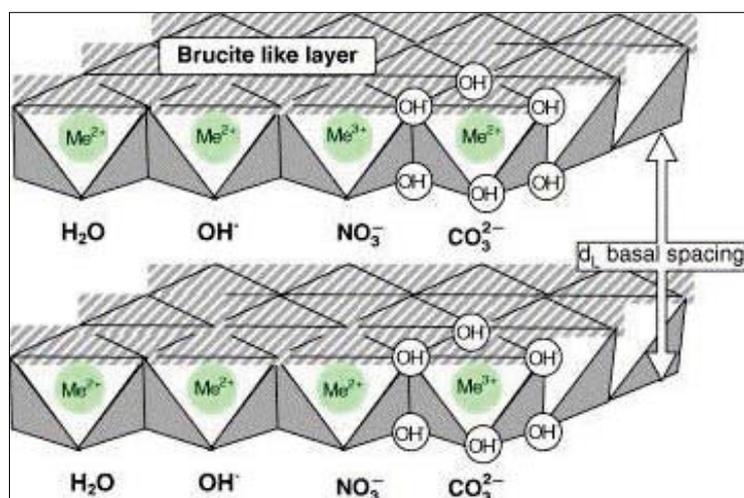


Fig 9 Rappresentazione schematica della struttura di un'argilla anionica di tipo idrotalcitico.

Sostituendo parte degli ioni con valenza due, ioni Mg^{2+} , con ioni trivalenti di dimensione adatta, come l' Al^{3+} , gli strati saranno carichi positivamente; per bilanciare la carica positiva, tra gli strati idrossidici sono intercalati degli anioni, generalmente il carbonato; tra questi strati sono presenti anche molecole d'acqua legate sia agli anioni che agli strati idrossidici tramite legami ad idrogeno.

E' possibile sintetizzare differenti composti idrotalcitici (HT) modificando anche una soltanto delle principali componenti, quali:

- gli ioni $M_a(\text{II})$ e $M_b(\text{III})$
- il rapporto stechiometrico tra gli ioni metallici
- la natura dell'anione intercalato

E' semplice immaginare che modificando anche lievemente una soltanto delle variabili in gioco, sia possibile ottenere idrotalciti che abbiano proprietà e caratteristiche molto differenti tra loro. Nonostante questa considerazione è possibile utilizzare soltanto alcuni cationi metallici a causa della struttura che si genera. Di fondamentale importanza sono le dimensioni dello ione perché si deve poter situare nella struttura a strati brucitici e assumere una coordinazione ottaedrica per legarsi con sei ossidrili. Per cui gli ioni metallici, di valenza II e III, devono avere dimensioni simili a quelle del Mg^{2+} e Al^{3+} e possedere caratteristiche elettroniche compatibili con la simmetria ottaedrica.

Tab 1 Raggi ionici (Å) di alcuni ioni metallici bivalenti e trivalenti.

M(II)									
Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
M(III)									
Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
0.5	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

Possono essere sintetizzati composti di tipo idrotalcite con ioni trivalenti di raggio compreso tra 0.50 e 0.80 Å e con ioni bivalenti di raggio compreso tra 0.65 e 0.80 Å, ad eccezione di Cu^{2+} , che, a causa della sua configurazione elettronica, non assume una simmetria ottaedrica, ma forma composti caratterizzati da distorsione tetragonale, per effetto Jahn-Teller.¹⁰¹ Nelle HT è comunque possibile inserire metalli con caratteristiche non appropriate, purchè siano in percentuali ridotte. Si possono così sintetizzare HT cui viene affiancato Cu^{2+} al metallo bivalente con le caratteristiche appropriate alla struttura idrotalcitica.

Il rapporto $M_a(\text{II})/M_b(\text{III})$ può variare in un intervallo relativamente ampio, poiché i due ioni assumono una distribuzione casuale negli strati idrotalcitici. Però si può ottenere una fase idrotalcitica pura, soltanto se x è compreso tra 0.2 e 0.33, perché altrimenti si avrebbe una fase idrossidica dello ione in eccesso in concomitanza con la fase idrotalcitica.

Siccome deve occupare gli interstrati dell'argilla, con dimensioni variabili, l'anione utilizzato può essere di varia natura. Il CO_3^{2-} è l'anione più comune presente nell'argilla naturale, stabilendo forti legami con gli strati idrotalcitici. A causa di queste forti interazioni è necessario fare attenzione che il carbonato non contami l'idrotalcite sintetizzata con anioni differenti.

Altri anioni impiegati e noti in letteratura sono:

- anioni inorganici: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(\text{ClO}_4)^-$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{ClO}_3)^-$, $(\text{IO}_3)^-$, OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{WO}_4)^{2-}$, $(\text{CrO}_4)^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]$;
- iso o eteropolianioni, come $(\text{PMo}_2\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$;
- anioni di acidi organici: adipato, ossalato, succinato, malonato
- composti metallorganici anionici.

E' possibile sintetizzare HT diverse per caratteristiche compositive e variabili strutturali che hanno quindi reattività e applicazioni differenti. Modificando ad esempio l'anione intercalato è possibile ottenere HT con ampiezza dell'interstrato variabile. Lo spessore è in funzione del numero, della dimensione, dell'orientamento e della forza dei legami tra l'anione e gli ossidrili nello strato brucitico.

I composti di tipo idrotalcite, sono economici e facili da preparare, per cui possono essere utilizzati come scambiatori ionici o adsorbenti per la loro elevata affinità per gli anioni grazie all'elevata area superficiale e all'elevata capacità di scambio ionico; in campo farmaceutico ed elettrochimico; come additivi nei polimeri o in reazioni fotochimiche.

Come precursori catalitici, oltre che nell'ossidazione parziale del metano, possono essere impiegati anche per reazioni di condensazione aldolica o di Knoevenagel, addizione di Michael o transesterificazione dei trigliceridi.¹⁰²

1.8.1 Metodi di sintesi di composti di tipo idrotalcite

Per preparare le HT è possibile impiegare numerosi metodi di sintesi, alcuni di questi sono: l'idrolisi dell'urea, in cui l'urea funge da agente precipitante la sintesi per combustione di sostanze organiche in presenza di ioni metallici; oppure per trattamento idrotermale di HT preparate per idrolisi, mediante metodo "solvo-termico" in cui i solventi impiegati sono di natura organica, per sol-gel, per trattamento con microonde oppure i classici metodi quali lo scambio anionico, la ricostruzione della struttura o la coprecipitazione.^{102 103 104 105 106 107 108}

La coprecipitazione, che consiste nell'ottenimento, per sottrazione di ioni OH^- , dell'HT partendo dai sali bivalenti e trivalenti dei cationi a pH alcalino, è un metodo molto utilizzato: è possibile produrre notevoli quantità di HT con grande flessibilità nell'impostazione dei parametri sperimentali per ottenere HT con una composizione ben definita e dipendente dalla soluzione di partenza.

Il valore di pH risulta di fondamentale importanza nella sintesi di composti di tipo idrotalcite poiché da esso dipendono la natura e le proprietà dei solidi ottenuti. Sulla base dei pH di precipitazione dei singoli idrossidi, l'intervallo di pH tra 8 e 10 è generalmente il migliore per preparare la maggior parte delle argille anioniche, Fig 10.¹⁰⁹ Valori troppo elevati di pH portano alla dissoluzione dell'alluminio e di altri ioni, oppure possono favorire una segregazione di fase, al contrario a pH troppo bassi la sintesi risulta più complessa e incompleta essendo la composizione chimica delle fasi ottenute differente da quelle delle soluzioni di partenza.¹¹⁰

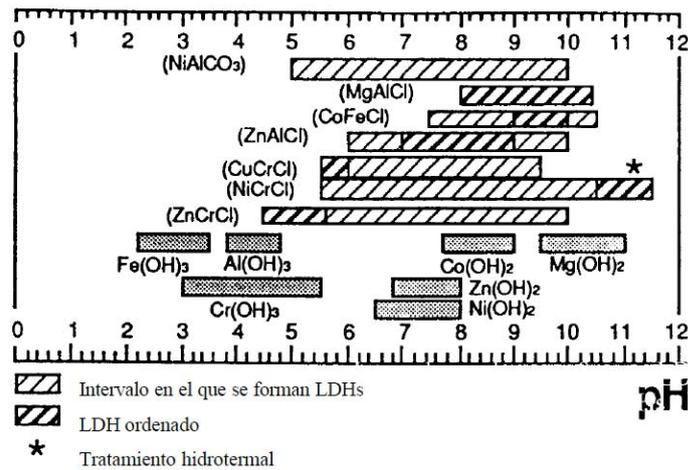
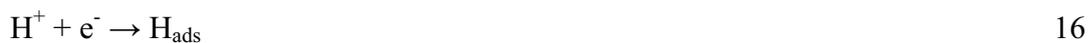


Fig 10 Precipitazione di composti di tipo idrotalcite e di idrossidi in funzione del pH.

1.8.2 Elettrosintesi o Elettrogenazione di basi

Come esposto precedentemente, vi sono diverse tecniche utilizzate per la sintesi elettrochimica di ossidi ed idrossidi. Un metodo recentemente proposto per la sintesi di composti di tipo idrotalcitico è l'elettrosintesi o elettrogenazione di basi, che permette di ricoprire un supporto di natura metallica, nel nostro caso, con un film sottile di fase attiva. Diversi materiali possono in realtà essere impiegati come supporti quando viene utilizzata questa tecnica, a condizione che possano essere utilizzati come materiali elettrodi e che quindi abbiano una conducibilità elettrica non trascurabile. Questa tecnica prevede la generazione di un pH basico, in prossimità del substrato da rivestire, sfruttando la riduzione di anioni facilmente riducibili come NO_3^- o ClO_4^- ,^{111 112} oltre che all'elettrolisi dell'acqua e a reazione di adsorbimento e riduzione degli H^+ presenti in soluzione. L'insieme di questi processi elettrochimici, portano all'incremento del pH in prossimità della superficie elettrodica poiché da un lato si consumano ioni H^+ e dall'altro vengono generati ioni OH^- . In tutte le prove effettuate successivamente i nitrati sono gli anioni interessati dal processo riduttivo, e le reazioni coinvolte nel consumo degli ioni H^+ sono le seguenti:





L'elettrolisi di acqua e la riduzione dell'anione nitrato producono ioni OH⁻:



Tutte queste reazioni contribuiscono alla formazione sulla superficie elettrodica e vicino ad essa, dell'idrossido del metallo, secondo la reazione:



Tra le reazioni sopraelencate è difficile stabilire quali siano quelle che influenzano di più l'evoluzione del pH alla superficie dell'elettrodo. Alcuni studi sostengono la predominante azione della riduzione dei nitrati,¹¹³ mentre in altri casi si è osservato come la precipitazione di film idrossidici, come per esempio il Mg(OH)₂, sia favorita in presenza di cloruri, che non possono partecipare a reazioni di riduzione, piuttosto che di nitrati.¹¹⁴ Allo stesso modo, rese confrontabili sono state ottenute durante l'elettrosintesi di film di Ni(OH)₂ utilizzando soluzioni di nitrati, cloruri e solfati¹¹⁵ o perclorati nel caso di Cu(OH)₂, TiOH, Bi(OH)₃, e Pb(OH)₂.¹¹⁶ Si può quindi concludere che in situazioni reali l'E° non è l'unico parametro che definisce l'efficienza di una certa classe di reazioni, ma esistono una serie di fattori cinetici che giocano un ruolo cruciale durante questo tipo di sintesi elettrochimiche.¹¹⁶

Le reazioni di riduzione dell'anione nitrato sono caratterizzate da potenziali di riduzione maggiori rispetto alle reazioni di riduzione della maggior parte degli ioni metallici, per cui lo ione metallico si deposita al catodo sotto forma di idrossido o di composto idrotalcitico, se si sta considerando un sistema multimetallico. Tuttavia, nel caso in cui vengano considerati metalli facilmente riducibili, come per esempio il Rh, la riduzione del metallo (24) stesso può diventare una reazione competitiva con la riduzione dei nitrati.



Nel caso del Rh il suo potenziale formale di riduzione è -0.76 V in soluzione acida, ma esso decresce all'aumentare del pH, in accordo con il diagramma di Pourbaix mostrato in Fig 11.

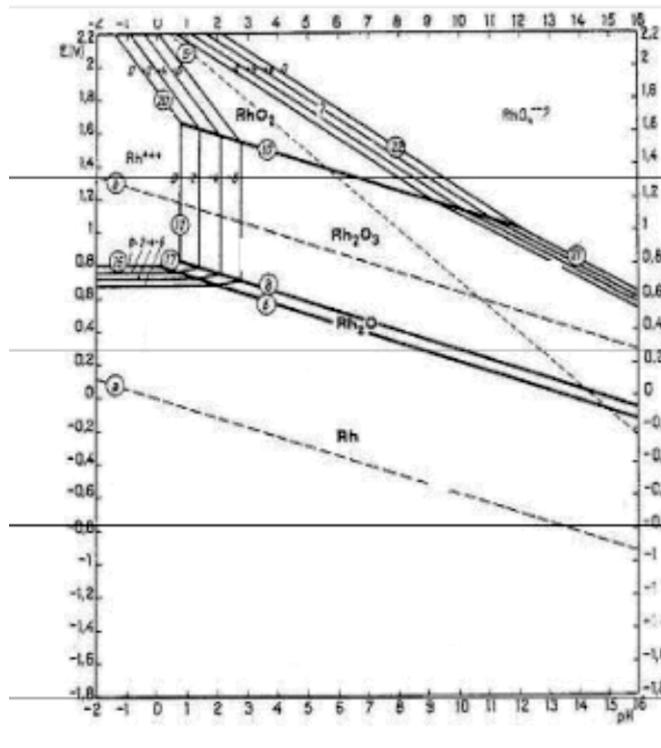


Fig 11 Diagramma di Pourbaix per il Rh

Da un punto di vista termodinamico, come indicato anche precedentemente, la reazione con l' E° più positivo sarà favorita sulle altre se viene applicato un potenziale o una corrente negativa all'elettrodo. Per diminuire la tendenza del Rh a ridursi durante la sintesi, il che nel nostro caso causerebbe una minore dispersione della fase attiva nello strato depositato e la presenza di cluster metallici già nel precursore catalitico, è perciò necessario controllare e correggere il pH iniziale della soluzione di lavoro.¹¹⁷ Questo genere di sintesi elettrochimica può essere condotta per via galvanostatica o potenziostatica. Nel primo caso si possono effettuare esperimenti controllando attentamente la velocità delle reazioni di riduzione coinvolte, permettendo l'ottenimento di film con una buona adesione e con la morfologia desiderata. Il controllo della corrente che attraversa l'elettrodo lavorante corrisponde infatti al flusso di elettroni necessari alla riduzione della specie interessate. Tuttavia sintesi di questo tipo possono portare a notevoli variazioni di potenziale, che possono quindi favorire reazioni 'parassite', come per esempio la riduzione diretta dei metalli considerati, che portano alla produzione di fasi non desiderate. La sintesi potenziostatica viene condotta in una classica cella a tre

elettrodi tramite l'applicazione di un potenziale opportuno, misurato rispetto all'elettrodo di riferimento impiegato, all'elettrodo lavorante. In questo caso generalmente abbiamo un decremento della corrente, dovuto per lo più alla velocità di diffusione degli ioni dal bulk alla superficie elettrodica. In funzione del potenziale applicato è in questo modo possibile depositare singole fasi con un buon grado di purezza.¹¹³

Questa tecnica offre diversi vantaggi rispetto ai metodi precedentemente descritti per la sintesi di composti idrotalcitici. In primo luogo tutte le reazioni avvengono vicine all'elettrodo e i prodotti vengono depositati sotto forma di strati sottili¹¹³ il cui spessore può essere facilmente variato da circa 100 nm fino ad alcuni μm agendo sul tempo di sintesi.¹¹⁸ In secondo luogo l'interfaccia solido/liquido permette la crescita di rivestimenti omogenei su qualunque tipo di supporto, senza limiti di forma, a condizione che il materiale di cui è costituito il supporto sia un conduttore elettrico.¹¹³ L'utilizzo di un contro elettrodo studiato ad hoc permette infatti di ottenere una polarizzazione uniforme dell'elettrodo lavorante, uniformando la decorrenza delle reazioni elettrochimiche considerate su tutta la superficie elettrodica. Questa è inoltre una tecnica che non necessita di temperature elevate, permette controllo cinetico della reazione tramite il controllo della corrente passante attraverso gli elettrodi e il controllo termodinamico tramite l'applicazione di un potenziale opportuno. Gli esperimenti non necessitano di preparazioni lunghe o difficoltose, e gli strumenti necessari sono facilmente reperibili e relativamente poco costosi.¹¹³

Ci sono comunque alcuni svantaggi, come per esempio il fatto che a temperatura ambiente questa tecnica elettrochimica porta in realtà alla formazione di fasi poco cristalline e quindi di difficile identificazione. Inoltre, come già indicato precedentemente, questo tipo di sintesi possono essere condotte unicamente su substrati conduttori.¹¹³

In conclusione possiamo quindi affermare che il successo di questo metodo di sintesi dipende da diversi parametri, la scelta degli elettrodi, del tipo di cella, la tecnica elettrochimica usata, la composizione e la concentrazione della soluzione di lavoro, la temperatura di lavoro e il pH, sia quello iniziale della soluzione di lavoro che quello sviluppato alla superficie dell'elettrodo.¹¹³

L'elettrosintesi o metodo dell'elettrogenazione di basi è ampiamente utilizzata per la sintesi di Ni(OH)_2 da soluzioni acquose di $\text{Ni(NO}_3)_2$ (catodi di nichel nelle batterie Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-Zn). Questo metodo è stato impiegato in diversi lavori come la deposizione di film d'argento su microreattori di acciaio inossidabile,¹¹⁹ per ottenere film di ZrO_2 ¹²⁰ o per depositare $\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ su uno strato di allumina.¹²¹ Sempre con questa tecnica sono già stati ottenuti buoni risultati nella deposizione di diversi ossidi e idrossidi, come Mg(OH)_2 ,¹²² Al_2O_3 ,¹²³ CeO_2 ,¹²⁴ and ZnO .¹²⁵ Inoltre è molto utilizzata per la realizzazione di elettrodi modificati con film a base di composti di tipo idrotalcite,¹²⁶ che possono essere impiegati per l'aumento dell'attività elettrocatalitica per l'ossidazione del metanolo,¹²⁷ o per lo sviluppo di sensori e biosensori per il rilevamento di una vasta gamma di analiti quali glucosio,¹²⁸ etanolo,¹²⁹ glifosato, glufosinate,¹³⁰ idrogeno perossido,¹³¹ urea,¹³² lattato,¹³³ ammine¹³⁴ e acido salicilico.¹³⁵

SCOPO

Questo lavoro di tesi ha avuto come obiettivo la preparazione di catalizzatori attivi nella reazione di ossidazione parziale catalitica, CPO, del metano per produrre gas di sintesi, syngas, costituito da idrogeno e monossido di carbonio.

I catalizzatori sono stati preparati tramite sintesi elettrochimica di composti di tipo idrotalcite a base di Rh/Mg/Al utilizzando come supporto schiume metalliche costituite da FeCrAlY. L'impiego di questo tipo di supporto comporta una serie di vantaggi, dallo sviluppo del catalizzatore all'ottimizzazione del processo catalitico in termini di prestazioni catalitiche, diminuzione degli "hot spots" termici, diminuzione delle perdite di carico e costi del catalizzatore.

Lo scopo principale di questo lavoro è stato la sintesi del catalizzatore per mezzo di una cella elettrochimica innovativa, che lavora in flusso, e quindi permette la continua rigenerazione della soluzione di sintesi, a differenza di quanto avviene in una cella elettrochimica standard a singolo comparto. La precipitazione dei composti di tipo idrotalcite si ottiene grazie alla tecnica di elettrogenazione di basi, ovvero grazie alla generazione di un pH basico all'interno della cella elettrochimica a seguito dell'applicazione di un potenziale catodico. Il pH generato è il parametro più importante e determina la natura e la qualità del materiale depositato. È sorta quindi la necessità di sviluppare un sensore potenziometrico miniaturizzato per la determinazione istantanea del pH durante la sintesi, da installare all'interno della schiuma stessa.

Negli ultimi step di questo lavoro di tesi è stato possibile correlare le prestazioni catalitiche dei catalizzatori sintetizzati con la cella elettrochimica in flusso, alle loro caratteristiche di morfologia superficiale ed alla composizione chimica, ma soprattutto è stato possibile confrontare le stesse prestazioni catalitiche con quelle ottenute sintetizzando i catalizzatori con la cella elettrochimica standard a singolo comparto.

CAPITOLO 2

PARTE SPERIMENTALE

2.1 Sintesi di catalizzatori per via elettrochimica

Nella preparazione dei catalizzatori considerati in questo lavoro di tesi sono stati utilizzati come supporti dei cilindri metallici con diametro di 10 mm ed altezza di 12 mm ritagliati da una lastra di schiuma metallica a base di FeCrAlY avente una porosità di 60 ppi ed una densità relativa del 5% mediante l'utilizzo di un tubo di ottone di diametro appropriato.

Le foams cilindriche vengono lavate in acetone al fine di eliminare eventuali residui organici derivanti dalla lavorazione o dal maneggiamento del materiale e asciugate in stufa. Successivamente esse vengono nuovamente lavate con acqua in modo da eliminare eventuali residui carboniosi dovuti al lavaggio con acetone, e nuovamente asciugate per poi esser rivestite col precursore catalitico, l'idrotalcite Rh/Mg/Al, tramite elettrodeposizione. La sintesi è condotta utilizzando una cella elettrochimica a tre elettrodi: l'elettrodo di riferimento (calomelano saturo, SCE), l'elettrodo di lavoro (nel nostro caso la foam, che viene collegata al potenziostato mediante tre fili di Pt), e l'elettrodo ausiliario o contro elettrodo (di platino, con differenti configurazioni geometriche). All'elettrodo di lavoro avvengono le reazioni elettrochimiche che portano all'aumento del pH e alla conseguente deposizione del precursore catalitico, quello di riferimento possiede un potenziale stabile per cui è impiegato per misurare il potenziale applicato all'elettrodo lavorante, mentre l'elettrodo ausiliario si utilizza per chiudere il circuito e permettere il passaggio di corrente. Le elettrosintesi sono effettuate utilizzando un potenziostato AUTOLAB PGSTAT128N (Metrohm) interfacciato con un PC.

Come spiegato nella parte introduttiva, le sintesi avvengono grazie all'applicazione di un potenziale catodico al supporto in una soluzione dei nitrati dei metalli delle HT che si vogliono sintetizzare. Le HT preparate sono state Mg/Al, Ni/Al e Rh/Mg/Al partendo da soluzioni con concentrazione totale dei metalli di 0.03M o 0.06M e rapporti molari dei

metalli in soluzione Mg/Al=3/1, Ni/Al=3/1, Rh/Mg/Al=5/70/25 in presenza o in assenza dell'elettrolita di supporto KNO_3 0.3M, per cui sono stati usati i seguenti reagenti: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma Aldrich, soluzione $\text{HNO}_3 >5\%$ w/w e Rh 10% w/w), KNO_3 (Sigma Aldrich). Le deposizioni sono state condotte anche in assenza dell'elettrolita di supporto evitando così la presenza dello ione potassio, che se presente migra verso la superficie dell'elettrodo di lavoro e si adsorbe sul filo stesso e sul precursore catalitico. In precedenti studi è stato verificato che la presenza di potassio nel catalizzatore peggiora le prestazioni catalitiche, inoltre nello stesso studio è stato possibile notare che sfruttando soltanto i nitrati dei metalli presenti in soluzione senza aggiungere una ulteriore quantità di nitrati da ridurre, viene incrementata la percentuale di Rh e Al presenti all'interno del film idrotalcitico. Questo incremento è dovuto al raggiungimento di pH inferiori nei pressi della foam durante la sintesi rispetto a quelli raggiunti con l'utilizzo di KNO_3 come elettrolita di supporto, favorendo maggiormente la precipitazione di Rh e Al rispetto al Mg.

Una volta portata a termine la deposizione le foams vengono lavate immergendole delicatamente in acqua distillata e asciugate in stufa a 40°C . Per ottenere il catalizzatore vero e proprio, e quindi la trasformazione dell'idrotalcite in ossido misto, e migliorare l'adesione del film al supporto si effettua la calcinazione a 900°C per 12 ore.

Precedenti lavori hanno dimostrato che è necessario correggere il pH della soluzione iniziale, per evitare la riduzione di Rh(III) a Rh(0) ($E^\circ = -0.76\text{V}$), in quanto come espresso nel diagramma di Pourbaix, Fig 11, aumentando il pH della soluzione il potenziale formale di riduzione del Rh decresce quindi partendo da una soluzione più basica rispetto al pH spontaneo della soluzione viene evitata la tendenza del Rh a ridursi a Rh metallico. Sono state studiate le caratteristiche del film idrotalcitico depositato in funzione dei potenziali di riduzione applicati e per la deposizione della nostra idrotalcite Rh/Mg/Al il miglior potenziale catodico da applicare è pari a -1.2V vs SCE .¹³⁶

Per le sintesi sono state utilizzate due celle elettrochimiche differenti al fine di confrontare sintesi effettuate in condizioni differenti, utilizzando cioè per alcune prove una cella elettrochimica classica e per altre una cella in flusso studiata ad hoc. Con questo ultimo set up dovrebbe infatti essere possibile condurre le sintesi minimizzando

l'influsso del moto diffusivo degli ioni e favorire la deposizione del precursore anche sulle zone più interne della schiuma metallica.

2.1.1 Cella standard a singolo comparto

Una foto della cella si mostra nella Fig 12. il controelettrodo è in questo caso costituito da una rete di Pt di 18 cm² che circonda completamente l'elettrodo lavorante tenendolo al centro della rete ad una distanza di 0.7 cm.

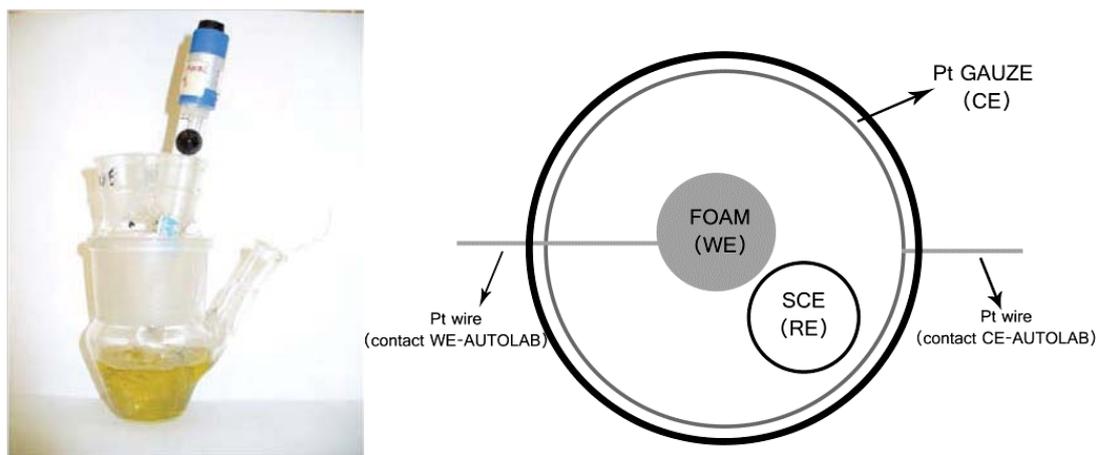


Fig 12 A sx cella standard; a dx schema della configurazione a tre elettrodi con retina di Pt come CE

Utilizzando questa cella elettrochimica il moto degli ioni (nitrati e cationi metallici) durante la sintesi è di tipo diffusivo. Non essendo previsto infatti alcun tipo di agitazione, via via che i nitrati vengono ridotti alla superficie dell'elettrodo gli OH⁻ prodotti portano alla precipitazione dei cationi metallici presenti, sulla superficie elettrodica e all'interfaccia elettrodo/soluzione. I catalizzatori preparati con la cella elettrochimica a singolo comparto sono stati studiati in lavori precedenti per cui la loro sintesi è stata effettuata per avere un confronto diretto con i successivi catalizzatori sintetizzati per la prima volta utilizzando la cella in flusso.

Tab 2 Campioni sintetizzati con la cella a singolo comparto durante il lavoro di tesi

Soluzione	Concentrazione Metalli	Potenziale di sintesi	Tempo di sintesi
Rh ₅ Mg ₇₀ Al ₂₅	0.03 M	-1.2 V	2000 s
Rh ₅ Mg ₇₀ Al ₂₅	0.06 M	-1.2 V	2000 s

2.1.2 Cella in flusso

La cella in flusso, mostrata in Fig 13, non è una cella a singolo comparto ma i tre elettrodi sono posti in comparti separati. L'elettrodo di lavoro è lo stesso utilizzato nella cella standard e posizionato nella zona centrale della cella elettrochimica, all'interno di un setto poroso cilindrico che, collegato a entrambe le estremità a due tubi di vetro, costituisce il canale dentro cui viene fatta fluire la soluzione. Il controelettrodo è un filo di Pt inserito nella camicia della cella, avvolge completamente il setto poroso centrale dove è posto il WE. Infine l'elettrodo di riferimento, lo SCE, è posto nella zona superiore della cella ed è collegato al bulk della soluzione tramite il capillare di Luggin, la cui estremità è posta nei pressi dell'elettrodo di lavoro.

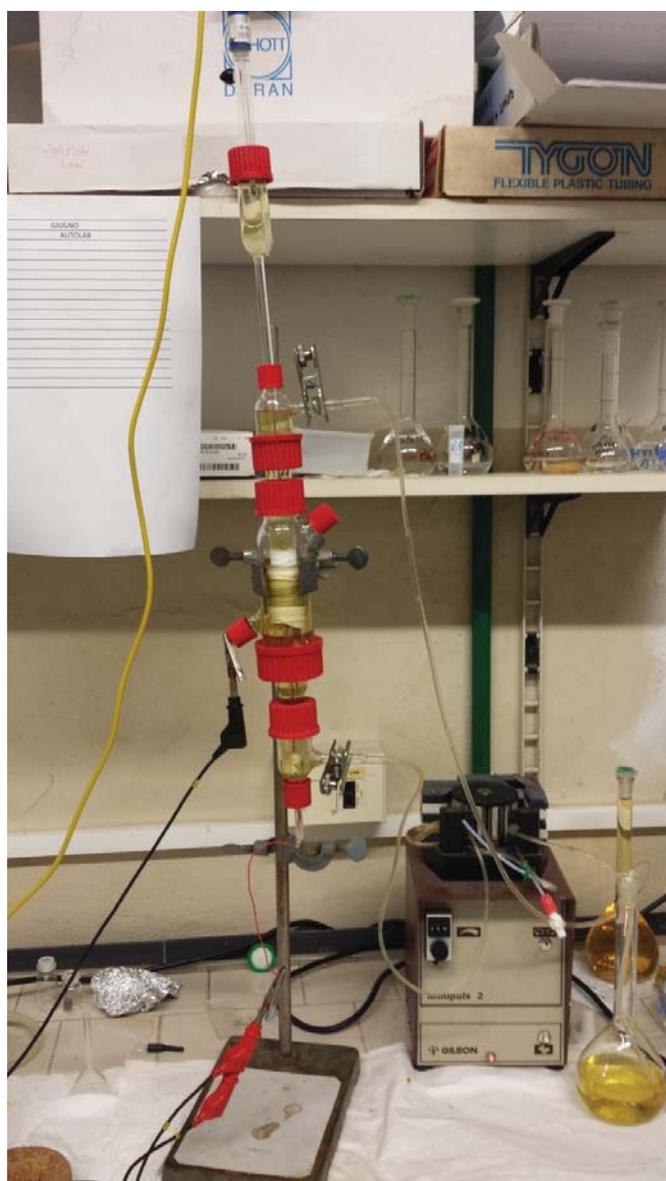


Fig 13 Cella in flusso durante una sintesi e pompa peristaltica

La caratteristica principale di questa cella è che la soluzione viene fatta circolare al suo interno per mezzo di una pompa peristaltica per garantire il rinnovo della soluzione all'elettrodo di lavoro, favorendo così una maggior disponibilità di ioni metallici sia all'esterno che all'interno della foam. Prima di iniziare le prove di sintesi con la cella in flusso è stata effettuata la taratura della pompa peristaltica nella configurazione impiegata nelle elettrodeposizioni.

Perciò impostando i diversi flussi nominali della pompa peristaltica che vanno da 0.01mL/min a 10.00mL/min è stato misurato il volume di acqua flussato all'interno della pompa per un determinato tempo come riportato in Tab 3.

Tab 3 Valori dei flussi reali in relazione ai flussi nominali della pompa peristaltica

Tempo (min)	Volume Misurato (mL)	Flusso Teorico (mL/min)	Flusso Reale (mL/min)
1	1.1	1.5	1.1
1	1.75	2	1.75
1	1.9	3	1.9
1	2.5	4	2.5
1	3.1	5	3.1
1	3.5	6	3.5
1	4.1	7	4.1
1	4.7	8	4.7
1	5.0	9	5.0
1	5.5	10	5.5

Per aver conferma della possibilità di effettuare sintesi di catalizzatori con la cella in flusso e per ottimizzarne i parametri come tempo e flusso impiegato, sono state effettuate elettrodeposizioni di composti idrotalcitici precedentemente studiati.¹³⁶ Sono state ottenute HT Ni/Al e Mg/Al entrambe con rapporto molare 3/1 e partendo da soluzioni dei nitrati dei metalli con concentrazione totale 0.03M, utilizzando KNO₃ 0.3M come elettrolita di supporto. Dopo aver avuto riscontro positivo delle deposizioni, sono state sintetizzate HT partendo dalle stesse soluzioni di Mg/Al in assenza di KNO₃, per

ottimizzare la sintesi dell'idrotalcite partendo dalle condizioni il più vicino possibile a quelle impiegate per la sintesi del precursore catalitico di nostro interesse. Oltre alla composizione della soluzione di partenza, sono state eseguite prove per individuare le migliori condizioni di sintesi, variando parametri quali il tempo di sintesi, il potenziale di lavoro e il flusso di soluzione nella cella. Infine sono stati sintetizzati alcuni precursori catalitici contenenti Rh/Mg/Al in rapporto molare 5/70/25, modificando il tempo di deposizione in modo da individuare le condizioni migliori per ottenere un catalizzatore efficace. Le soluzioni ed i parametri impiegati nelle sintesi con la cella in flusso sono tutte elencate in Tab 4.

Tab 4 Campioni sintetizzati con la cella in flusso durante il lavoro di tesi

Soluzione	Concentrazione Metalli	Potenziale di sintesi	Tempo di sintesi	Flusso nominale (mL/min)
Ni ₃ Al ₁ + KNO ₃	0.03 M	-1.0 V	1000 s	2
Ni ₃ Al ₁ + KNO ₃	0.03 M	-1.2 V	1000 s	2
Ni ₃ Al ₁ + KNO ₃	0.03 M	-1.2 V	1000 s	1
Mg ₃ Al ₁ + KNO ₃	0.03 M	-1.0 V	1000 s	2
Mg ₃ Al ₁ + KNO ₃	0.03 M	-1.2 V	1000 s	2
Mg ₃ Al ₁ + KNO ₃	0.03 M	-1.2 V	1000 s	0
Mg ₃ Al ₁ + KNO ₃	0.03 M	-1.2 V	750 s	2
Mg ₃ Al ₁ + KNO ₃	0.03 M	-1.2 V	500 s	2
Mg ₃ Al ₁ + KNO ₃	0.03 M	-1.2 V	250 s	2
Mg ₃ Al ₁ + KNO ₃	0.03 M	-1.2 V	1000 s	4
Mg ₃ Al ₁ + KNO ₃	0.03 M	-1.2 V	500 s	4
Mg ₃ Al ₁	0.03 M	-1.2 V	1000 s	2
Mg ₃ Al ₁	0.03 M	-1.2 V	500 s	2
Mg ₃ Al ₁	0.03 M	-1.2 V	2000 s	2
Rh ₅ Mg ₇₀ Al ₂₅	0.03 M	-1.2 V	2000 s	2
Rh ₅ Mg ₇₀ Al ₂₅	0.03 M	-1.2 V	1500 s	2
Rh ₅ Mg ₇₀ Al ₂₅	0.03 M	-1.2 V	1000 s	2

2.2 Studio del pH

Come introdotto precedentemente, la valutazione del pH che si raggiunge in prossimità della superficie della foam è di fondamentale importanza: questo è il fattore fondamentale per precipitare ossidi e idrossidi di metalli, poiché determina la fase che precipita all'elettrodo di lavoro. Il pH generato nei pressi della superficie della schiuma durante l'elettrosintesi è stato stimato in lavori precedenti utilizzando indicatori acido-base all'interno della soluzione di sintesi. Un ulteriore step è stato quello di impiegare un elettrodo a vetro avvolto da una retina di Pt come WE per misurare il pH generato nei pressi della retina stessa.¹³⁶ Tuttavia non è stato possibile valutarlo accuratamente all'interno della schiuma così da ottimizzare le condizioni di sintesi anche all'interno della foam. Per riuscire a valutare il pH interno è stato necessario spostare l'attenzione verso lo studio di un sensore miniaturizzato. Uno studio precedentemente condotto ha portato allo sviluppo di un sensore potenziometrico per il pH a base di un composto idrotalcitico contenente Co e Al utilizzando il glassy carbon (GC) come supporto elettrodico.¹³⁷ Il film idrotalcitico di Co e Al risulta sensibile al pH grazie alla presenza del Co nei due stati di ossidazione II e III per cui si instaura il seguente equilibrio¹³⁸:



Con la stessa metodologia è stata studiata, in questo lavoro di tesi, la deposizione dello stesso composto utilizzando come supporto un filo di Pt. Questa geometria è stata scelta poiché in questo modo il sensore può essere inserito all'interno della schiuma metallica, permettendo la valutazione migliore dell'evoluzione del pH durante la sintesi.

Per lo sviluppo del sensore è stata impiegata una cella elettrochimica a singolo comparto con la configurazione di tre elettrodi, utilizzando il potenziostato AUTOlAb PGSTAT128N. Il supporto viene pulito in H₂SO₄ 0.1M, ottenuto a partire da H₂SO₄ 98% (Sigma Aldrich), prima in un bagno ad ultrasuoni ed in seguito con la tecnica della voltammetria ciclica. Per ottenere il sensore viene elettrodepositata una idrotalcite a base di Co e Al sul supporto di Pt partendo da una soluzione di Co(NO₃)₂*6H₂O (Sigma Aldrich) e Al(NO₃)₃*9H₂O (Sigma Aldrich) con concentrazione totale dei metalli di 0.03M in rapporto molare 3/1 e KNO₃ (Sigma Aldrich) 0.3M come elettrolita di supporto. L'elettrodeposizione del film sul filo di Pt si realizza applicando un potenziale catodico di -0.95V vs SCE per 60s; dopo la deposizione il sensore viene lavato

delicatamente in acqua distillata e lasciato asciugare per 10 minuti a temperatura ambiente. Per poter essere impiegato nella misura del pH, il sensore deve essere attivato elettrochimicamente in NaOH 0.1M preparato a partire da NaOH in pellet (Sigma Aldrich), effettuando tre cicli con la tecnica della voltammetria ciclica, con potenziale di partenza di 0 V vs SCE e valore del potenziale dell'onda di ritorno di 0.6V vs SCE, con una velocità di scansione di 50 mV/s.

A causa della scarsa aderenza del film idrotalcitico alla superficie del filo di Pt si è resa necessaria l'aggiunta di un polimero che aumentasse l'adesione tra materiale depositato e supporto. Diversi articoli in letteratura¹³⁹ hanno infatti individuato un miglioramento dell'adesione di film simili a quelli considerati nello sviluppo di questo sensore in seguito all'aggiunta di polidialildimetilammonio cloruro, PDDA, soluzione al 20% in H₂O (Sigma Aldrich), o polietilenimina, PEI, soluzione al 50% in H₂O (Sigma Aldrich), durante questo tipo di sintesi. Anche in questo caso sono state eseguite diverse prove modificando le quantità di polimero aggiunto, individuando sperimentalmente la concentrazione di PEI pari a 0.5g/L come concentrazione ottimale, dopo aver utilizzato anche concentrazioni di 1g/L e 2.5g/L.

Per verificare la risposta del sensore nei confronti del pH è stata utilizzata la configurazione della cella a tre elettrodi a singolo comparto, il potenziostato AUTOlabs PGSTAT128N e l'elettrodo a vetro Metrohm in dotazione, effettuando due differenti tipi di prove: la prima è stata effettuata una misura potenziometrica sul sensore addizionando una base o un acido ad una soluzione di KNO₃ e misurando il pH della soluzione con l'elettrodo a vetro così da mettere in relazione il potenziale registrato al pH; la seconda prova è stata quella di tarare il sensore per registrare direttamente il pH in funzione delle aggiunte di acido o di base alla soluzione di partenza e confrontare la risposta col pH reale della soluzione.

2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori sono stati caratterizzati morfologicamente tramite microscopio a scansione elettronica (SEM) mentre l'analisi EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) ha

fornito dati riguardo la composizione dei film depositati. I campioni sono stati analizzati prima e dopo calcinazione ed anche dopo il loro impiego in reattore nella reazione di CPO.

Il microscopio a scansione elettronica, SEM, impiegato è un EVO 50 EP (LEO ZEISS) con microsonda a dispersione di energia (EDS) Oxford Instruments INCA ENERGY 350 equipaggiato di un sistema INCASmartMap.

Questo strumento, grazie ad un fascio di elettroni che colpisce il campione, è in grado di fornire informazioni morfologiche, compositive e strutturali.

Gli elettroni, generati solitamente da un filamento metallico, sono accelerati grazie ad un anodo presente in prossimità del filamento; l'energia raggiunta dagli elettroni varia tra i 20 kV e i 30 kV.

Il fascio elettronico primario è scansionato sul campione, posto in una camera ad alto vuoto, grazie ad un sistema costituito da lenti elettromagnetiche e bobine di scansione; gli elettroni, penetrando nel campione, perdono energia che viene riemessa sotto forma di elettroni secondari, che vanno a costituire l'immagine finale, e di raggi X che permettono l'analisi elementare qualitativa e quantitativa del campione (EDS). L'emissione degli elettroni secondari può verificarsi solo se la superficie del campione è elettricamente conduttiva.

2.4 Test Catalitici

La valutazione dell'attività catalitica è condotta in un impianto sperimentale descritto in Fig 14.

Per i test catalitici si utilizza un reattore tubolare di quarzo con un diametro interno di 10mm; sul fondo del reattore si inserisce un monolita di α Al₂O₃ che funge da supporto ad uno strato di lana di quarzo impaccata. Successivamente si inseriscono due schiume metalliche calcinate le quali aderiscono perfettamente alle pareti del reattore evitando problemi di by-pass.

Il reattore così caricato è inserito all'interno di un forno riscaldato elettricamente da 500W. Prima di iniziare i test catalitici, il catalizzatore deve essere ridotto in situ, per cui viene fatto passare un flusso di una miscela H_2/N_2 per due ore a $750^\circ C$.

Durante le prove catalitiche la temperatura del forno è mantenuta costante a $750^\circ C$, mentre quella del letto catalitico varia in funzione dell'esotermicità o endotermicità dei processi. Grazie ad una termocoppia rimovibile chromel-alumel, inserita in un porta termocoppia di quarzo, si è monitorata la temperatura in cima al letto catalitico. Per i test sono state utilizzate due differenti miscele di gas, $CH_4/O_2/He$ e $CH_4/O_2/N_2$, con rapporti molari pari a 2/1/20 e 2/1/4 v/v. Il gas di diluizione è stato modificato in itinere perché si è stati costretti ad abbandonare l'impiego di He a favore di N_2 . Oltre alle differenti concentrazioni della miscela di reazione, sono state utilizzate anche velocità spaziali, GHSV, differenti modificando i flussi in ingresso al reattore, quindi modificando anche i tempi di contatto-permanenza nel letto catalitico ($63,000\ h^{-1}$; $38,400\ h^{-1}$; $14,800\ h^{-1}$; $15,000\ h^{-1}$; $11,500\ h^{-1}$).

Il flusso di gas che attraversa il reattore, prima di raggiungere il GC per le analisi online, viene privato delle eventuali tracce di umidità grazie ad un sistema di condensazione posto al di sotto del forno ed un successivo essiccatore contenente drierite (solfato di calcio anidro).

La corrente di gas, raggiunge il gascromatografo dotato di due colonne Carbosphere impaccate e due detector a conducibilità termica TCD:

Per l'analisi dell' H_2 il gas di trasporto è N_2 (20 ml/min), mentre per l'analisi di O_2 , CO, CH_4 e CO_2 è He o Ar; le colonne sono sottoposte ad una programmata di temperatura per separare gli analiti. Durante il periodo di durata di questa tesi di laurea è stata modificata la programmata di temperatura a causa del passaggio da He ad Ar come carrier; sotto sono riportate entrambe:

Carrier He:

- isoterma a $45^\circ C$ per 5 minuti,
- una rampa di T di $10^\circ C/min$ fino a $120^\circ C$
- una rampa di T di $15^\circ C/min$ fino a $160^\circ C$

Carrier Ar:

- isoterma a 45 °C per 9 min
- rampa di T di 5°C/min fino a 60 °C
- isoterma a 60 °C per 7.5 min
- rampa di 15 °C/min fino a 150 °C

La conversione del CH₄ e le selettività in CO e H₂ sono state calcolate utilizzando le seguenti formule:

$$\text{Conv. CH}_4 = \frac{F_{\text{CH}_4\text{in}} - F_{\text{CH}_4\text{out}}}{F_{\text{CH}_4\text{in}}} * 100 = \frac{F_{\text{CO out}} + F_{\text{CO}_2\text{out}}}{F_{\text{CO out}} + F_{\text{CO}_2\text{out}} + F_{\text{CH}_4\text{out}}} * 100$$

$$\begin{aligned} \text{Conv. CO}_2 &= \frac{F_{\text{O}_2\text{in}} - F_{\text{O}_2\text{out}}}{F_{\text{O}_2\text{in}}} * 100 \\ &= \frac{0.5 * F_{\text{CO out}} + F_{\text{CO}_2\text{out}} + 0.5 * F_{\text{H}_2\text{O out}}}{0.5 * F_{\text{CO out}} + 0.5 * F_{\text{H}_2\text{O out}} + F_{\text{CO}_2\text{out}} + F_{\text{O}_2\text{out}}} * 100 \end{aligned}$$

$$\text{Sel. H}_2 = \frac{0.5 * F_{\text{H}_2\text{ out}}}{F_{\text{CO out}} + F_{\text{CO}_2\text{ out}}} * 100$$

$$\text{Sel. CO} = \frac{F_{\text{CO out}}}{F_{\text{CO out}} + F_{\text{CO}_2\text{ out}}} * 100$$

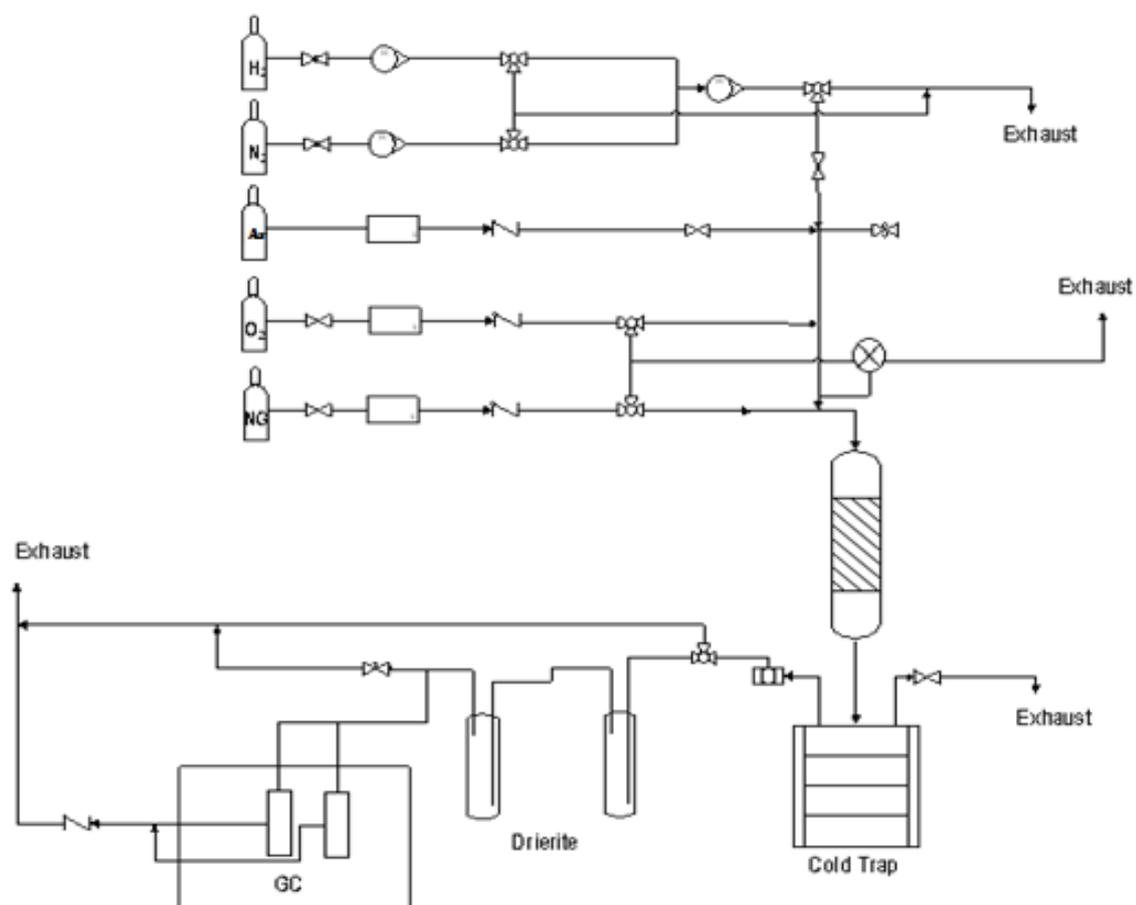


Fig 14 Rappresentazione schematica dell'impianto di laboratorio impiegato per i test catalitici.

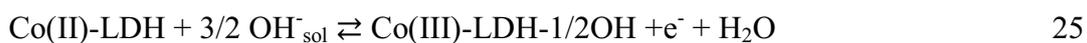
CAPITOLO 3

RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Sensore per il pH

Il sensore potenziometrico per il pH si basa su un filo di platino ricoperto dall'HT Co(II)/Co(III)/Al(III). Ovviamente non è possibile utilizzare un supporto con geometria diversa poiché si perderebbe la possibilità di misurare il pH anche all'interno della schiuma metallica. La sensibilità al pH di tale elettrodo è stata dimostrata in un recente lavoro di Mignani et al.¹³⁷ in cui l' HT Co/Al era elettrodepositata utilizzando una soluzione di Co(NO₃)₂ e Al(NO₃)₃ con rapporto Co/Al=3/1, concentrazione totale di 0.03M in KNO₃ 0.3M e applicando un potenziale catodico di -1.0V vs SCE per un tempo di 60s) su un elettrodo di GC e parte dei siti di cobalto successivamente ossidati a cobalto +3.

Il segnale potenziometrico registrato con il sensore in funzione del pH è spiegato dal fatto che, nell'HT Co(II)/Co(III)/Al il cobalto è presente in due diversi stati di ossidazione e l'equilibrio che si genera sulla struttura idrotalcitica può essere scritto come¹³⁸



Il sensore realizzato sul supporto di glassy carbon presenta una risposta veloce e stabile nel tempo nei confronti del pH come è possibile vedere in Fig 15.¹³⁷ La misura riportata è stata effettuata con l'utilizzo di una cella elettrochimica con la configurazione a tre elettrodi in cui l'elettrodo lavorante è il sensore, grazie il quale viene registrato il potenziale della cella in funzione del pH, quest'ultimo registrato con l'elettrodo a vetro collegato al modulo px1000 del potenziostato, che permette l'acquisizione di un secondo segnale senza che vi siano interferenze fra le due misure.

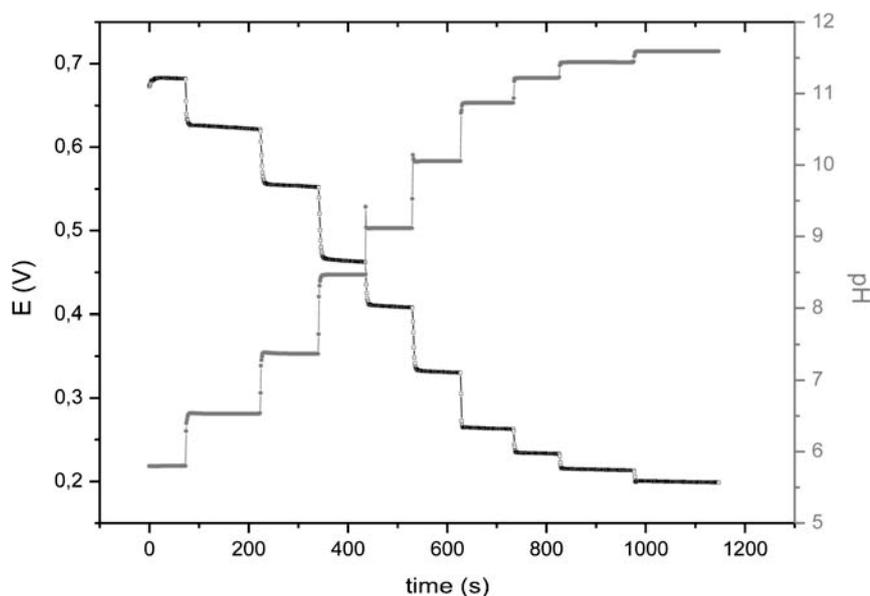


Fig 15 Potenziale misurato con il sensore e contemporaneamente pH misurato con l'elettrodo a vetro¹³⁷

L'equazione di Nernst permette di esprimere il potenziale del sistema in esame in funzione delle attività delle componenti del sistema:

$$E = E^{\circ} + \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{Co(III)}}{a_{Co(II)} a_{OH^{\bullet}}} \quad 26$$

Dato che il rapporto tra i centri di Co(III) e Co(II) presenti nella struttura idrotalcitica sono costanti l'equazione di Nernst può essere riscritta come segue:

$$E = -\frac{3RT}{2F} \ln a_{OH^{\bullet}} + \text{costante} \quad 27$$

Tale espressione permette di prevedere, a 25°C una retta E vs pH lineare con pendenza pari a $(3/2) \times 59.16 \text{ mV}$.

La realizzazione del sensore su filo di platino, invece che su GC, consiste di più stadi, ognuno dei quali deve essere ottimizzato al fine di ottenere un dispositivo stabile.

Gli studi condotti fin'ora sono da ritenersi preliminari, in quanto ancora molto lavoro deve essere fatto per migliorare questo sensore miniaturizzato.

3.1.1 Deposizione Co_3Al_1 -PEI

Prima di ogni sintesi la superficie del filo impiegato come supporto ed elettrodo di lavoro è stata pulita mediante voltammetria ciclica in acido solforico, in modo da rendere più reattiva la superficie e favorire l'adesione del film elettrodepositato.

Per l'elettrodeposizione dell'HT a base di Co e Al, è stata dapprima studiata l'influenza del potenziale catodico da applicare al filo di Pt per rivestirlo con un film di HT uniforme. I potenziali studiati sono stati -1.0 V, -0.95V e -0.9V vs SCE. Lo studio del potenziale si effettua perché ogni supporto possiede una sua conducibilità che può comportare una differente sovratensione da dover applicare per ottenere gli stessi risultati.

Applicando un potenziale di -1.0V vs SCE la deposizione risulta ostacolata su Pt perché a seguito delle reazioni di riduzione che avvengono al WE si genera una elevata quantità di bolle di idrogeno sul supporto facendo sì che, nonostante si applichi un potenziale ideale per la deposizione del film idrotalcitico a base di Co/Al, questo non risulta omogeneo sull'elettrodo di lavoro e solo in poche zone si nota la presenza di materiale depositato. Un potenziale di -0.9V vs SCE non porta alla generazione di bolle di idrogeno visibili nei pressi del supporto ma non risulta sufficientemente catodico da consentire una buona deposizione ed adesione del film. Questo è dovuto al fatto che il potenziale applicato non è sufficiente per incrementare abbastanza il pH sulla superficie del filo, permettendo così la precipitazione dell'idrotalcite, nel tempo di lavoro impiegato (60s). E' stato applicato quindi un potenziale intermedio tra -1.0V e -0.9V vs SCE, supponendo ci si potesse in questo modo trovare nella condizione ideale per effettuare la sintesi. Applicando il potenziale di -0.95V vs SCE, si ha la formazione di un film di idrotalcite uniforme e ben distribuito su tutto il supporto.

Dopo aver elettrodepositato il film di HT è necessario attivarlo, mediante CV in NaOH 0.1 M. Durante questo secondo stadio il colore del film passa da azzurro chiaro, che non è sempre ben visibile anche a causa del sottile spessore dello strato, ad un colore con una tonalità compresa tra il marrone scuro ed il nero, decisamente più contrastante rispetto al colore del filo di Pt e questo ci consente di ispezionare visivamente la presenza e l'uniformità del ricoprimento. La presenza del film, anche se in piccole quantità, si può confermare nel voltammogramma dell'attivazione in NaOH 0.1M, che sarà descritto in seguito. Nel grafico è possibile infatti vedere il picco legato alla formazione dei siti pH-

sensibili, ove presente, che conferma inoltre l'avvenuta deposizione del film, anche se non uniforme e non ben visibile fisicamente sul supporto.

Nonostante sia stato trovato il potenziale migliore per la sintesi, questa non è sempre riproducibile: spesso il film non aderisce bene al supporto e si stacca da esso nella stessa soluzione impiegata per l'elettrodeposizione o durante il lavaggio in acqua, prima o dopo l'attivazione in NaOH. Da qui è nata la necessità di migliorare l'adesione del film tramite l'impiego di un polimero.

Basandoci su lavori trovati in letteratura, sono state eseguite inizialmente sintesi inserendo in soluzione il polimero poli(dialildietilammoniocloruro), PDDA,¹³⁹ in concentrazioni variabili da 0.5g/L a 2.5g/L. In questo caso non è stato però possibile ottenere un film aderente al supporto a prescindere dalla quantità di polimero aggiunta alla soluzione di lavoro. Si è quindi pensato di utilizzare un altro polimero, polietilenimina, (PEI) per raggiungere lo scopo prefissato. Anche in questo caso sono state impiegate soluzioni con differenti concentrazioni di polimero: 0.5g/L, 1g/L e 2.5g/L. Utilizzando le due concentrazioni inferiori sono stati ottenuti risultati positivi: si ha deposizione del film con conferma visiva sul supporto oltre che quella data dal voltammogramma di attivazione. Utilizzando la soluzione con PEI a 2.5g/L, il film generato si stacca dal filo di Pt immediatamente, rimanendo visibile per alcuni secondi per ridisciogliersi nella stessa soluzione di sintesi. Questo fa presupporre che un'alta quantità di polimero all'interno del film abbia un effetto negativo sull'adesione del film al supporto, probabilmente dovuta a un eccessivo inspessimento dello strato depositato.

Le sintesi realizzate con le soluzioni contenenti PEI 0.5g/L e 1g/L sono state studiate in modo più approfondito, prendendo in considerazione anche l'influenza dei tempi di sintesi impiegati: 30s, 60s e 120s. Il tempo inferiore, 30s, non è sufficiente per permettere la generazione di un film omogeneo e il filo di Pt risulta essere solo leggermente rivestito; a 60s si forma invece un film omogeneo e ben aderente al filo di Pt; aumentando ulteriormente il tempo di sintesi fino a 120s si genera un film con caratteristiche simili a quello generato utilizzando la soluzione con una concentrazione di PEI di 2.5g/L. Anche in questo caso si nota la formazione di uno strato molto spesso confermando l'ipotesi che aumentando eccessivamente lo spessore e inserendo una elevata quantità di polimero all'interno del film idrotalcitico l'adesione peggiori.

Da tutte le prove eseguite è risultato che le migliori condizioni di sintesi si hanno impiegando un potenziale catodico di -0.95V per un tempo di 60s. E' stato possibile affermare inoltre che il film idrotalcitico più stabile e ripetibile si ottiene con la soluzione di PEI a 0.5g/L . Utilizzando la concentrazione di 1g/L infatti, a volte il film si stacca dal supporto subito dopo la sintesi o durante il lavaggio in acqua prima o dopo l'attivazione in NaOH come si verifica per le deposizioni effettuate con soluzioni in assenza della PEI.

In Fig 16 è mostrata una tipica curva cronoamperometrica ottenuta in fase di elettrodeposizione; tale andamento si riscontra in tutte le sintesi effettuate ed è l'andamento tipico delle curve registrate durante esperimenti cronoamperometrici. Vi è infatti una netta diminuzione dell'intensità di corrente nei primi istanti della misura per poi raggiungere un plateau. Questo andamento è facilmente spiegabile con il consumo iniziale dei nitrati che si trovano nei pressi della superficie elettrodica, che devono poi diffondere dal bulk della soluzione di lavoro verso l'elettrodo stesso. Al plateau si raggiunge l'equilibrio fra la velocità di diffusione degli ioni e il loro consumo che porta alla produzione di OH^- , come spiegato in precedenza.

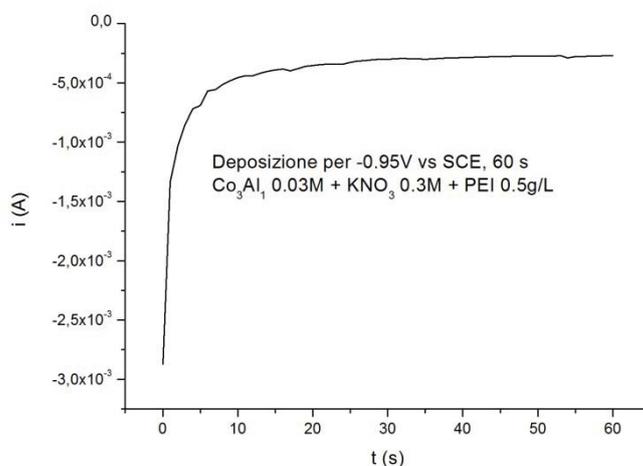


Fig 16 Cronoamperogramma di deposizione del film idrotalcitico su filo di Pt

3.1.2 Attivazione del sensore.

Il processo di attivazione risulta fondamentale per rendere il sensore sensibile alle variazioni di pH. Per attivare il film di idrotalcite Co_3Al_1 , lo studio trovato in letteratura utilizza la tecnica della voltammetria ciclica in una soluzione di NaOH 0.1M , partendo

da un potenziale di 0 V vs SCE con un potenziale dell'onda di ritorno di 0.7V vs SCE e velocità di scansione di 50mV/s.¹³⁷

Non appena viene applicato il potenziale anodico si ha un cambiamento di fase irreversibile che causa la formazione dell'HT Co(II)/Co(III)/Al(III). Questa fase così generata è stabile e la frazione di cobalto ossidata allo stato di ossidazione +3 non può essere ridotto allo stato +2. Nei cicli successivi al primo si registrano due picchi stabili di due coppie reversibili, Co(II)/Co(III) e Co(III)/Co(IV).¹³⁷

È stata registrata la voltammetria di attivazione del film idrotalcitico sul filo di Pt, Fig 17, partendo dalle condizioni impiegate per il sensore sintetizzato su glassy carbon.

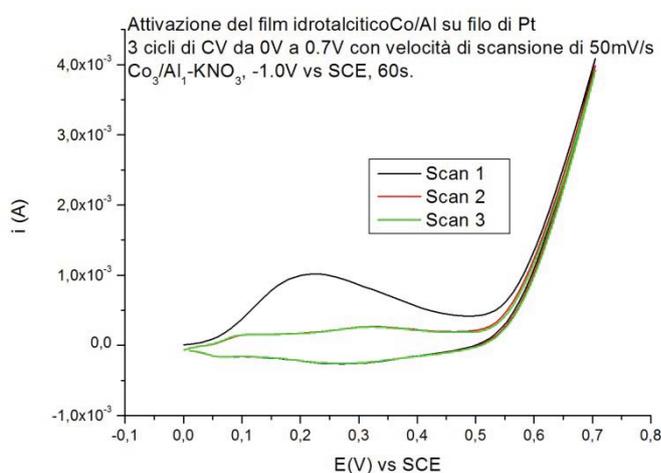


Fig 17 Voltammetria ciclica di attivazione del film di HT a base di Co/Al senza l'aggiunta di PEI

L'andamento della voltammetria ciclica è del tutto simile a quello descritto in letteratura ed illustrato in precedenza. Dal voltammogramma è possibile notare infatti il picco di ossidazione irreversibile nel corso della prima scansione. Come è avvenuto nello studio del potenziale di sintesi, anche in questo caso è necessario studiare l'intervallo di potenziale più idoneo ad attivare il film sull'elettrodo senza danneggiarlo. Per cui sono stati impiegati potenziali inferiori a 0.7V vs SCE, ovvero 0.5V e 0.6V vs SCE. Un'analisi più approfondita del valore da impiegare è stata effettuata per il sensore preparato utilizzando anche il polimero PEI insieme al precursore idrotalcitico perché modificando il film originario, anche la risposta nel processo di attivazione può subire delle variazioni. Come si può notare osservando i voltammogrammi riportati in Fig 18, la forma del segnale cambia in funzione della quantità di polimero aggiunta e il picco di attivazione

tende a spostarsi verso valori più anodici in seguito all'aggiunta del polimero nella soluzione di lavoro, passando da circa 0.2-0.25V (Fig 17) a valori compresi fra 0.4V e 0.55V, Fig 18. Questo indica che il processo di attivazione è più difficoltoso, il che potrebbe portare a conseguenze anche sull'efficienza del sensore durante la misura del pH. È necessario evitare la generazione di bolle sull'elettrodo, ma nel contempo lo studio deve portare a scegliere un potenziale che sia in grado di ossidare efficacemente i siti di Co(II) a Co(III) nel film idrotalcitico. E' stato quindi scelto il potenziale di 0.6V come potenziale di inversione, poiché permette di limitare l'evoluzione di ossigeno alla superficie del filo di Pt permettendo comunque un'efficace attivazione del film idrotalcitico.

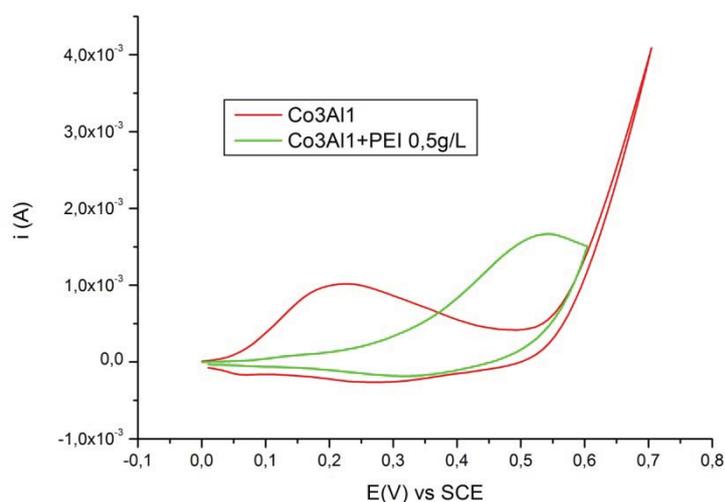


Fig 18 Primo ciclo di voltammetria ciclica di attivazione del film idrotalcitico sintetizzato in presenza della PEI e di quello sintetizzato senza PEI

3.1.3 Prove di misure del potenziale/pH col sensore

Per verificare che il sensore realizzato sul filo di Pt come supporto risponda correttamente al pH e possa essere quindi applicato all'interno della foam durante la sintesi del precursore catalitico, sono state effettuate prove di aggiunte di acido o di base ad una soluzione di KNO_3 registrando il potenziale della cella con il sensore e contemporaneamente il pH con l'elettrodo a vetro come riportato nel lavoro di riferimento.¹³⁷ Nel grafico riportato in Fig 19 è possibile vedere come l'elettrodo risponda velocemente e sensibilmente a variazioni di pH, avendo inoltre una buona

stabilità nel tempo. Per pH basici, che sono i pH di nostro interesse durante le sintesi del precursore catalitico sulla schiuma metallica, il sensore mostra sempre una buona risposta fra 9 e 11.5 (intervallo entro il quale avviene la precipitazione di tutti i composti considerati in questo lavoro), mentre tende ad andare in saturazione avvicinandosi a 12. Per verificare la sensibilità del sensore a questi valori di pH si è partita da una soluzione basica a pH 12 contenente KNO_3 0.3 M per effettuare aggiunte di HNO_3 in modo tale da scansionare accuratamente tutto il range del pH di nostro interesse. Da questa prova risulta che il film idrotalcitico di Co/Al è ideale per registrare pH basici. Una volta raggiunto il valore di 7 sono state effettuate aggiunte di acido più consistenti soltanto per verificare che il sensore risponda anche a pH acidi in quanto le soluzioni di partenza per eseguire le sintesi del precursore catalitico sono corrette ad un valore di pH pari a 3.8, quindi si ha la necessità che il film depositato su Pt sia sensibile anche a pH acidi anche se questi vengono mantenuti soltanto fino a che non venga applicato il potenziale catodico per consentire la deposizione dell'HT sulla schiuma metallica.

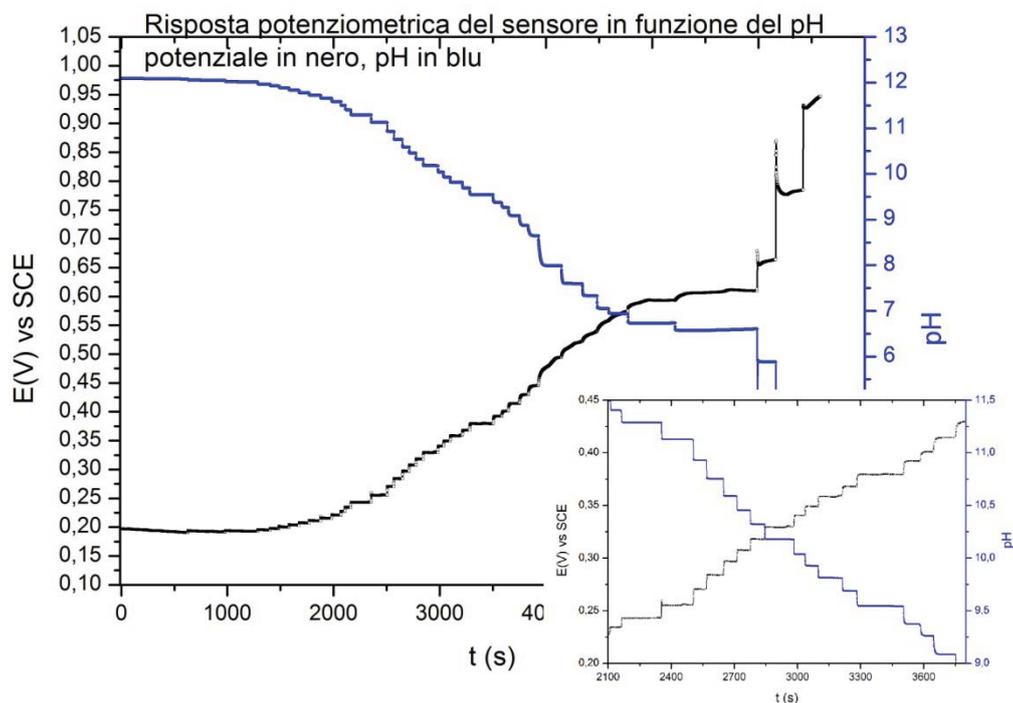


Fig 19 Misura potenziometrica con il sensore nel tempo in funzione del pH. In set con ingrandimento della risposta tra i valori di pH 9-11.5.

Per verificare che la misura del potenziale con il sensore abbia la risposta prevista dall'equazione di Nernst al variare del pH sono stati riportati in grafico, Fig 20, i valori di potenziale registrati in Fig 19 in funzione del pH.

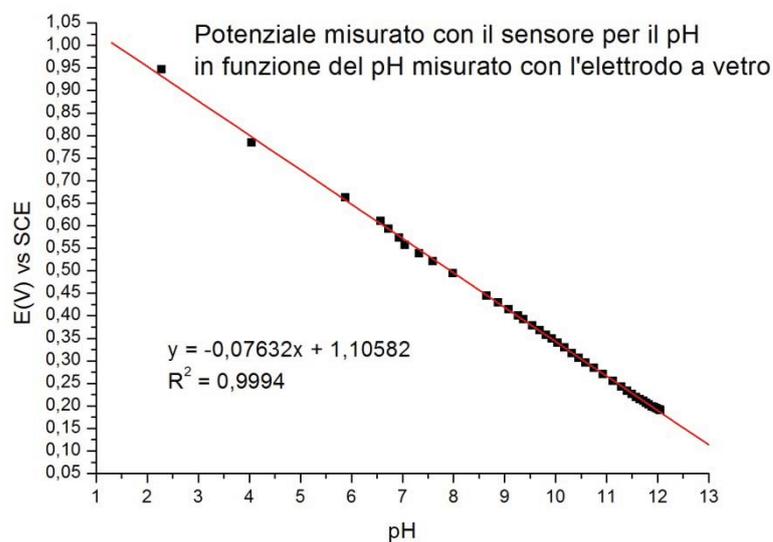


Fig 20 Dipendenza lineare del potenziale in funzione del pH

Nell'equazione della retta di tendenza riportata in Fig 20 è possibile vedere che il coefficiente angolare abbia un valore di -0.07632 , ciò comporta che con questo sistema si ha una variazione di $\pm 76.32\text{mV/pH}$. Questo valore corrisponde a quello riportato nel lavoro del sensore realizzato sul supporto di glassy carbon,¹³⁷ ciò è incoraggiante al fine dell'applicazione del sensore sul filo di Pt con l'aggiunta del polimero PEI.

3.1.4 Applicazione del sensore alla schiuma.

Una volta avuta la conferma che il sensore può essere utilizzato nella misura del pH, sono state effettuate prove per inserirlo all'interno della schiuma per misurare il pH al suo interno durante la riduzione dei nitrati, con conseguente incremento del pH della soluzione.

L'obiettivo è quello di misurare il pH all'interno della foam, nel dettaglio è di misurarlo utilizzando la cella in flusso come cella elettrochimica impiegata per la riduzione dei nitrati.

Il requisito fondamentale per effettuare la misura è di isolare il sensore dalla schiuma, ovvero di non porli in contatto tra loro in quanto porterebbero ad corto circuito dei due sistemi indipendenti, e il potenziale che verrebbe registrato dal sensore non sarebbe più dovuto alla reattività dei centri nei confronti degli OH^- in soluzione ma quello applicato alla schiuma durante la misura. Per far ciò sono state isolate le due estremità del sensore in modo tale che anche se queste fossero in contatto con la foam non si avessero problemi di contatto fra i due circuiti. Inoltre è fondamentale che il film idrotalcitico del sensore non venga a contatto con la schiuma metallica nella fase di montaggio altrimenti si avrebbe la rimozione fisica del film.

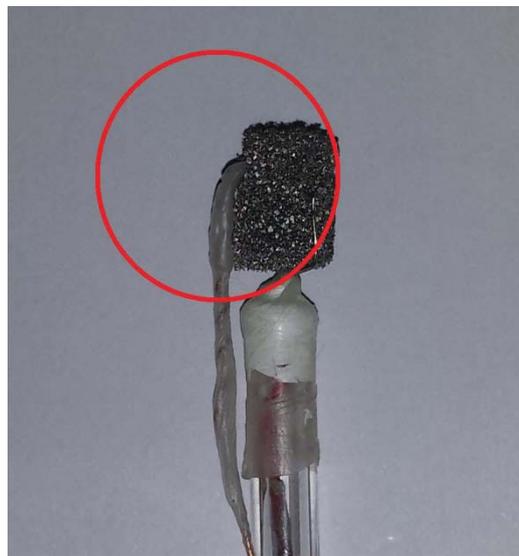


Fig 21 Sensore per il pH, evidenziato dal cerchio in rosso, assemblato nella schiuma metallica

Sono state effettuate alcune prove di misura del pH impiegando la configurazione precedentemente descritta senza avere i risultati attesi, principalmente poiché non si è riusciti a preservare completamente il film durante la fase di assemblaggio. Lo studio dell'applicazione del sensore all'interno della foam dovrà essere ulteriormente approfondito in altri lavori perché in base ai dati ottenuti e riportati nei paragrafi precedenti si può affermare che è possibile realizzare e utilizzare il sensore fino ad ora descritto per la misura del pH.

3.2 Sintesi del film idrotalcitico sulle schiume.

L'obiettivo principale di questo lavoro di tesi è quello di sintetizzare il precursore catalitico sulle schiume metalliche utilizzando per la prima volta la cella elettrochimica in flusso.

Per aver conferma della possibilità di effettuare tali sintesi nella cella a flusso e per studiare alcuni dei parametri fondamentali dell'elettrosintesi e l'ulteriore variabile del flusso della soluzione all'interno della cella elettrochimica, sono state inizialmente eseguite delle deposizioni di film idrotalcitici a base di Ni ed Al.

3.2.1 Sintesi del film idrotalcitico con KNO_3

Per le prime prove è stata scelta questa HT in quanto precipita a pH inferiori rispetto, ad esempio, a quella a base di Mg,¹⁴⁰ e in lavori precedenti è stato dimostrato che è una delle HT più semplici da preparare per via elettrochimica.¹¹⁸ Nella soluzione impiegata è stato anche inserito KNO_3 come elettrolita di supporto. Le prime prove di sintesi sono state condotte mantenendo costanti il potenziale di riduzione al valore di -1.2V vs SCE ed il tempo a 1000s, variando il flusso di soluzione all'interno della cella elettrochimica per mezzo della pompa peristaltica. Sono stati applicati flussi del valore di 5.5mL/min, 3.1mL/min e 1.75mL/min. La prima prova ha subito dimostrato che il potenziale di -1.2V vs SCE è sufficiente per far avvenire l'elettrodeposizione del film idrotalcito, in quanto è ben visibile la formazione di bolle dovute alla produzione di idrogeno (reazioni 16 e 20), ma il flusso applicato di 5.5mL/min risulta essere troppo elevato perché nel progredire della sintesi trascina con sé gran parte dell'idrotalcite. Ciò si osserva sia all'interno del flusso della soluzione sia nella parte superiore della cella in flusso dove si accumula l'HT che non riesce a precipitare sulla superficie della schiuma. Nonostante al termine della sintesi risulti essere ben visibile il film idrotalcitico con una intensa colorazione verde, esso non ricopre in modo omogeneo la schiuma. Per cui in seguito è stata eseguita l'elettrosintesi applicando un flusso di 3.1mL/min, senza però avere miglioramenti importanti rispetto alla sintesi precedente. Diminuendo ulteriormente il flusso fino al valore di 1.75mL/min si hanno riscontri positivi, ovvero, nonostante si abbia sempre una intensa generazione di bolle al WE, non si riscontra più la presenza dell'idrotalcite che

sale nella cella insieme al flusso di soluzione e la schiuma al termine della sintesi risulta ricoperta in modo più omogeneo.

Grazie a queste prove è stato determinato quello che è il flusso ideale da applicare durante la deposizione dei film idrotalcitici per mezzo della tecnica di elettrogenerazione di basi, che è appunto la nuova variabile introdotta nella sintesi con l'utilizzo della nuova cella elettrochimica. Una volta fissato il valore del flusso da applicare durante le sintesi, è stata esaminata l'influenza del potenziale catodico applicato per ottenere il film di HT a base di Ni e Al. Sono quindi state effettuate delle sintesi impostando il potenziale a -1.0V vs SCE e mantenendo il tempo di sintesi di 1000s. Durante la sintesi è possibile notare la presenza di bolle che si creano al WE ma con un'intensità minore rispetto a quella evidenziata applicando il potenziale di -1.2V vs SCE. La foam risulta essere ricoperta in modo omogeneo e si può affermare grossolanamente che il film generato con il potenziale meno catodico risulti meno spesso. Per poter confrontare in modo accurato i due film di HT depositati è stata eseguita la caratterizzazione con il microscopio a scansione elettronica, SEM, Fig 22, e l'EDS.

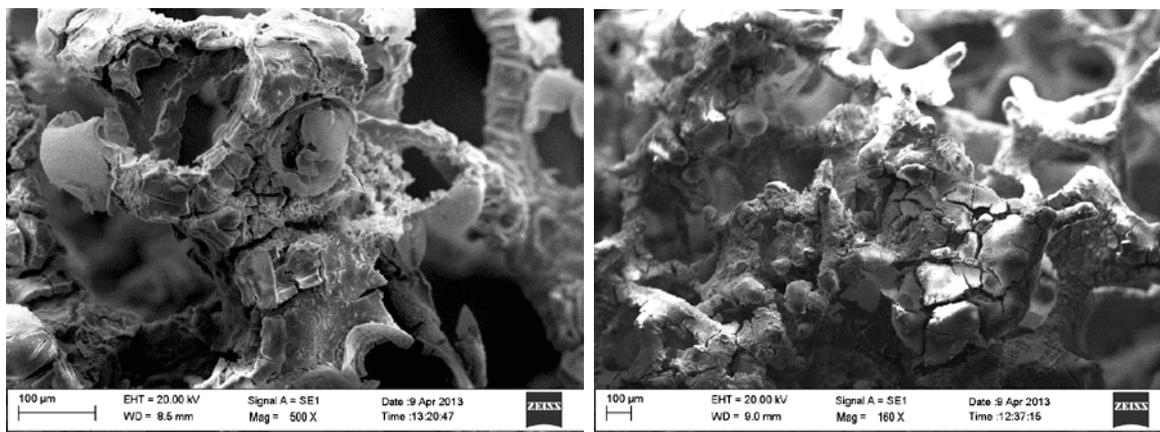


Fig 22 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a partire da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Ni/Al=3/1 con KNO_3 0.3M, tempo di sintesi di 1000s e flusso di 1.75mL/min, a sx: sintesi a -1.2V vs SCE; a dx: sintesi a -1.0V vs SCE.

Le fotografie effettuate al SEM evidenziano la grande quantità di HT depositata sulla superficie di entrambe le schiume e la presenza di crepe. Le punte delle schiume risultano essere maggiormente ricoperte mentre nelle zone piatte è possibile osservare una precipitazione a strati, ben visibile attraverso le crepe formatesi sul film. Grazie a quest'ultime si possono determinare rapporti di Ni/Al in funzione dello spessore del film tramite l'analisi EDS. Nei primi strati di deposizione si ha una maggiore quantità di Ni

che tende a diminuire progressivamente e costantemente con l'aumentare degli strati di HT depositati a favore della quantità di Al che ha la tendenza opposta. Analizzando le percentuali atomiche di Ni e Al nei vari strati di HT con l'analisi EDS si possono osservare rapporti Ni/Al che variano da circa 20 fino a raggiungere il valore di 0.1 in alcuni punti della schiuma come nelle punte ma mediamente sulla superficie esterna i rapporti Ni/Al oscillano dal valore di 0.5 a 3. Questi ultimi sono valori molto interessanti perché utilizzando la cella elettrochimica in flusso si raggiungono rapporti Ni/Al vicini a quelli della soluzione di sintesi, mentre nelle sintesi eseguite in lavori precedenti con la cella elettrochimica standard a singolo comparto si osservavano rapporti molto più variabili sulla superficie esterna.

In seguito la schiuma con l'HT a base di Ni e Al è stata calcinata a 900°C per 12 ore per valutare la variazione della composizione del film a seguito del trattamento di calcinazione. Il film si presenta con una maggiore quantità di crepe, Fig 23, mentre si osservano rapporti Ni/Al con valori compresi tra 0.5 e 4, con oscillazioni minori rispetto ai valori osservati prima della calcinazione.

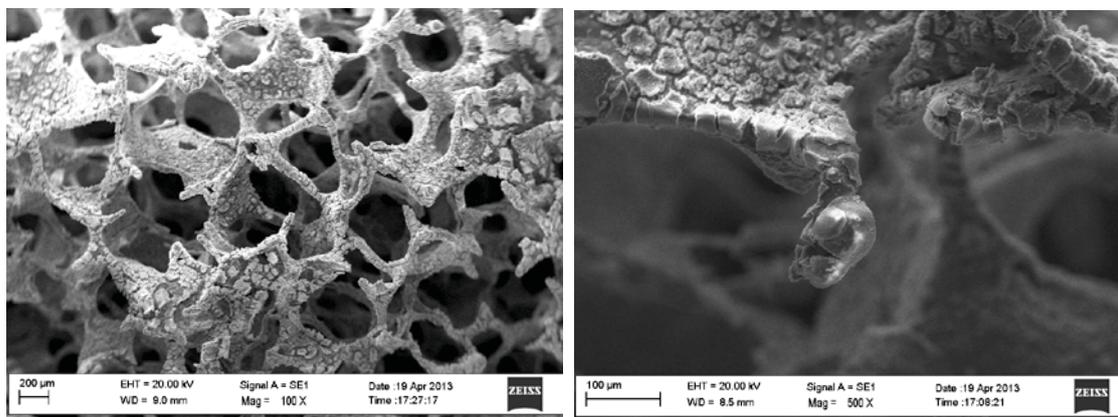


Fig 23 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Ni/Al=3/1 con KNO_3 0.3M, tempo di sintesi di 1000s e flusso di 1.75mL/min, calcinato a 900°C per 12 ore.

Considerando la quantità di HT depositata si dovrebbe preferire la sintesi eseguita applicando il potenziale di -1.2V vs SCE ma l'eccessivo ricoprimento della superficie del supporto può comportare anche l'ostruzione dei pori portando a conseguenze controproducenti dal punto di vista catalitico. L'occlusione dei pori comporta infatti maggiori perdite di carico e implica una minor porosità che sono alcuni dei motivi dell'impiego di questi supporti metallici per catalizzatori. Per cui si può affermare che per sintetizzare una HT a base di Ni e Al con la configurazione da noi impiegata sia più

opportuno applicare il potenziale di $-1.0V$ vs SCE rispetto al potenziale di $-1.2V$ vs SCE così da avere un ricoprimento omogeneo senza ostruire i pori della foam.

Dopo aver studiato il flusso di soluzione da applicare al WE nella cella in flusso ed il miglior potenziale da applicare alla soluzione $0.03M$ dei nitrati di $Ni/Al=3/1$ con KNO_3 $0.3M$ tenendo costante il tempo di sintesi, l'attenzione è stata rivolta alla deposizione di HT a base di Mg e Al partendo dalla soluzione $0.03M$ dei nitrati dei metalli, $Mg/Al=3/1$, con KNO_3 $0.3M$. L'approccio di sintesi è stato il medesimo impiegato nella deposizione dell'HT a base di Ni e Al, con la differenza che approfondendo lo studio dei parametri di sintesi si è posta l'attenzione sul tempo anziché sul flusso già determinato nelle prime prove di sintesi.

Mantenendo costante il flusso al valore di $1.75mL/min$ ed il tempo di sintesi a $1000s$ sono state eseguite sintesi dell'HT a base di Mg e Al applicando il potenziale di $-1.0V$ vs SCE e di $-1.2V$ vs SCE. Utilizzando il potenziale di $-1.2V$ vs SCE si ottiene un ricoprimento omogeneo che è ben visibile grazie alla colorazione bianca del film che ricopre la schiuma metallica mentre con il potenziale di $-1.0V$ vs SCE il film idrotalcitico non è visibile ad occhio nudo. Poiché l'idrossido di magnesio precipita a pH più basici rispetto all'idrossido di nichel (Fig 10) si può supporre che il potenziale di $-1.0V$ vs SCE non sia sufficiente per incrementare il pH fino al valore ideale per la deposizione del film a base di Mg e Al. Per confrontare adeguatamente i due risultati è stata comunque eseguita la caratterizzazione al SEM ed EDS così da poter esaminare le caratteristiche del film depositato sulla prima foam e aver conferma della presenza o meno del film sulla seconda foam, Fig 24.

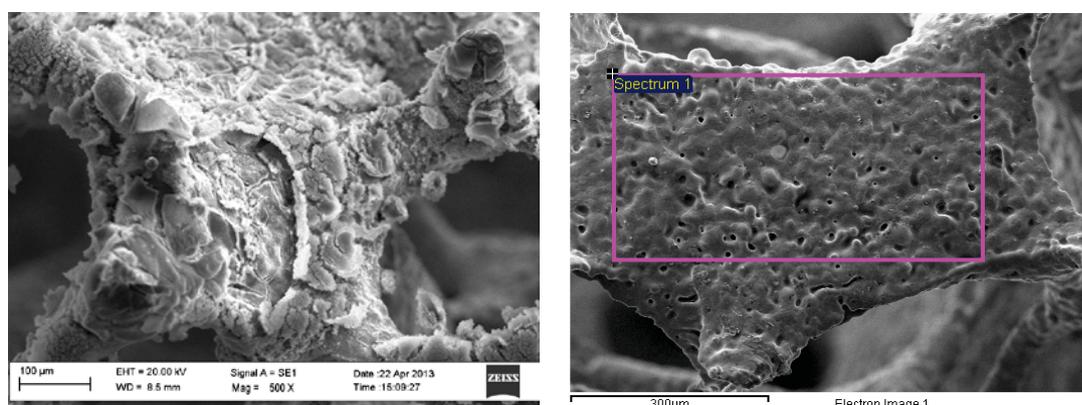
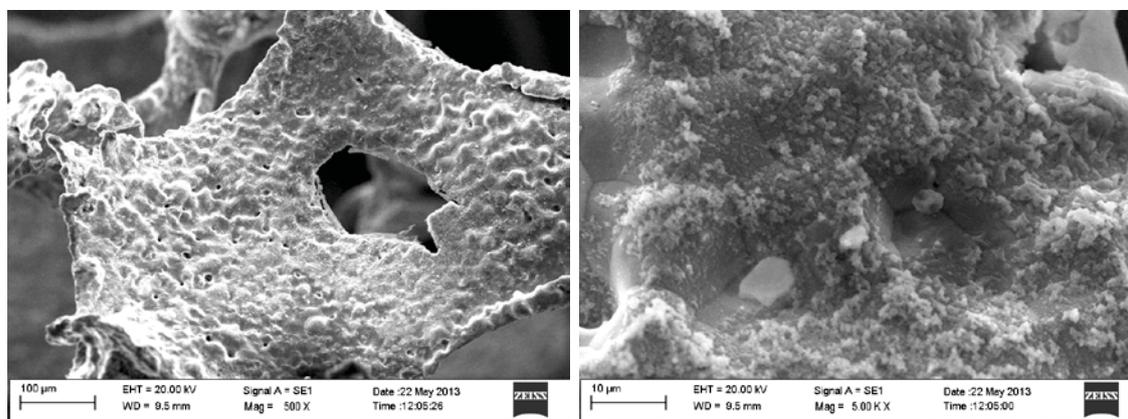


Fig 24 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a partire da una soluzione $0.03M$ dei nitrati dei metalli $Mg/Al=3/1$, in KNO_3 $0.3M$, tempo di $1000s$, flusso di $1.75mL/min$ a sinistra: sintesi a $-1.2V$ vs SCE; a destra: sintesi a $-1.0V$ vs SCE

Dall'analisi al SEM e all'EDS si è avuta la conferma che la foam ottenuta con il potenziale di -1.2V vs SCE è ben ricoperta mentre su quella cui è stato applicato il potenziale di -1.0V vs SCE non risulta essere presente il film idrotalcitico ma soltanto alcune tracce di Mg ed Al, quest'ultimo è presente in maggiore quantità in quanto è anche all'interno della schiuma metallica di FeCrAlY. La schiuma ottenuta con potenziale più catodico risulta essere ben ricoperta e si osservano caratteristiche simili a quelle riscontrate nel film idrotalcitico a base di Ni e Al, ovvero si presentano crepe sul film ed è evidente la formazione di più strati idrotalcitici. Il rapporto Mg/Al=3/1 della soluzione di sintesi non è sempre rispettato, nei primi strati di deposizione è possibile riscontrare una maggiore quantità di Mg nei confronti di Al, con rapporti Mg/Al che raggiungono anche il valore di 15, spostandosi verso gli strati più esterni diminuisce il rapporto fino a raggiungere valori tendenti ad 1. Il rapporto minore di Mg/Al è di 0.2 e si raggiunge sulle punte della schiuma dove normalmente si generano numerosi strati di HT per cui quello più esterno è più ricco in Al rispetto al Mg, come si è osservato nella deposizione dell'HT a base di Ni e Al. Mediamente i rapporti registrati sono compresi tra 2 e 4, questo è un buon risultato in quanto sono rapporti vicini al rapporto Mg/Al=3/1 che si ha nella soluzione di sintesi.

Dopo aver trovato sperimentalmente i migliori parametri di sintesi per ottenere l'idrotalcite partendo dalla soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Mg/Al=3/1 con KNO_3 0.3M quali il potenziale di -1.2V vs SCE e il flusso di $1.75\text{mL}/\text{min}$ all'interno del comparto con il WE, deve essere studiata l'influenza che ha il tempo sul film di HT depositato sulla foam e per far ciò sono stati elettrodepositati film con tempi di sintesi di 250s, 500s, 750s, Fig 25, da confrontare con quello a 1000s.



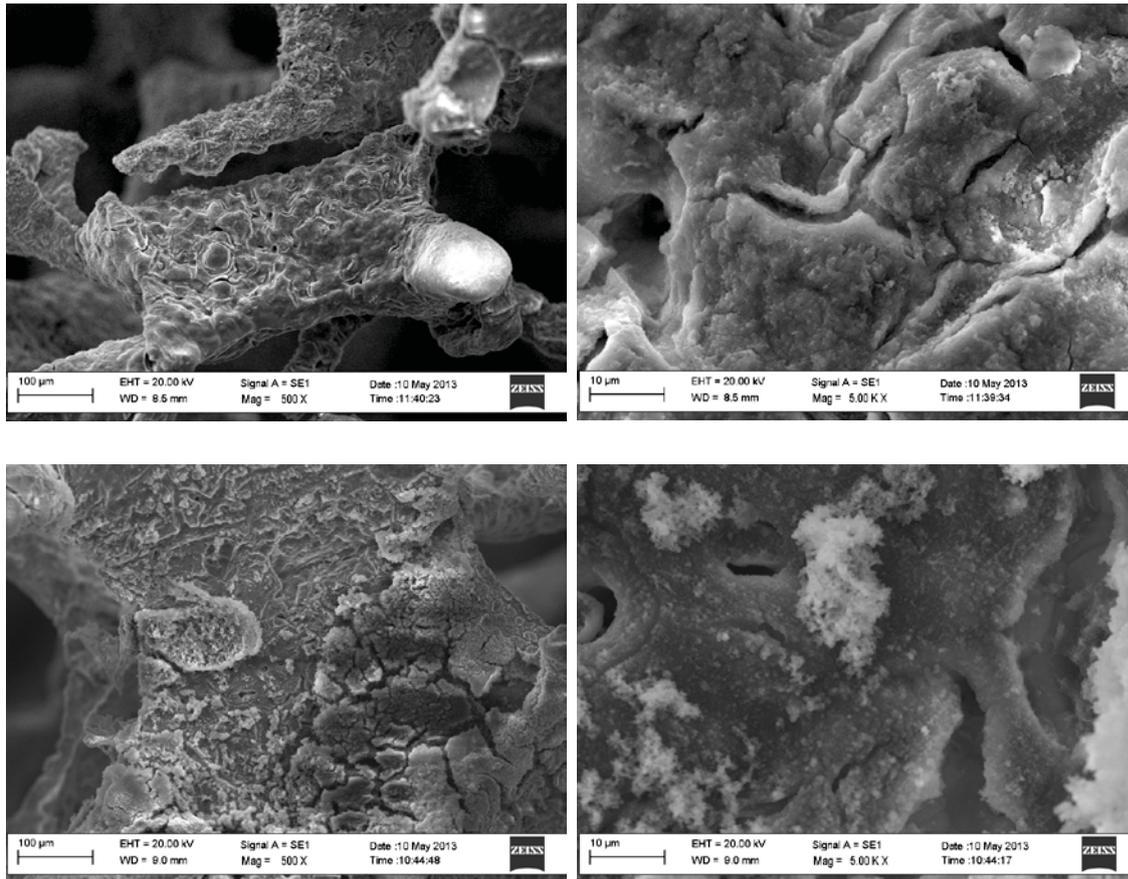


Fig 25 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a partire da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Mg/Al=3/1, in KNO_3 0.3M, per diversi tempi di sintesi, alto: 250s; centro: 500s; basso: 750s

Dalle immagini in Fig 25 è possibile vedere come il film idrotalcitico inizi a depositarsi già a partire da tempi di sintesi relativamente brevi, 250s, si evidenzia la presenza di uno strato sottile di HT la cui quantità si incrementa notevolmente per tempi di sintesi di 500s e 750s fino a formare croste superficiali e strati di HT ben definiti. Le analisi eseguite tramite EDS evidenziano la deposizione non omogenea del film idrotalcitico sulla schiuma ottenuta per il tempo di 250s, infatti sono presenti zone in cui la deposizione è avvenuta correttamente portando a rapporti Mg/Al compresi tra 1 e 3 mentre in altre zone si evidenzia un rapporto Mg/Al molto inferiore ad 1 a causa dell'assenza di un adeguato film idrotalcitico e la presenza di alluminio all'interno del supporto metallico. Le analisi EDS eseguite sulle schiume ottenute per i tempi di 500s e 750s mostrano per entrambi i campioni rapporti Mg/Al compresi tra 0.5 e 4 con la stessa tendenza che si ha in altri campioni caratterizzati ad avere rapporti inferiori nelle croste più esterne.

Sono stati sottoposti a calcinazione, alla temperatura di 900°C per dodici ore, tutti i campioni tranne quello ottenuto per il tempo di sintesi di 250s a causa del suo

ricoprimento non completo. In Fig 26 è riportata la foto del campione calcinato ottenuto a 750s come esempio della variazione delle caratteristiche del film con il processo di calcinazione: tutti i campioni presentano un incremento delle crepe sul film depositato. Dalle analisi effettuate con l'EDS è possibile vedere come i campioni abbiano rapporti Mg/Al simili tra loro variabili da 0.3 a 6 a seconda delle zone prese in considerazione ma si osserva comunque un valore medio di 3, quindi a favore di una maggiore quantità di Mg nei confronti di Al.

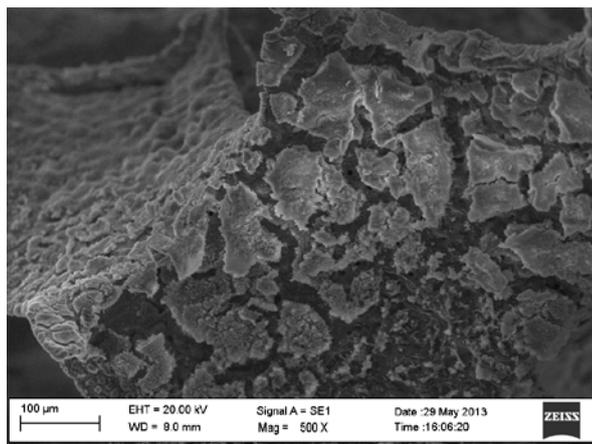


Fig 26 Immagine SEM del ricoprimento ottenuto a partire da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Mg/Al=3/1, in KNO_3 0.3M, per 750s. Calcinato a 900°C per 12 ore.

Dai risultati ottenuti nella caratterizzazione si può ipotizzare che il tempo di 500s sia sufficiente per ottenere il precursore catalitico, ma prima di poter arrivare ad una conclusione è necessario effettuare studi più approfonditi impiegando condizioni di sintesi sempre più vicine a quelle necessarie per ottenere il precursore catalitico a base di Rh, partendo dall'eliminazione di KNO_3 come elettrolita di supporto nella soluzione di sintesi.

3.2.2 Sintesi del film idrotalcitico in assenza di KNO_3

Dopo aver studiato tutte queste condizioni di sintesi in presenza dell'elettrolita di supporto, KNO_3 , sono state eseguite prove per sintetizzare il film di HT a base di Mg e Al utilizzando le migliori condizioni di flusso, 1.75mL/min, e di potenziale catodico, -1.2V vs SCE, variando i tempi di sintesi per aver conferma di quali siano le migliori condizioni di sintesi per il sistema preso in considerazione: sono stati impiegati tempi di 500s, 1000s e 2000s.

Dalle fotografie effettuate con il SEM e riportate nelle Figure 27 - 32 è possibile vedere che si ottiene una buona copertura della schiuma metallica a partire già dal tempo inferiore di 500s, evidenziando una maggiore quantità di solido depositata sulle punte rispetto alle zone piatte. Aumentando il tempo di sintesi si può ipotizzare un incremento della quantità di solido depositata; l'ipotesi è confermata dall'analisi visiva delle zone piatte della schiuma metallica dove è possibile riscontrare un notevole incremento del film idrotalcitico depositato. Non è possibile avere conferma di ciò soltanto dalle punte della schiuma metallica perché grazie alla loro geometria, sono soggette alla deposizione di elevate quantità di solido sin da tempi brevi di sintesi come è possibile vedere nella sintesi da 500s. Con l'incremento dei tempi di sintesi si ha un aumento degli strati di deposizione e piccole variazioni dei rapporti Mg/Al registrati tramite l'analisi EDS, ma con valori molto vicini al rapporto ideale $Mg/Al=3/1$ della soluzione di sintesi. Per il campione ottenuto per il tempo di 500s si hanno valori medi di 2.5 nelle zone piatte fino a raggiungere valori medi di 0.9 nelle punte, a favore di una maggiore quantità di Al. Nel campione di 1000s si registrano rapporti più elevati: 4.9 nella zona piatta mentre si ha un valore medio di 2 nelle punte. Il film idrotalcitico sintetizzato per il tempo più lungo di 2000s mostra un rapporto medio di 3.7.

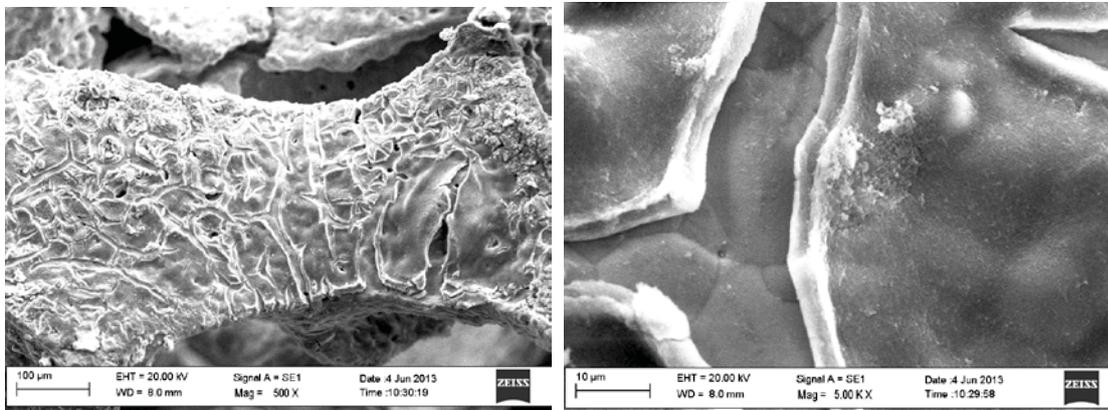


Fig 27 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a partire da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli $Mg/Al=3/1$, senza KNO_3 , 500s. Zona piatta a ingrandimento maggiore.

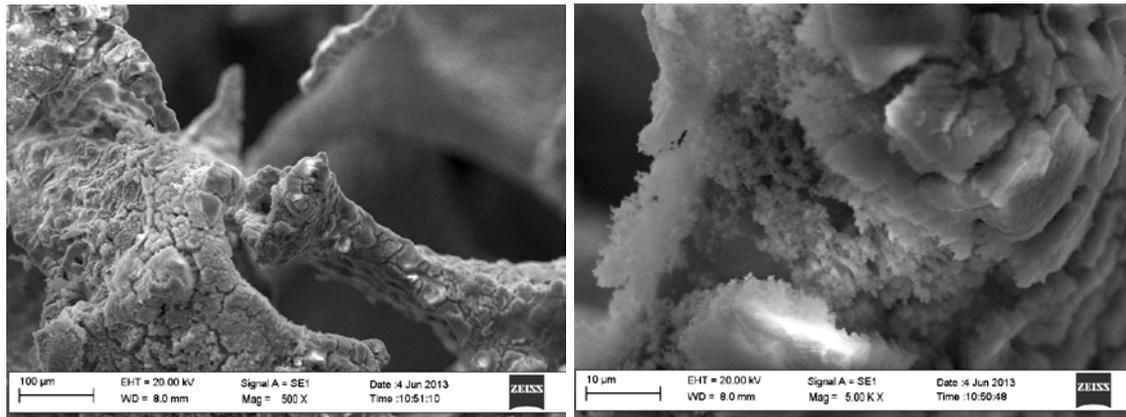


Fig 28 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a partire da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Mg/Al=3/1, senza KNO_3 , 500s. Punta a ingrandimento maggiore.

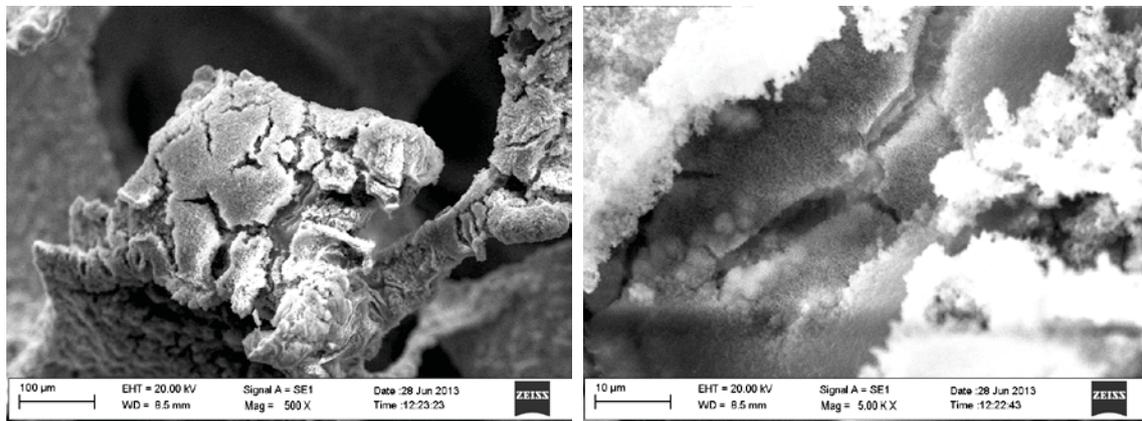


Fig 29 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a partire da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Mg/Al=3/1, senza KNO_3 , 1000s. Zona piatta a ingrandimento maggiore.

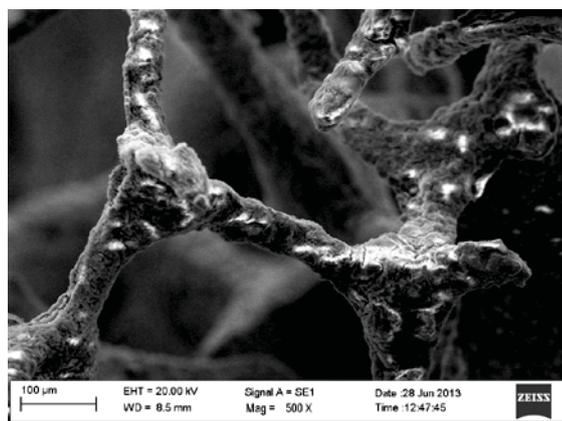


Fig 30 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a partire da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Mg/Al=3/1, senza KNO_3 , 1000s. Punta.

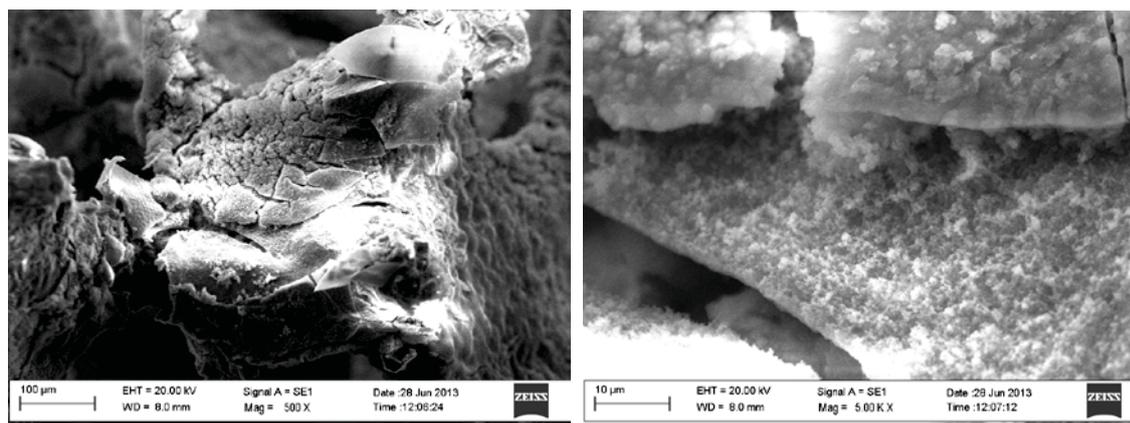


Fig 31 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a partire da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Mg/Al=3/1, senza KNO_3 , 2000s. Zona piatta a ingrandimento maggiore.

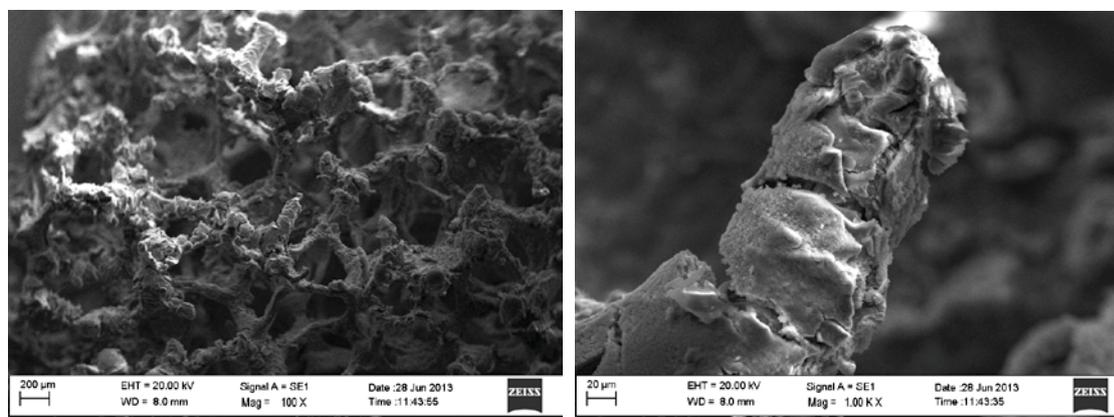


Fig 32 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a partire da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Mg/Al=3/1, senza KNO_3 , 2000s. Zona ampia e dettaglio della punta.

In tutti e tre i campioni preparati si osserva la presenza di crepe sulla superficie dei film, che sono ancora più evidenti in seguito al processo di calcinazione a 900°C per 12 ore. Oltre che ad una variazione nella morfologia è possibile rilevare anche differenze nei rapporti Mg/Al che sono stati registrati. I valori tendono a diminuire a favore di una maggiore quantità di Al nei confronti di Mg; questo perché durante il processo di calcinazione l'Al presente negli strati sottostanti del solido depositato e nella schiuma tende a fuoriuscire verso la superficie esterna sotto forma di ossido di alluminio.

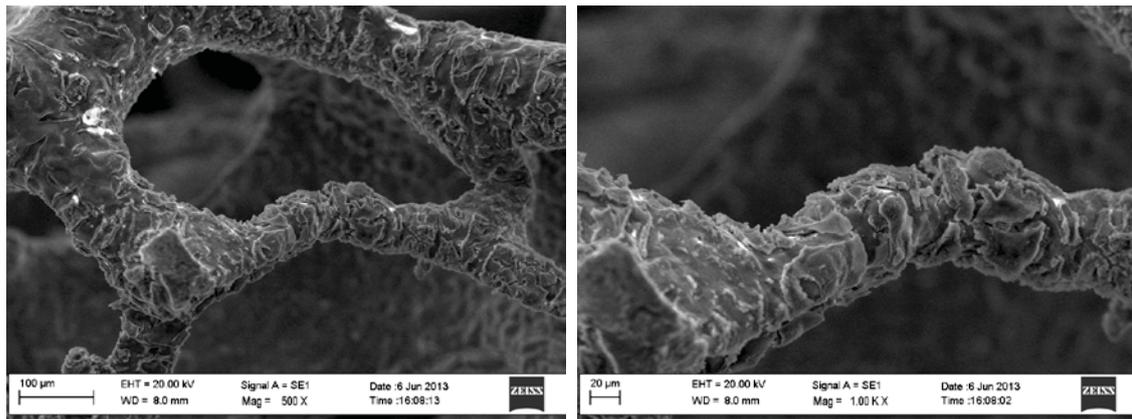


Fig 33 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a partire da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Mg/Al=3/1, senza KNO_3 , 500s. Calcinato 900°C per 12 ore.

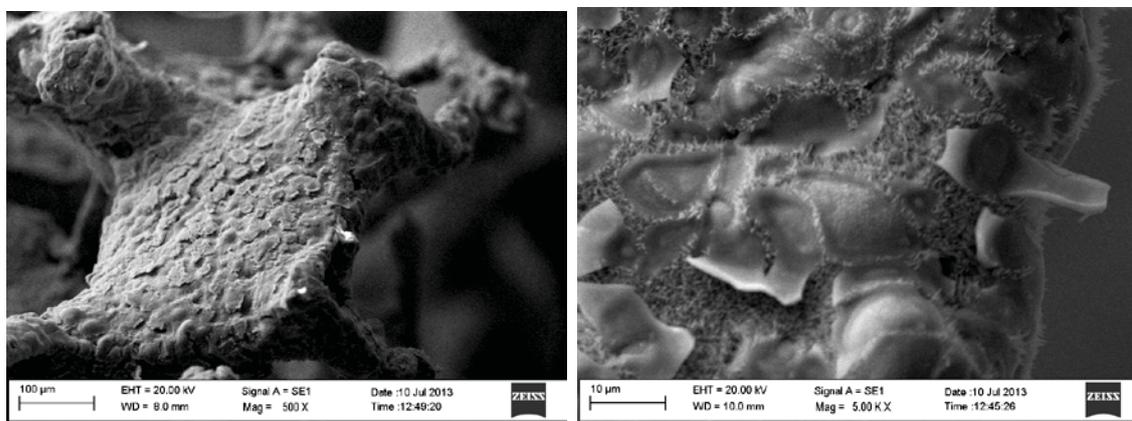


Fig 34 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a partire da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Mg/Al=3/1, senza KNO_3 , 1000s. Calcinato 900°C per 12 ore.

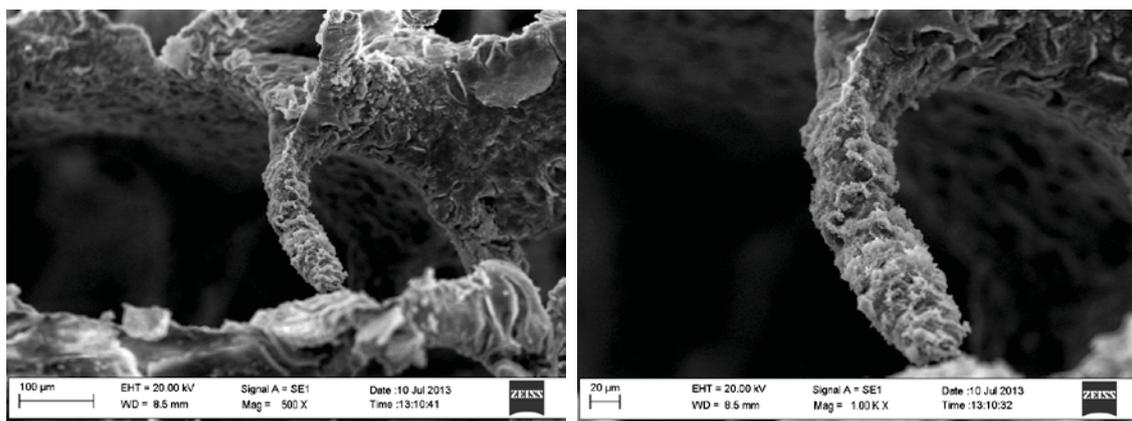


Fig 35 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a partire da una soluzione 0.03M dei nitrati dei metalli Mg/Al=3/1, senza KNO_3 , 2000s. Calcinato 900°C per 12 ore.

Dalle fotografie acquisite al SEM, e l'analisi all'EDS è quindi possibile concludere che il film idrotalcitico risulta essere ben distribuito sulla schiuma metallica con rapporti variabili tra Mg ed Al, anche se contenuti in un intervallo stretto e molto vicino al

rapporto della soluzione di sintesi ($Mg/Al=3/1$). Da questa analisi si può affermare che è possibile ottenere un film di HT che ricopra tutta la schiuma già per tempi di sintesi relativamente brevi; si deve comunque sempre tenere in considerazione che lo studio così approfondito dei parametri di sintesi del film di HT a base di Mg e Al (sia con che senza KNO_3 come elettrolita di supporto) è dovuto dall'interesse di sintetizzare il precursore catalitico a base di Rh. In lavori precedenti tale precursore è stato sintetizzato per tempi più lunghi con la cella elettrochimica a singolo comparto, partendo dalla soluzione dei nitrati dei metalli così costituita $Rh_5/Mg_{70}/Al_{25}$ senza l'utilizzo di KNO_3 come elettrolita di supporto.

3.3 Sintesi del precursore catalitico a base di Rh

Una volta che è stata comprovata la fattibilità dell'utilizzo della cella in flusso per le sintesi dei composti idrotalcitici e sono state individuate le migliori condizioni di sintesi per i sistemi Ni/Al e Mg/Al si è provveduto a preparare precursori di catalizzatori a base di Rh per l'ossidazione parziale catalitica del metano. Perciò la composizione della soluzione elettrolitica è stata modificata rispetto alle sintesi condotte nella sezione precedente inserendo Rh^{3+} per ottenere composti idrotalcitici contenenti Rh su delle schiume di FeCrAlY. I catalizzatori strutturati a base di Rh sono già stati studiati in precedenza ed è stato confermato che questo è il metallo che permette di ottenere le migliori prestazioni catalitiche.¹⁴¹

Allo scopo di avere dei campioni di riferimento per valutare le prestazioni catalitiche dei nuovi materiali strutturati sintetizzati col set-up in flusso, dapprima si sono studiati due tipi di catalizzatori preparati col set-up convenzionale che consiste in una cella a singolo comparto. I catalizzatori sono stati ottenuti partendo da soluzioni dei nitrati di Rh, Mg e Al con rapporto molare $Rh/Mg/Al=5/70/25$ senza l'impiego di KNO_3 come elettrolita di supporto. Le sintesi sono state condotte applicando un potenziale catodico di $-1.2V$ vs SCE ad un cilindro di schiuma metallica (10mm x 12mm) per un tempo di 2000s. Si è modificata la concentrazione totale dei metalli tra 0.03M e 0.06M per studiare l'effetto della concentrazione delle specie sulle caratteristiche del film depositato e sull'attività catalitica (conversione di CH_4 e selettività in CO e H_2). Le condizioni di sintesi

impiegate con la cella elettrochimica standard sono state ottimizzate in lavori precedenti, per cui è stato possibile impiegare questi catalizzatori come riferimento.

In seguito sono stati preparati i catalizzatori con la nuova cella elettrochimica in flusso. Per sintetizzare il precursore catalitico si è partito da una soluzione simile, Rh/Mg/Al=5/70/25 con concentrazione totale dei metalli di 0.03M. Impostando un flusso della soluzione all'interno della cella di 1.75mL/min (scelto sperimentalmente a seguito delle sintesi con di Ni/Al e Mg/Al) ed applicando il potenziale catodico di -1.2V vs SCE per tempi di sintesi variabili di 1000s, 1500s e 2000s.

Per avere una stima approssimativa della quantità di solido depositato sulle singole schiume sono stati misurati i pesi delle schiume sia prima che dopo l'elettrosintesi, Tab 5. È possibile avere soltanto una stima in quanto durante le fasi di preparazione che precedono l'elettrosintesi è possibile che si abbia la perdita di pezzi di schiuma metallica con la conseguente diminuzione di peso. I dati relativi ai catalizzatori impiegati nella reazione di CPO sono riportati in Tab 5 dove è possibile vedere che per i campioni ottenuti per il tempo di sintesi di 2000s si ha una quantità di solido depositata superiore, circa il doppio, rispetto alla sintesi da 1000s; mentre il campione ottenuto per il tempo di 1500s non è stato riportato in Tab 5 poiché non è stato possibile effettuare una stima della quantità di solido depositata, in quanto nonostante abbia avuto luogo la deposizione, la quantità di schiuma metallica persa durante le operazioni di preparazione è pari o anche superiore alla quantità di solido depositato.

Tab 5 Peso % di solido depositato durante le elettrosintesi del precursore catalitico per le diverse condizioni di sintesi.

Concentrazione soluzione e sintesi	Peso percentuale di solido (%)
0.03M, 2000s, cella standard	2.4
0.06M, 2000s, cella standard	2.6
0.03M, 1000s, cella in flusso	1.2
0.03M, 2000s, cella in flusso	2.8

I campioni sono stati caratterizzati tramite analisi con la tecnica della microscopia a scansione elettronica, SEM, accoppiata all'EDS per studiarne le caratteristiche del film, quali l'omogeneità ed eventuali differenze di morfologia e composizione del film stesso. Queste analisi sono state eseguite sul precursore catalitico, sul catalizzatore prima (precursore calcinato) e dopo l'impiego nella reazione di CPO.

Per tutti i catalizzatori con cui sono state effettuate le prove catalitiche sono stati valutati l'effetto della concentrazione della miscela di reazione e della velocità spaziale dei gas nei valori di conversione di CH_4 , selettività in CO e selettività in H_2 . La temperatura del forno è mantenuta costante a 750°C . Inizialmente le prove catalitiche vengono eseguite alimentando la miscela di gas più diluita con rapporto $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He-N}_2=2/1/20$ v/v e diminuendo la quantità di gas della miscela di reazione alimentata ovvero i valori di GHSV: $63,000\text{ h}^{-1}$ (prova ssd7), $38,400\text{ h}^{-1}$ (prova sd7) e $14,800\text{ h}^{-1}$ (prova d7). In seguito sono state condotte le prove con miscele di reazioni più concentrate con rapporto $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He-N}_2=2/1/4$ v/v e valori di GHSV pari a $15,000\text{ h}^{-1}$ (prova c7) e $11,500\text{ h}^{-1}$ (prova c7b). Nel passaggio tra una condizione di reazione e l'altra vengono ripristinate le condizioni di reazione iniziali (prova ssd7) per valutare effetti di attivazione o disattivazione del catalizzatore.

Le prove catalitiche con diverse concentrazioni della miscela di reazione sono state effettuate per studiare sia l'attività che la stabilità dei campioni. Nelle prove diluite il calore sviluppato nelle reazioni esotermiche di ossidazione totale e parziale è diminuito, per cui il catalizzatore ha un ruolo fondamentale nella conversione del CH_4 . Contrariamente utilizzando una miscela di reazione più concentrata si ha un maggior sviluppo di calore nella reazione di ossidazione, ed è possibile studiare la sua stabilità in condizioni più drastiche di lavoro.

3.3.1 Catalizzatori di riferimento

Caratterizzazione SEM ed EDS

$\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, 2000s, -1.2V vs SCE, 0.03M, cella standard

Nelle Figure 36 - 38 sono riportate delle immagini SEM a diversi ingrandimenti per il campione ottenuto con la cella elettrochimica standard a singolo comparto a partire dalla

soluzione con concentrazione 0.03M. Come è possibile osservare, la superficie della schiuma metallica risulta essere in generale ben ricoperta dal precursore catalitico con alcune differenze in base alle zone prese in considerazione. In Fig 36 è possibile vedere nel dettaglio il film depositato su una punta della schiuma metallica a titolo di esempio. Si può affermare che la superficie della schiuma sia ben ricoperta di solido ma con la presenza di numerose crepe indotte dall'asciugatura del film. I rapporti Mg/Rh ottenuti con l'EDS sulla zona mostrata in Fig 36 sono nell'intervallo 2-8 e risultano molto inferiori rispetto al rapporto che si ha nella soluzione di sintesi ($Mg/Rh=70/5=14$), indicando la presenza di una maggiore quantità di Rh nei confronti di Mg. Si osservano anche elevate quantità di Al che possono essere spiegate sia dalla presenza del metallo all'interno della lega di cui è costituita la schiuma sia da una più favorevole precipitazione di Al nei confronti di Mg nelle zone più esterne di solido depositato come avviene per il Rh, infatti si hanno rapporti $Mg/Al=0.2$. Il buon ricoprimento è confermato dalla bassa quantità di Fe, costituente la schiuma metallica, che si riscontra mediante analisi EDS.

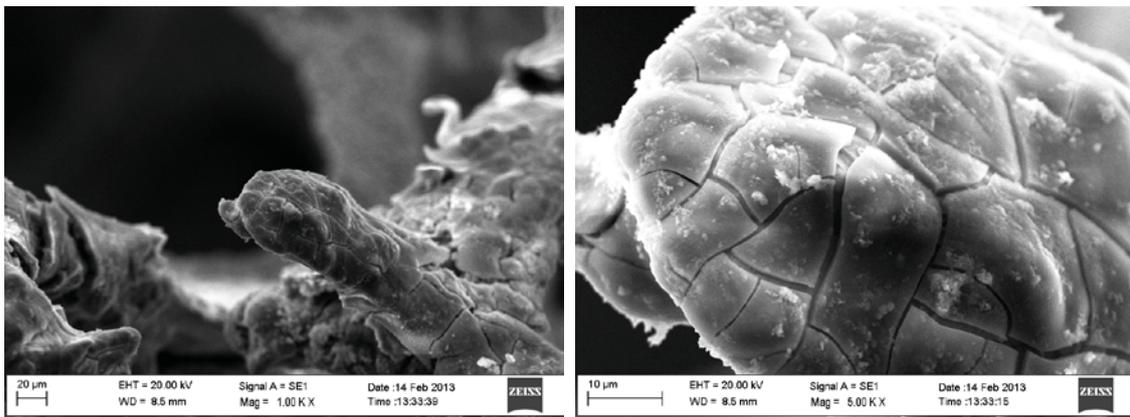


Fig 36 Immagini SEM a maggiori ingrandimenti di una punta del campione $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$ 2000s, -1.2V vs SCE, 0.03M cella standard.

In Fig 37 è riportata come esempio la foto di un'area su cui è stata eseguita l'analisi EDS, spectrum 3, con il relativo spettro che indica quali sono gli elementi presenti sulla superficie del solido da cui è possibile determinare le percentuali atomiche di ciascuno di essi.

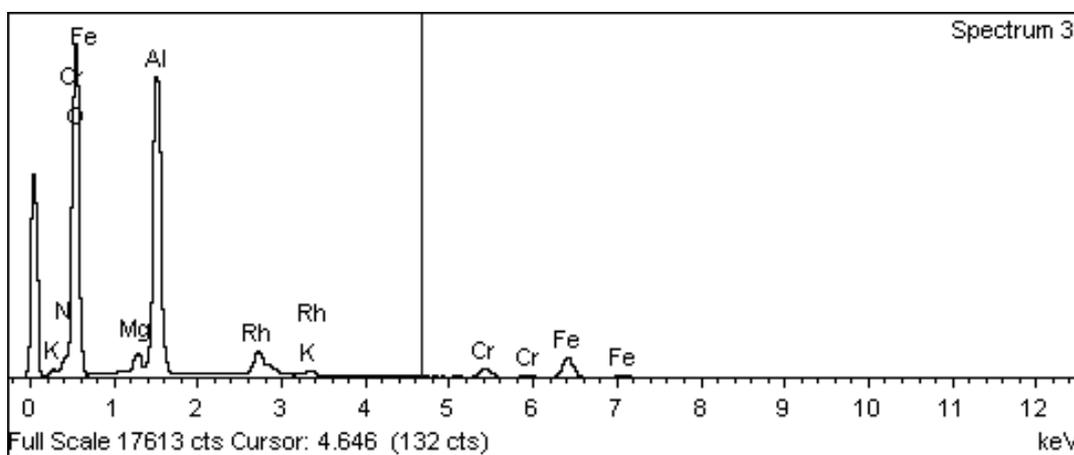
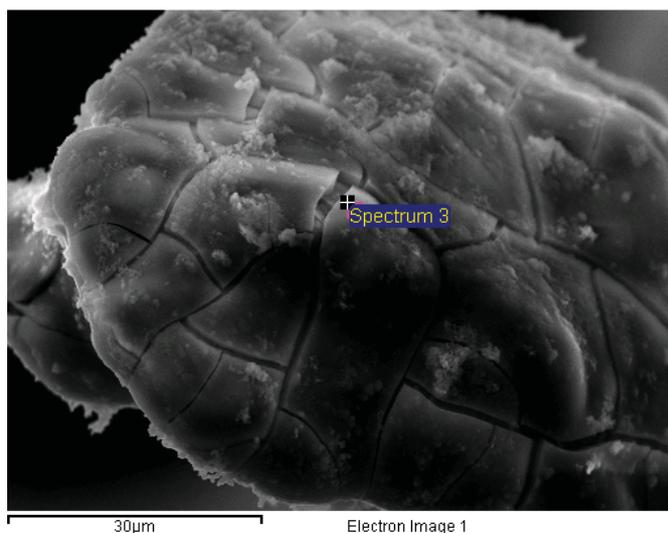


Fig 37 Immagini SEM e relativo spettro EDS di una zona del campione $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$ 2000s, -1.2V vs SCE, 0.03M cella standard.

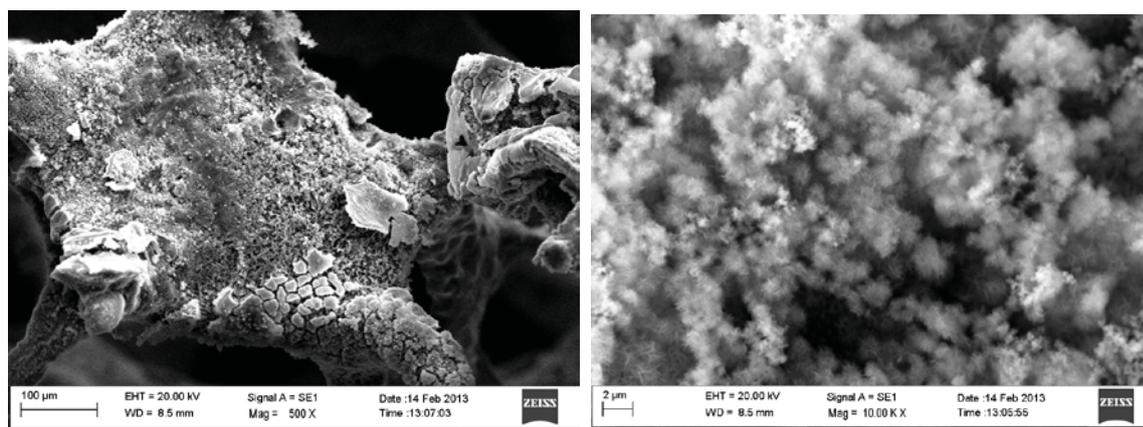


Fig 38 Immagini SEM di una zona piatta della schiuma e dello strato sottostante del film del campione $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$ 2000s, -1.2V vs SCE, 0.03M cella standard.

In Fig 38 è possibile notare una consistente differenza nel ricoprimento del precursore depositato sulle zone piatte. Quasi tutta la superficie del solido è ricoperta ma non in modo omogeneo, infatti si osservano due strati ben distinti tra loro: un primo strato di solido che si deposita direttamente sulla superficie della schiuma sul quale si formano delle croste ben adese. La differenza sostanziale tra i due strati si rispecchia nei rapporti Mg/Rh e nella quantità di Mg presente nei confronti di Al. Nelle zone in cui si verifica la presenza di croste si ottengono dei rapporti Mg/Rh compresi tra 0.7 e 1.6 e quantità elevate di Al, simili a quelli sul film di precursore depositato sulle punte del supporto. Contrariamente nel primo strato di solido depositato sulla superficie della schiuma si misurano elevati rapporti Mg/Rh. I risultati ottenuti dalla caratterizzazione delle punte e delle zone piatte fanno dedurre che quando lo spessore dello strato di solido depositato aumenta, ha luogo una precipitazione sequenziale: nello strato più interno si ha una precipitazione più favorita di Mg, mentre negli strati più esterni precipitano in quantità più rilevanti sia Rh che Al.

In Fig 39 sono riportate le immagini SEM del catalizzatore a seguito del processo di calcinazione a 900°C per 12 ore. Si ha un aumento della quantità di crepe dovuto al processo di calcinazione che comporta una perdita di peso e la formazione di ossidi dei metalli più compatti. Dall'analisi EDS è possibile riscontrare un aumento della quantità di Al nei confronti di Mg e di Rh su tutta la superficie del catalizzatore, a seguito della formazione di uno strato di allumina che ricopre la schiuma a seguito della calcinazione.

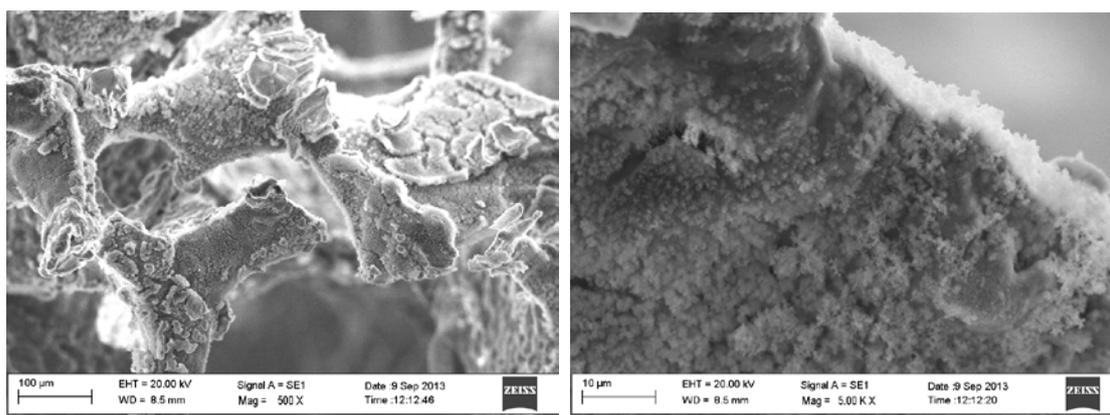


Fig 39 Immagini SEM del campione $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$, -1.2V vs SCE, 2000s, 0.03M cella standard, calcinato 900°C per 12h.

Rh₅Mg₇₀Al₂₅, 2000s, -1.2V vs SCE, 0.06M cella standard

Le immagini SEM indicano che si è depositata una maggiore quantità di solido, in linea con le stime riportate in Tab 5. Tuttavia, la morfologia del precursore catalitico in generale rispecchia gli stessi andamenti osservati nel campione preparato partendo dalla soluzione 0.03M. Sulle punte della schiuma metallica, Fig 40, si riscontra una deposizione uniforme ed omogenea del film del precursore con la presenza di crepe. I rapporti Mg/Rh sono compresi tra 1 e 3 e si ha una quantità maggiore di Al nei confronti di Mg.

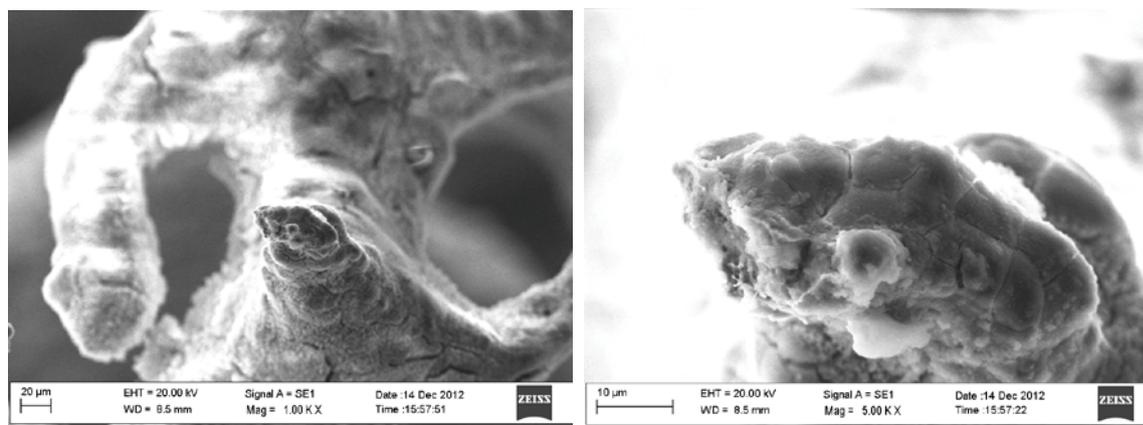


Fig 40 Immagini SEM di una punta metallica a diversi ingrandimenti del campione Rh₅Mg₇₀Al₂₅, -1.2V vs SCE, 2000s, 0.06M cella standard.

Anche in questo caso sulla zona piatta si osserva un buon ricoprimento ma con una quantità maggiore di crepe che permettono di osservare i diversi strati di solido depositato sequenzialmente, perciò è possibile riportare un intervallo di rapporti Mg/Rh che si ottiene con le deposizioni successive, da cui è possibile osservare la presenza di una maggiore quantità di Rh mano a mano che si raggiungono strati di deposizione più esterni. I rapporti Mg/Rh variano da circa 1 ad 8, con percentuali atomiche di Al che sono comparabili o minori rispetto al Mg, come si è osservato per il precursore ottenuto con la soluzione 0.03M.

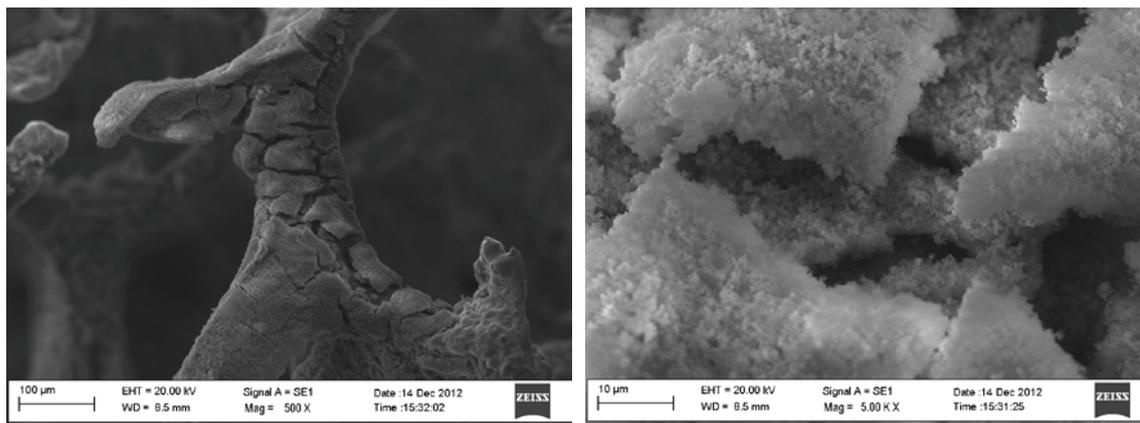


Fig 41 Immagini SEM a maggiori ingrandimenti del campione $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, -1.2V vs SCE , 2000s, 0.06M cella standard.

Il campione dopo essere stato calcinato mostra maggiori variazioni morfologiche rispetto al campione ottenuto con la soluzione 0.03M. Si osserva un maggiore incremento della quantità di crepe, inoltre è più evidente la formazione di uno strato di allumina con la presenza di aghetti ben visibili, Fig 42. Ciò è confermato dall'analisi EDS: si è misurata una elevata quantità di Al che supera fino a 10 volte la quantità di Mg presente sulla superficie della schiuma.

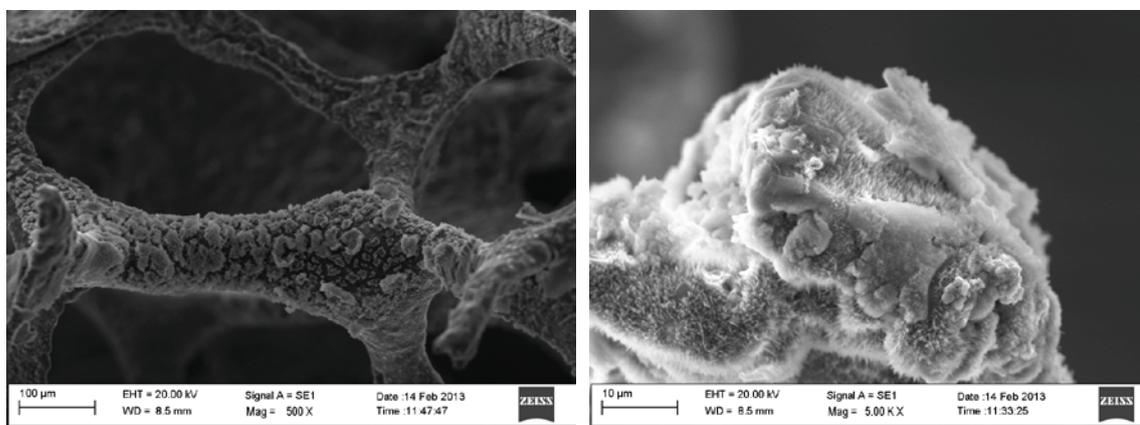


Fig 42 Immagini SEM a maggiori ingrandimenti del campione $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, -1.2V vs SCE , 2000s, 0.06M cella standard, calcinato a 900°C per 12h.

Prove catalitiche

Inizialmente sono stati studiati gli andamenti di conversione di CH_4 e selettività in gas di sintesi per il catalizzatore sintetizzato partendo dalla soluzione a concentrazione pari a 0.03M, Fig 43.

Nelle condizioni iniziali di reazione (prova ssd7), è possibile vedere un lieve aumento della conversione di CH₄ nelle prime 2.5h di reazione con un incremento di circa due punti percentuali, passando da 69.6% a 71.5%. I valori di selettività in CO ed H₂ sono rispettivamente di 85.3% e di 82.0%. L'incremento della conversione di CH₄ nelle fasi iniziali della reazione potrebbe essere dovuto al fatto che durante la fase di riduzione non tutte le specie di rodio sono state ridotte, per cui durante le prove catalitiche la miscela riducente di reazione insieme all'elevata temperatura raggiunta nel letto catalitico contribuiscono a portare a termine la riduzione, quindi attivando il catalizzatore.

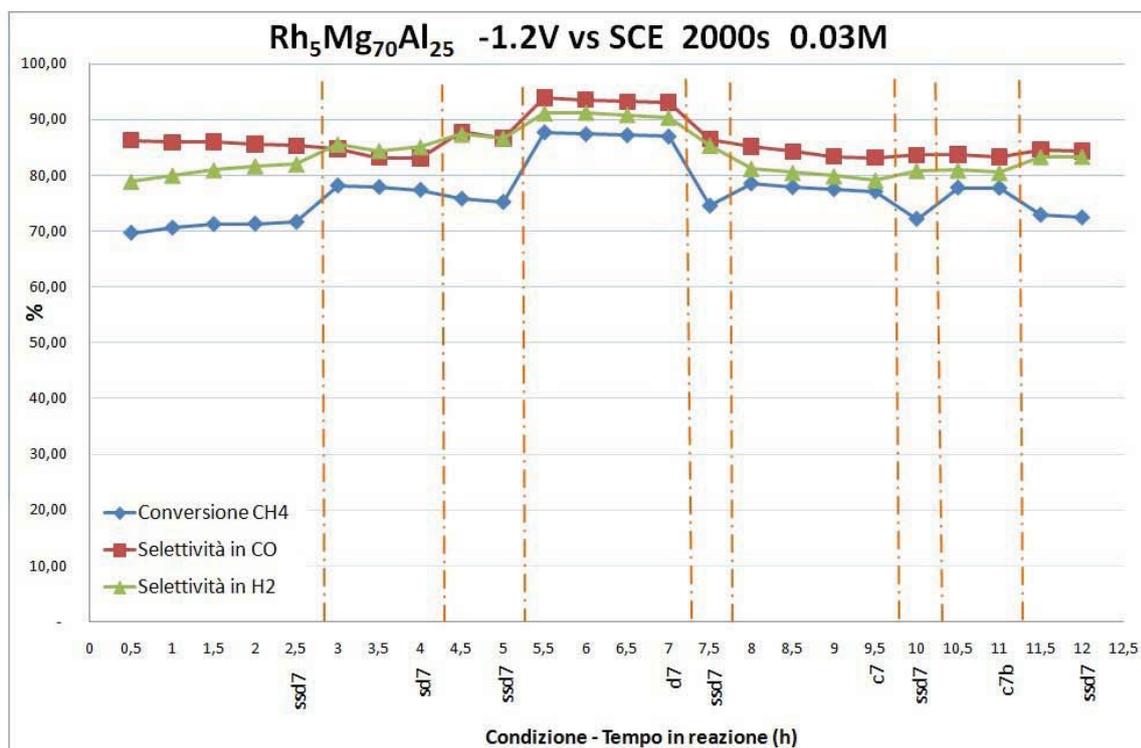


Fig 43 Prestazioni catalitiche per il campione Rh₅Mg₇₀Al₂₅, 2000s, 0.03M cella standard.

Diminuendo il valore di GHSV nella prova sd7 si evidenzia un incremento della conversione. Sono stati raggiunti valori di conversione di CH₄ di 78.1%, di selettività in CO di 84.7% ed in H₂ di 85.6%. Tuttavia si osserva una leggera ma costante diminuzione delle prestazioni durante il tempo di reazione.

Alimentando nuovamente la miscela di reazione iniziale, con valori di GHSV più elevati, si sono ottenute prestazioni catalitiche migliori rispetto a quelle iniziali impiegando le stesse condizioni di reazione. I risultati ora ottenuti evidenziano ulteriormente che il catalizzatore era in fase di attivazione.

Con una miscela gassosa $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}=2/1/20$ v/v ed un valore di GHSV pari a $14,800 \text{ h}^{-1}$ (condizione di reazione d7) le prestazioni catalitiche migliorano. La conversione di CH_4 ha raggiunto il valore di 87.0%, la selettività in CO di 93.0% e la selettività in H_2 di 90.3%, ma si osserva sempre una leggera ma costante diminuzione dell'attività durante il tempo di reazione. L'andamento nei dati catalitici evidenzia un insufficiente numero di siti attivi presenti nel catalizzatore. Reimpostando la prova catalitica *ssd7* si ha una conferma che il catalizzatore si stia disattivando.

Nell'aumentare la concentrazione della miscela di alimentazione ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}=2/1/4$ v/v) con una GHSV di $15,000 \text{ h}^{-1}$ e confrontandola con la condizione d7 con pari GHSV ma più diluita, si verifica un decremento della conversione di CH_4 , 77.0%, ed una marcata differenza delle due selettività a favore di quella in CO, 85.0% e 81.0%, anche se si osserva sempre una leggera ma costante diminuzione delle prestazioni catalitiche durante il tempo di reazione come osservato anche nelle precedenti prove più diluite. Aumentando la miscela concentrata il contributo del calore aumenta, perciò le conversioni dovrebbero aumentare. Tuttavia, sia la scarsa quantità di catalizzatore depositato che l'aumento delle pressioni parziali dei reagenti possono essere responsabili del peggioramento delle prestazioni catalitiche.

Nella prova catalitica *c7b* viene diminuito il GHSV fino al valore di $11,500 \text{ h}^{-1}$. Alimentando una minore quantità di reagenti si genera meno calore di reazione e ciò potrebbe influire negativamente sulle successive reazioni endotermiche, ma nel nostro caso le prestazioni catalitiche registrate nella condizione di lavoro *c7b* sono paragonabili a quelle della condizione *c7*, registrando anche alcuni valori leggermente superiori. 77.6% di conversione di CH_4 , 83.3% di selettività in CO e 80.4% di selettività in H_2 . Reimpostando la condizione *ssd7* si registrano valori che sono simili a quelli iniziali, dimostrando che dopo una prima fase di attivazione del catalizzatore c'è stata una tendenza costante nella diminuzione delle proprietà catalitiche fino a raggiungere nuovamente valori di partenza.

In seguito alle prove catalitiche eseguite con il catalizzatore ottenuto a partire dalla soluzione con concentrazione di 0.03M è stata effettuata la stessa serie di prove con il catalizzatore ottenuto partendo dalla soluzione con concentrazione pari a 0.06M. Le prestazioni catalitiche, Fig 44, risultano essere migliori rispetto al primo catalizzatore, d'accordo ai risultati ottenuti tramite caratterizzazione al SEM ed EDS, dove si è

osservato che il secondo catalizzatore possiede un film catalitico con una quantità di solido leggermente maggiore e un migliore ricoprimento.

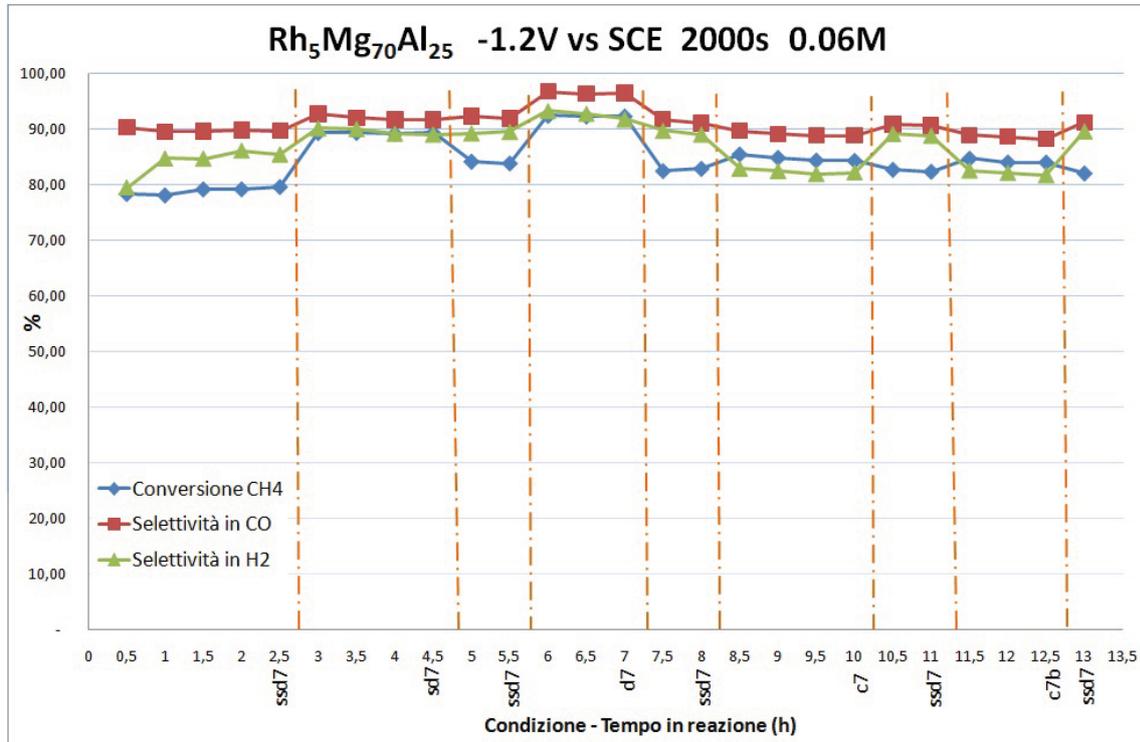


Fig 44 Prestazioni catalitiche per il campione Rh₅Mg₇₀Al₂₅, 2000s, 0.06M cella standard..

Nella prima parte delle prove catalitiche il catalizzatore deve finire di attivarsi ma già dopo 2 ore e mezza di reazione si hanno valori accettabili di conversione di CH₄, 79.6%, di selettività in CO, 89.6%, e di selettività in H₂, 85.4%. L'andamento che si ha durante le prove diluite a diverse GHSV è il medesimo che per il catalizzatore precedente, si raggiungono i migliori valori nella prova d7: conversione di CH₄, 92.0%, selettività in CO, 96.0%, e selettività in H₂, 92.0%. Oltre ad un miglioramento delle prestazioni catalitiche si osserva anche una stabilità del catalizzatore nelle prime 8 ore del tempo di reazione. Nelle prove a concentrazione maggiore, c7 e c7b, le prestazioni catalitiche sono simili tra loro e sono inferiori rispetto a quelle diluite ed è possibile vedere il contributo della reazione di reverse water gas shift (RWGS) nell'incremento delle differenze tra le selettività in CO ed H₂, con una diminuzione del rapporto H₂/CO. Nonostante il catalizzatore presenti buone proprietà catalitiche dopo una prima fase di attivazione sino alle prove d7, si registra una continua disattivazione durante le prove concentrate a conferma che il catalizzatore ottenuto non sia stabile.

*Catalizzatori usati**Rh₅Mg₇₀Al₂₅, 2000s, -1.2V vs SCE, 0.03M cella standard*

I catalizzatori scaricati sono stati commentati e discussi nel complesso senza porre attenzioni particolari ad eventuali differenze tra le due schiume metalliche che sono state caricate nel reattore.

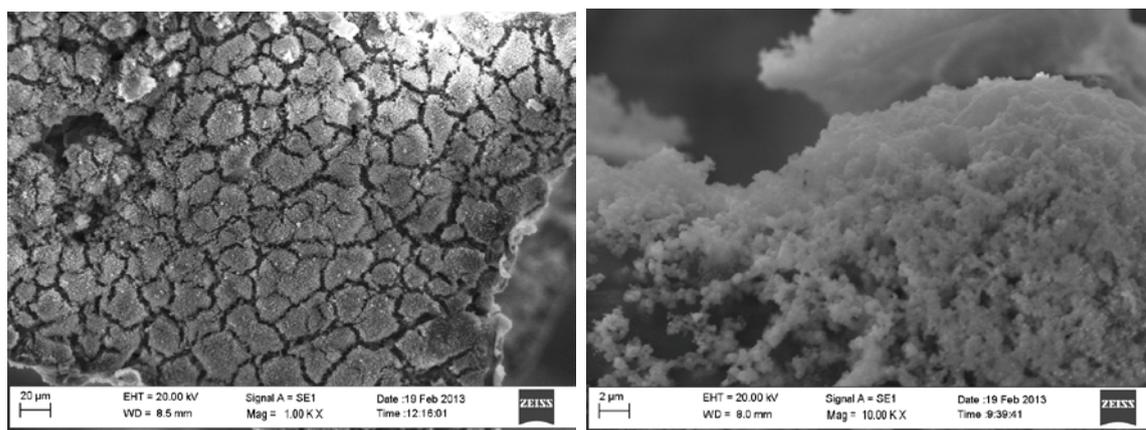


Fig 45 Immagini SEM a maggiori ingrandimenti dei campioni scaricati Rh₅Mg₇₀Al₂₅ 2000s, -1.2V vs SCE, 0.03M cella standard.

In Fig 45 e Fig 46 e sono riportate le immagini SEM del catalizzatore scaricato e ottenuto con la cella elettrochimica standard e concentrazione della soluzione di partenza di 0.03M. Il campione risulta essere ben ricoperto nonostante gli stress termici e gli elevati flussi cui è stato sottoposto nella reazione di CPO, indicando che si ha una buona adesione tra il film di solido depositato e il supporto metallico. La morfologia risulta simile nei confronti del campione calcinato descritto in precedenza, tuttavia sembrerebbe che in alcune zone si siano staccate delle croste di solido lasciando esposto lo strato inferiore di deposizione.

In Fig 46 sono riportate nel dettaglio immagini SEM in back scattering della stessa zona riportata nell'immagine di destra di Fig 46, da cui è possibile vedere la presenza di particelle di Rh in forma di aggregati di grandi dimensioni.

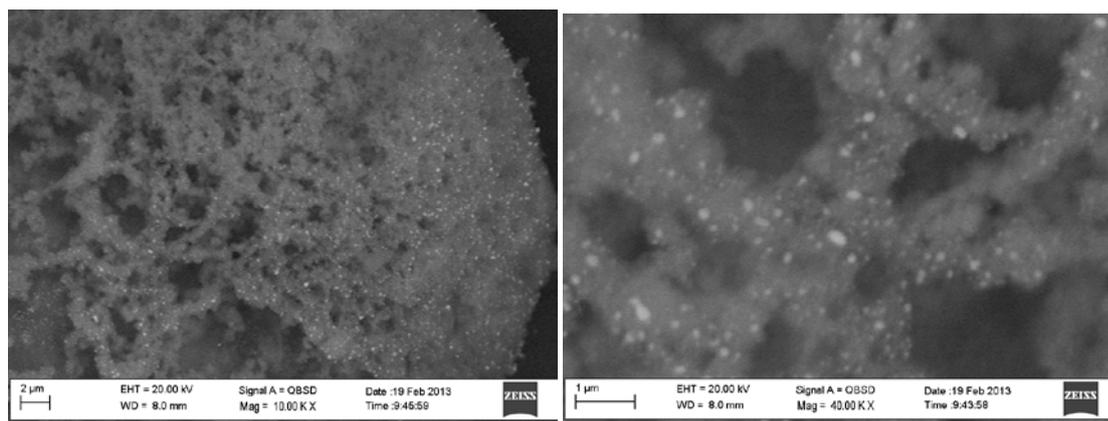


Fig 46 Immagini SEM in back scattering dei catalizzatori scaricati con dettaglio delle particelle di Rh per il campione $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$ 2000s, -1.2V vs SCE, 0.03M cella standard.

L'analisi EDS rileva la presenza di C in alcune zone del ricoprimento nonostante non sia stato possibile osservarlo nelle immagini SEM. In generale sembrerebbe che sia presente una maggiore quantità di carbone sulla schiuma posizionata nella parte inferiore del reattore piuttosto che in quella nella parte superiore. Come per i campioni con il film idrotalcitico e calcinato, sono stati ottenuti rapporti variabili Mg/Rh in funzione delle zone prese in considerazione. Si hanno zone in cui il rapporto Mg/Rh è compreso tra 3 e 5 con elevate quantità di Al nei confronti degli altri due metalli.

$Rh_5Mg_{70}Al_{25}$ 2000s, -1.2V vs SCE, 0.06M cella standard

Il catalizzatore ottenuto dalla soluzione 0.06M, con la cella elettrochimica standard a singolo comparto, dopo il suo utilizzo nella reazione mostra una elevata quantità di “flakes” di catalizzatore come già riscontrato nel campione calcinato e crepe di dimensioni maggiori, Fig 47, suggerendo che in alcune zone si possano essere staccati dei flakes come sarebbe stato riscontrato per il campione ottenuto a partire dalla soluzione a concentrazione 0.03M.

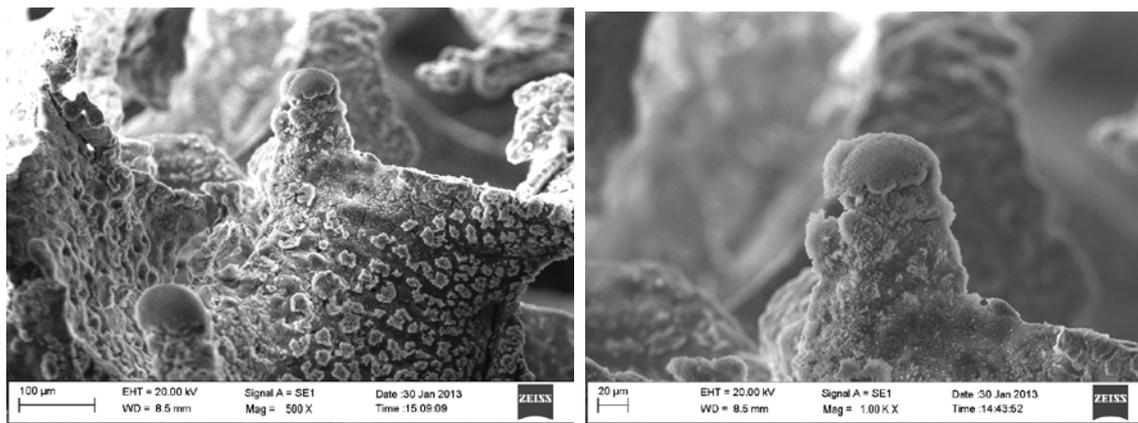


Fig 47 Immagini SEM a maggiori ingrandimenti dei catalizzatori scaricati. $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$ 2000s, -1.2V vs SCE, 0.06M cella standard

Anche in questi campioni è stata rilevata la presenza di carbone sulla superficie del catalizzatore con lo stesso andamento che si ha per il campione precedente, ovvero una maggiore quantità di carbone nella schiuma inferiore rispetto a quella superiore. Con le analisi EDS sono stati misurati rapporti Mg/Rh in linea a quelli ottenuti già durante le caratterizzazioni precedenti, con bassi valori Mg/Rh, raggiungendo l'unità negli strati più esterni di deposizione, mentre valori più elevati negli strati più vicini al supporto.

3.3.2 Catalizzatori sintetizzati con la cella in flusso

Caratterizzazione SEM ed EDS

$Rh_5Mg_{70}Al_{25}$, -1.2V vs SCE, 1000s, Flusso 1.75mL/min

In Fig 48 sono riportate le foto SEM a diversi ingrandimenti di una zona piatta della schiuma per la sintesi da 1000s. È possibile vedere che, come conseguenza del basso tempo di sintesi, sulla superficie del solido sia presente una elevata quantità di crepe e che ci sia una bassa quantità di solido, a conferma di quanto riportato in Tab 5. Grazie alla presenza delle crepe, con l'analisi EDS è possibile riscontrare lo stesso trend che si verifica nelle precedenti sintesi per i rapporti Mg/Rh in funzione degli strati di deposizione: si sono osservati rapporti elevati nei primi strati di deposizione fino ad arrivare a rapporti pari a 2 per gli strati più esterni.

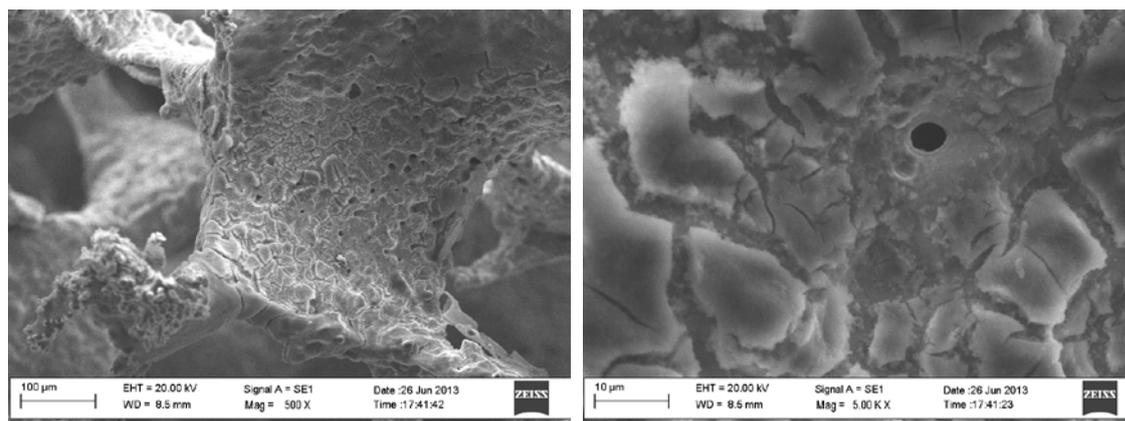


Fig 48 Immagini SEM di una zona piatta a maggiori ingrandimenti per il campione $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, -1.2V vs SCE, 1000s, Flusso 1.75mL/min, cella in flusso.

Sulle punte della schiuma metallica, Fig 49, si ha, come in tutte le sintesi, una maggiore deposizione del precursore catalitico, con una elevata quantità di Rh nei confronti di Mg ($\text{Mg/Rh} \approx 1.5$).

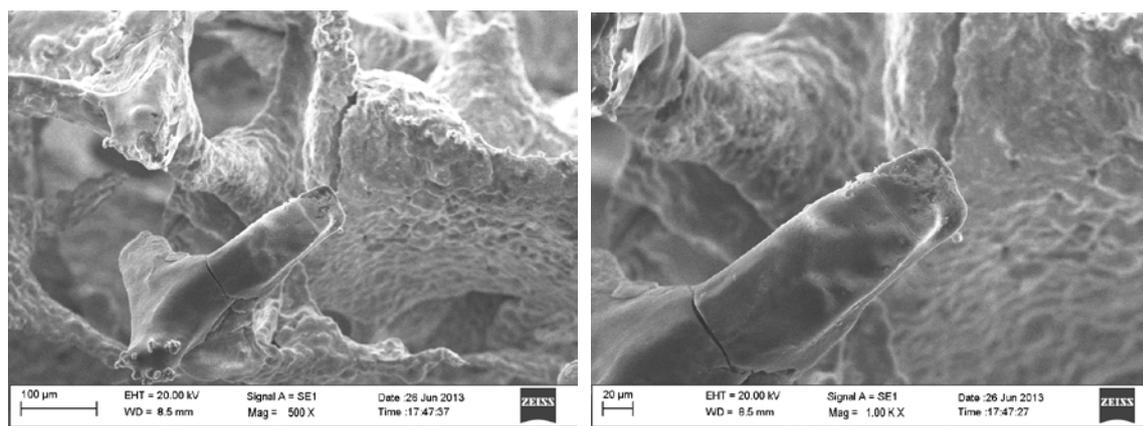


Fig 49 Immagini SEM di una punta a maggiori ingrandimenti per il campione $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, -1.2V vs SCE, 1000s, Flusso 1.75mL/min, cella in flusso.

A seguito del processo di calcinazione è possibile vedere la formazione di una maggiore quantità di crepe sulla superficie della schiuma metallica. In Fig 50 nell'immagine di destra è possibile osservare zone in cui si ha un'agglomerazione di Rh metallico, cerchiato in rosso, che si può essere generato durante la sintesi elettrochimica.

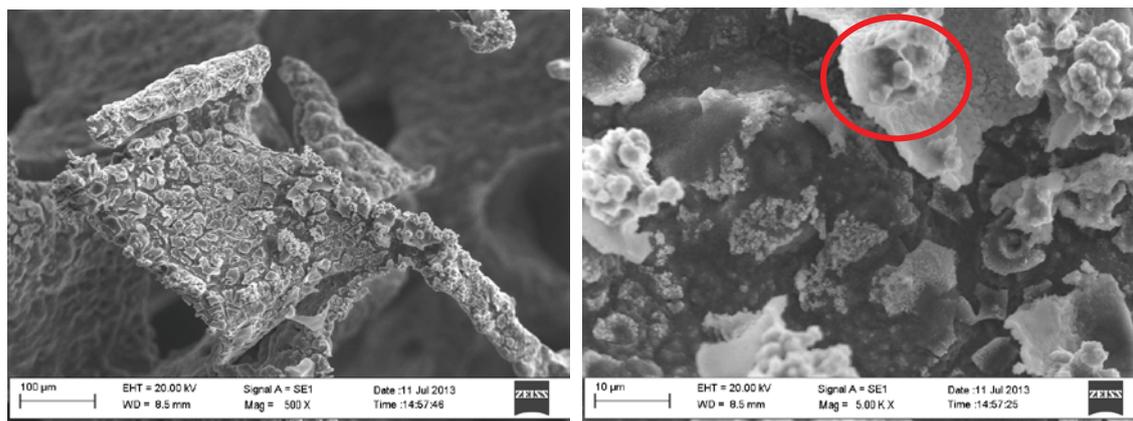
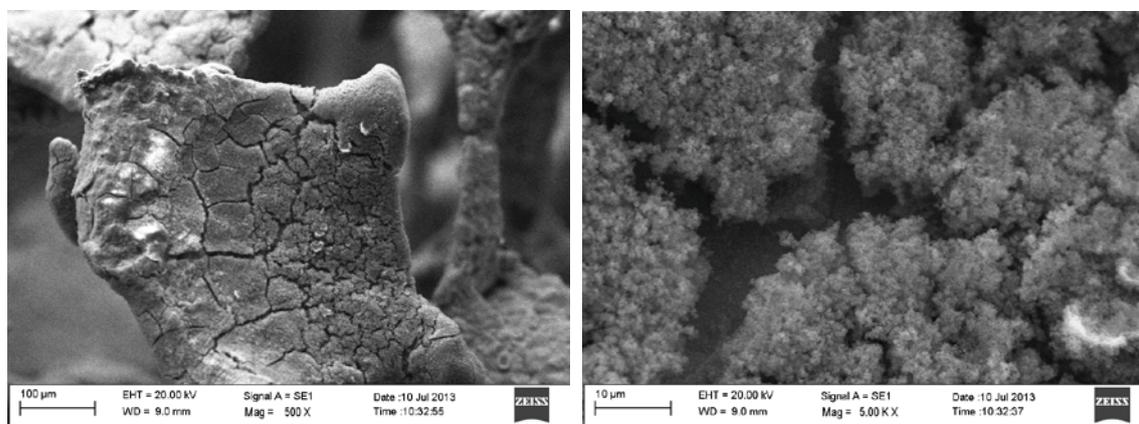


Fig 50 Immagini SEM di una zona piatta, sx, e particolare di un agglomerato di Rh metallico, dx per il campione $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$, $-1.2V$ vs SCE, 1000s, Flusso 1.75mL/min, cella in flusso, calcinato a $900^{\circ}C$ per 12h.

$Rh_5Mg_{70}Al_{25}$, $-1.2V$ vs SCE, 1500s, Flusso 1.75mL/min

La morfologia del solido depositato e il grado di ricoprimento della superficie del campione ottenuto impiegando il tempo di sintesi di 1500s risulta essere molto simile rispetto a quella ottenuta per il campione di riferimento sintetizzato con la cella elettrochimica standard a singolo comparto a partire dalla soluzione a concentrazione 0.03M. Nonostante non sia stato possibile riportare il peso percentuale di solido depositato su questo campione, dalle immagini SEM, sembrerebbe che sia presente una maggiore quantità di solido rispetto al campione ottenuto per la sintesi di 1000s. La formazione di croste sulla superficie più esterna è più evidente che nel precedente campione sintetizzato per il tempo di 1000s, Fig 51.



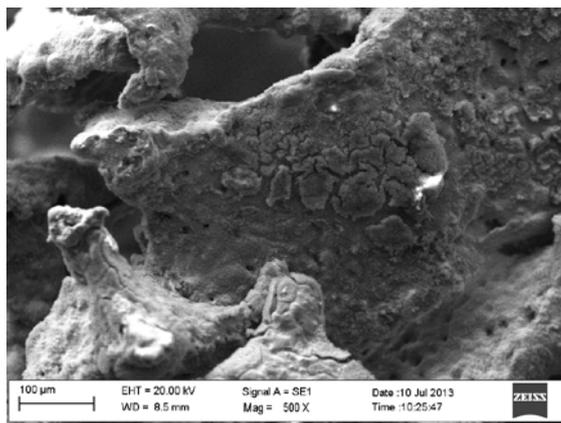


Fig 51 Immagini SEM di una zona piatta a maggiori ingrandimenti per il campione $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, -1.2V vs SCE, 1500s, Flusso 1.75mL/min, cella in flusso.

Dall'analisi EDS si ottiene lo stesso andamento dei rapporti Mg/Rh che si ha nelle precedenti sintesi, suggerendo la precipitazione sequenziale, ma nel complesso i rapporti sono maggiormente a favore del Rh se confrontati con i rapporti che si hanno nel campione da 1000s. La percentuale di Rh supera quella di Mg soprattutto negli strati più esterni di deposizione, Mg/Rh raggiunge il valore di 0.7, e contestualmente si ottengono maggiori quantità di Al.

Con la calcinazione a 900°C per 12 ore il catalizzatore mostra una maggior quantità di crepe, Fig 52, rispetto al precursore catalitico, mentre i valori dei rapporti Mg/Rh sono molto simili a quelli registrati prima della calcinazione.

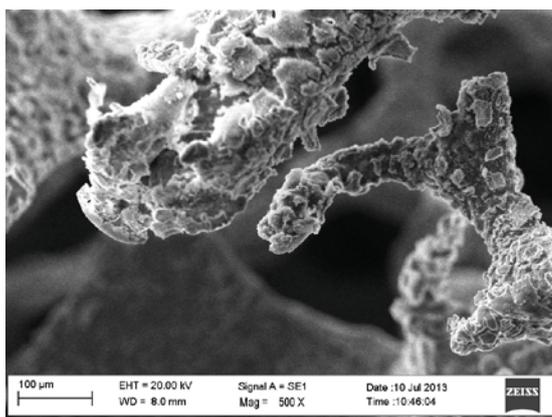


Fig 52 Immagini SEM per il campione $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, -1.2V vs SCE, 1500s, Flusso 1.75mL/min, cella in flusso, calcinato a 900°C per 12h.

$Rh_5Mg_{70}Al_{25}$, $-1.2V$ vs SCE, 2000s, Flusso 1.75mL/min

In Fig 53 sono riportate immagini SEM per diversi ingrandimenti e per diverse zone del precursore catalitico ottenuto per la sintesi da 2000s. Dalle immagini SEM è possibile vedere che il campione è ben ricoperto e che è presente una elevata quantità di solido paragonabile a quella presente nel campione sintetizzato a partire dalla soluzione 0.06M con la cella elettrochimica standard a singolo comparto. La morfologia è molto simile ai due campioni di riferimento con la presenza di numerose crepe e la precipitazione sequenziale con la formazione di più strati e di croste soprattutto nelle zone più esterne e sulle punte della schiuma metallica.

Dall'analisi EDS è possibile riscontrare rapporti Mg/Rh più elevati nei primi strati di deposizione come per i campioni precedenti, mentre negli strati più esterni, nelle croste e nelle punte si ha una maggiore quantità di Rh con rapporti medi compresi tra 2 e 3. In alcune zone del campione sono stati ottenuti valori di composizione corrispondenti a quelli della soluzione di sintesi, ovvero $Rh/Mg/Al=5/70/25$.

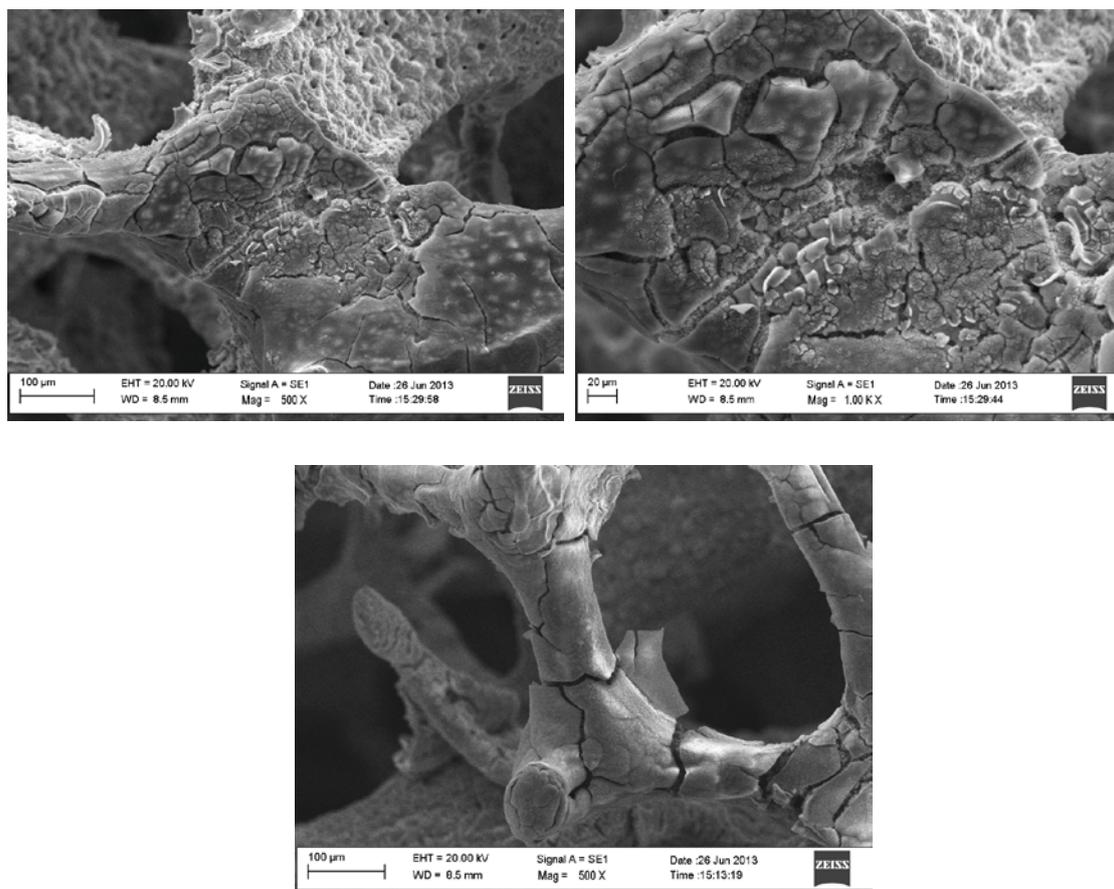


Fig 53 Immagini SEM di zone differenti a maggiori ingrandimenti per il campione $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$, $-1.2V$ vs SCE, 2000s, Flusso 1.75mL/min, cella in flusso.

Dopo la calcinazione il campione presenta un incremento delle crepe sulla superficie del solido depositato e con l'analisi EDS si sono potuti riscontrare rapporti Mg/Rh con valore medio di 3.

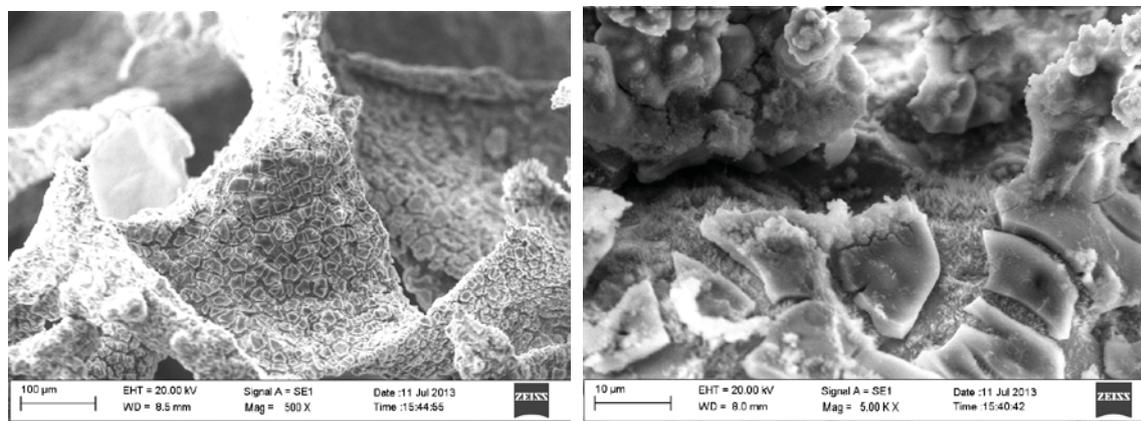


Fig 54 Immagini SEM di una zona piatta a maggiori ingrandimenti per il campione $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, -1.2V vs SCE, 2000s, Flusso 1.75mL/min, cella in flusso, calcinato a 900°C per 12h.

Prove catalitiche

Utilizzando i catalizzatori sintetizzati con la cella elettrochimica in flusso sono state effettuate le medesime prove catalitiche descritte per i catalizzatori ottenuti con la cella elettrochimica standard a singolo comparto. Tuttavia a seguito della necessità di sostituire He con N_2 durante il periodo di tesi, i test catalitici eseguiti con i campioni appena descritti sono stati effettuati con N_2 come gas diluente.

In Fig 55 sono riportati i risultati catalitici per il campione preparate per il tempo di sintesi di 1000s. Impostando la prima condizione di reazione *ssd7*, è possibile affermare che nelle prime ore di reazione il catalizzatore deve portare a termine il processo di attivazione, infatti si ha un incremento delle prestazioni catalitiche. Tuttavia si ottengono bassi valori di conversione di CH_4 , 52.8%, selettività in CO, 78.8%, e selettività in H_2 , 61.8%.

Impostando la condizione di lavoro successiva, *sd7*, con una minore GHSV rispetto alla *ssd7*, si ha l'incremento di pochi punti percentuali della conversione di CH_4 , 57.39%, un leggero incremento della selettività in H_2 , 63.7%, mentre il valore di selettività in CO risulta leggermente inferiore, 77.5%. Reimpostando la condizione di reazione iniziale le

prestazioni catalitiche rimangono invariate, mantenendosi sui valori precedentemente registrati.

Nella condizione d7 con minore velocità spaziale, GHSV di $14,800\text{h}^{-1}$, si ha un aumento delle prestazioni catalitiche rispetto alla prova ssd7, soprattutto per quanto concerne la selettività in H_2 . Tuttavia dopo una sola ora di reazione si osserva una diminuzione delle prestazioni del catalizzatore, nel periodo di tempo in cui è impostata la condizione di reazione d7 si ha una diminuzione della conversione di CH_4 , da 64.7% a 60.3%, di selettività in CO , da 79.3% a 76.3%, e di selettività in H_2 , da 79.5% a 74.8%. Il valore di conversione di metano tende a diminuire anche nella successiva condizione ssd7 se confrontate con quelle impostate in precedenza.

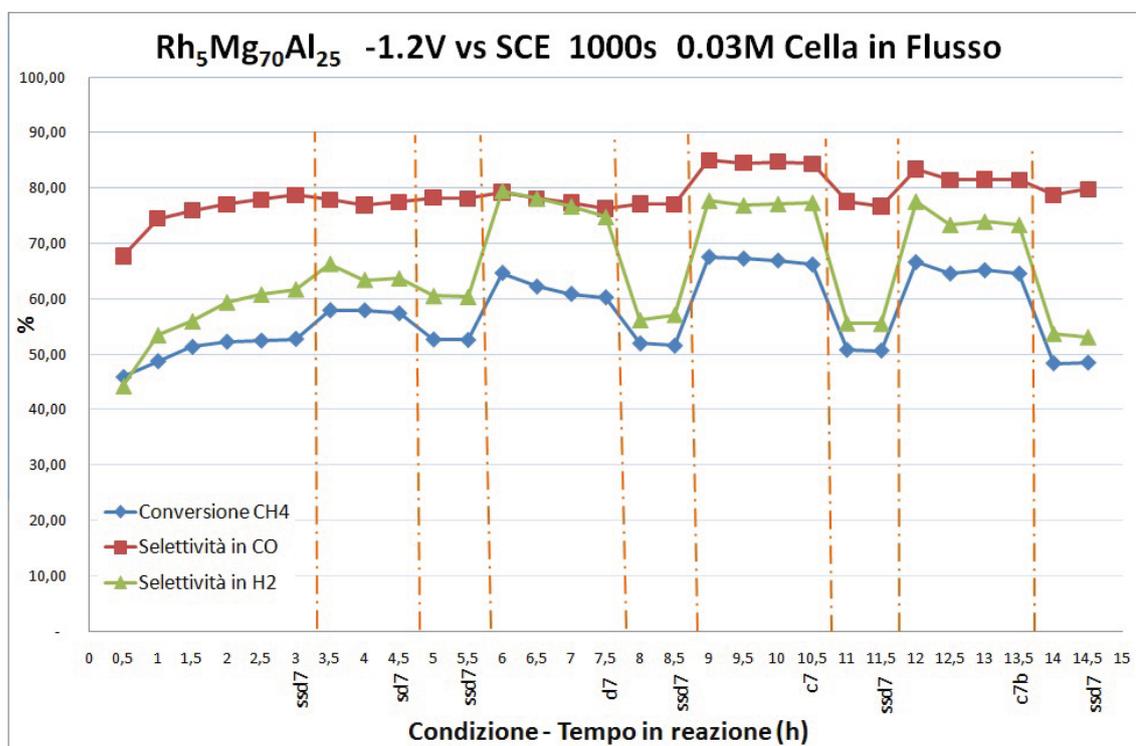


Fig 55 Prestazioni catalitiche per il campione $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, 1000s, Flusso $1.75\text{mL}/\text{min}$, cella in flusso.

Con l'impostazione delle condizioni di reazione più concentrate, c7 e c7b, con rapporto $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=2/1/4$ v/v e velocità spaziali rispettivamente di $15,000\text{h}^{-1}$ e $11,500\text{h}^{-1}$, si riscontra un miglioramento delle prestazioni catalitiche. Tuttavia sia nella condizione c7 che nella c7b la conversione e le selettività registrate subiscono una leggera e costante diminuzione, sintomo di disattivazione del catalizzatore come osservato già durante la condizione di reazione d7. I valori registrati durante i test con le prove concentrate c7 e

c7b sono per la conversione di CH₄ rispettivamente di 66.2% e di 64.5%, per la selettività in CO di 84.4% e di 81.5%, per la selettività in H₂ di 77.4% e di 73.4%.

Le prestazioni catalitiche appena descritte, per quanto concerne i test con le condizioni di reazione diluite, rispecchiano l'andamento riscontrato con i due catalizzatori preparati con la cella elettrochimica standard a singolo comparto, anche se non si ottengono valori accettabili di conversione e di selettività. Tuttavia, mentre per i catalizzatori di riferimento le migliori prestazioni catalitiche si sono ottenute per la condizione d7 per poi avere un peggioramento con le condizioni c7 e c7b, con il catalizzatore ottenuto con la cella in flusso con il tempo di sintesi di 1000s le migliori prestazioni si registrano per le prove concentrate. Ciò può essere spiegato dal fatto che ci sia una minore quantità di catalizzatore per cui il contributo del calore generato è più evidente a bassi valori di conversione.¹¹⁷ Ciò conferma che la quantità di precursore catalitico depositato per il tempo di 1000s non sia sufficiente per ottenere un buon catalizzatore per la reazione di ossidazione parziale catalitica del metano.

Utilizzando il catalizzatore sintetizzato per il tempo di 1500s si osserva un miglioramento dei valori di conversione e selettività sin dalle prime condizioni di reazione applicate ma il catalizzatore non è stabile. Si raggiungono valori di conversione di CH₄ e selettività in CO e H₂ leggermente inferiori a quelli ottenuti per il catalizzatore preparato con la cella elettrochimica standard a singolo comparto partendo dalla soluzione con concentrazione totale dei metalli pari a 0.03M.

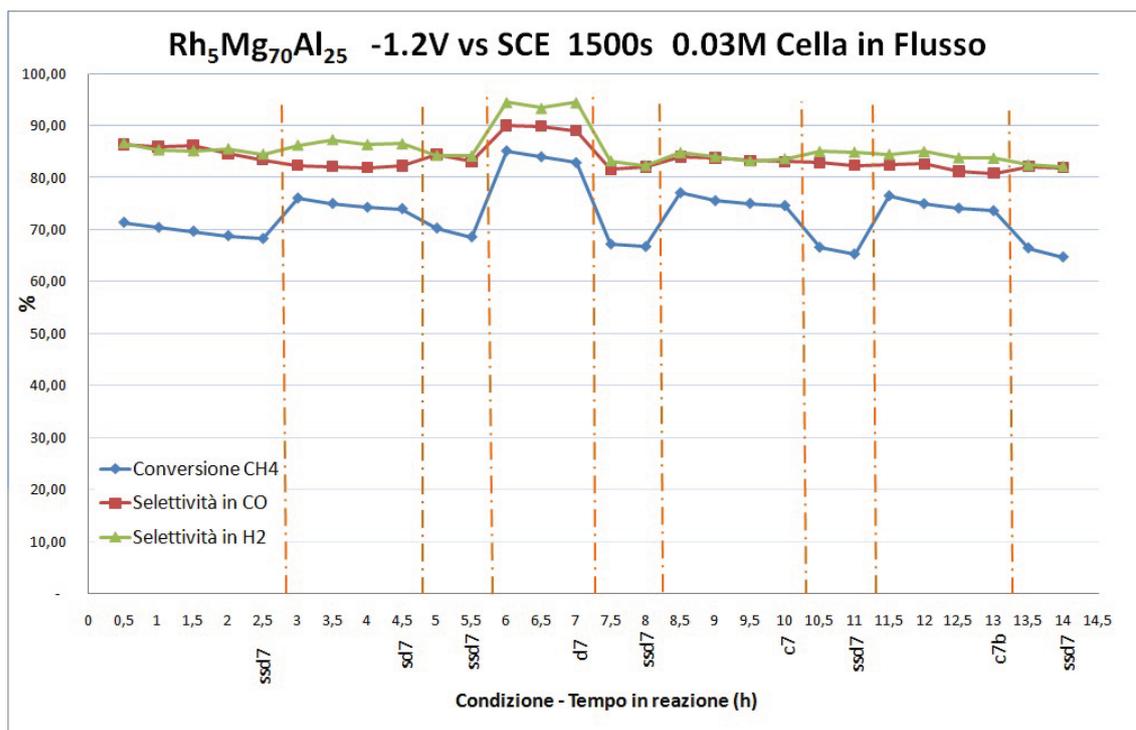


Fig 56 Prestazioni catalitiche per il campione Rh₅Mg₇₀Al₂₅, 1500s, Flusso 1.75mL/min, cella in flusso.

Nella Fig 56 è riportato l'andamento delle prestazioni catalitiche in funzione del tempo e delle condizioni di reazione impiegate. Come osservato per i catalizzatori ottenuti con la cella elettrochimica standard, si ha un aumento della conversione di CH₄ e delle selettività in CO e H₂ passando dalle prove *ssd7* alle prove *d7* con la quale si ottengono le migliori prestazioni (conversione di CH₄, 82.9%, selettività in CO, 89.1%, selettività in H₂, 94.5%). Impostando le prove concentrate *c7* e *c7b* si ha una diminuzione dei valori di conversione e selettività raggiungendo i valori di 73.6% di conversione di CH₄, 80.9% di selettività in CO, 83.7% di selettività in H₂. Reimpostando le condizioni di reazione della prova *ssd7*, tra le differenti prove, è stato possibile osservare un costante peggioramento delle prestazioni catalitiche, segno della disattivazione del catalizzatore.

Per il campione preparato per il tempo di sintesi di 2000s in accordo ai risultati ottenuti con la caratterizzazione al SEM ed EDS, si hanno buone prestazioni catalitiche, Fig 57, che risultano essere migliori di quelle dei catalizzatori di riferimento sintetizzati con la cella elettrochimica standard a singolo comparto (0.03M e 0.06M).

Sin dalle prime condizioni di reazione applicate, prova *ssd7*, il catalizzatore mostra buone prestazioni catalitiche, infatti dopo una prima fase di attivazione in cui si registra una conversione di CH₄ del 76.9%, si raggiungono valori dell'80.8% già dopo solo 1.5h

di reazione. Contemporaneamente si registrano valori di selettività in CO ed in H₂ intorno al 90%, raggiungendo rispettivamente 93.1% e 94.4%. Ciò evidenzia che sia presente una elevata quantità di fase attiva sul catalizzatore.

Nelle condizioni di lavoro con una minore velocità spaziale, prova sd7, come atteso si ha un incremento della conversione di CH₄, che si mantiene costante oscillando tra i valori di 86.5% e 87.5%. Anche i valori di selettività in CO, 90.0% in media, e di selettività in H₂, 91.8% in media, si mantengono molto elevati. Reimpostando le condizioni di reazione iniziali non si registra nessuna diminuzione dell'attività catalitica nei confronti delle prime ore di reazione, si ha invece un incremento di circa un punto percentuale della conversione di metano.

Diminuendo ulteriormente la velocità spaziale della miscela di reazione, prova d7 con GHSV di 14,800h⁻¹, si ottengono le migliori prestazioni catalitiche di tutte le prove effettuate per questo catalizzatore. La conversione di CH₄ raggiunge il 91%, la selettività in CO è costante al valore di 95.7% e quella in H₂ raggiunge il 96.7%. Valori così elevati sono favoriti sia dalla bassa velocità spaziale della miscela di reazione.

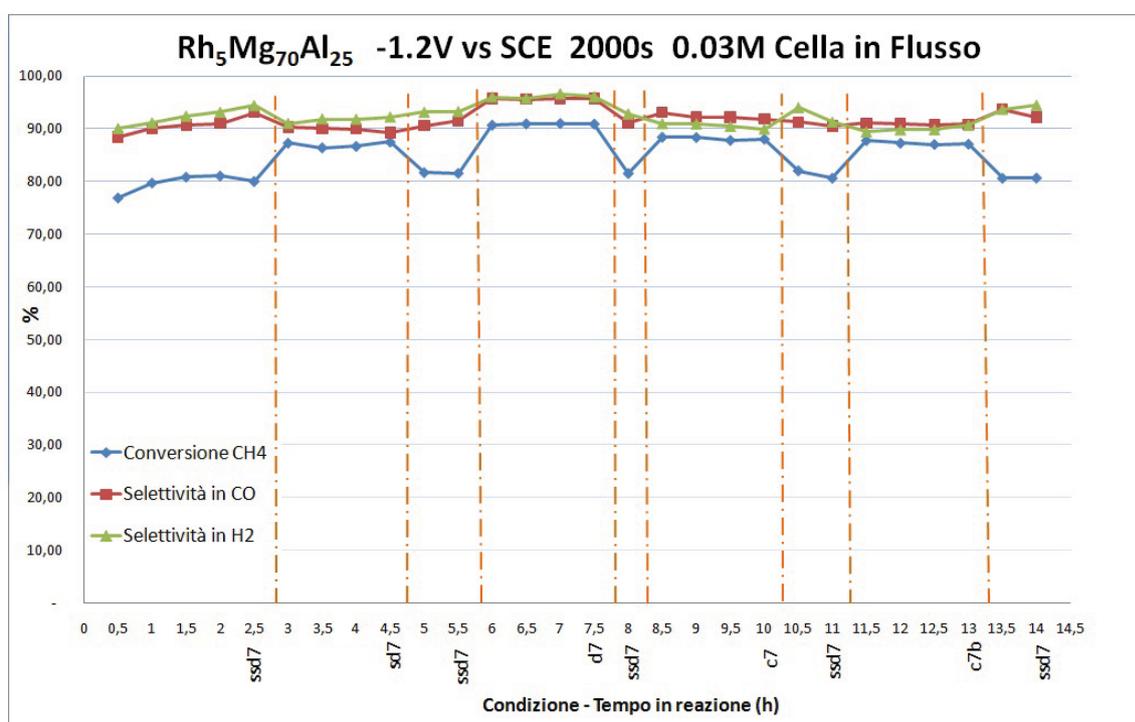


Fig 57 Prestazioni catalitiche per il campione Rh₅Mg₇₀Al₂₅, 2000s, Flusso 1.75mL/min, cella in flusso.

Come è possibile vedere in Fig 57, si ottengono buoni valori di conversione e selettività anche nelle prove catalitiche eseguite con la miscela di reazione più concentrata,

$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=2/1/4$, ad entrambi i valori di GHSV. Per la prova c7 si ha conversione di CH_4 di 88.4%, selettività in CO che raggiunge il 93% e selettività in H_2 il 90.9%. Nella prova c7b si raggiungono valori di conversione di CH_4 di 87.8%, selettività in CO di 91.1% e selettività in H_2 di 90.7%.

Come spiegato in precedenza, l'impiego di una maggiore concentrazione dei reagenti può influire negativamente su quelle che sono le prestazioni catalitiche comportando un decremento della conversione di CH_4 . Anche utilizzando il catalizzatore preparato per mezzo della cella elettrochimica a flusso per il tempo di 2000s si registra un decremento delle prestazioni, tuttavia tra la prova d7 e c7 si ha una differenza di soli 2-3 punti percentuali della conversione di CH_4 . Inoltre impostando da ultimo la prova ssd7 si registrano nuovamente i valori iniziali di conversione di CH_4 , 80.6%, di selettività in CO, 93.7%, e selettività in H_2 , 93.7%, ovvero non si osserva la disattivazione del catalizzatore che ha caratterizzato tutti i precedenti campioni, anche quello ottenuto a partire dalla soluzione con concentrazione di 0.06M.

Catalizzatori usati

$\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, -1.2V vs SCE, 1000s, Flusso 1.75mL/min

In Fig 58 sono riportate le immagini SEM del catalizzatore ottenuto con la cella elettrochimica in flusso per il tempo di 1000s, da cui si osserva una elevata quantità di carbone confermata anche dalle analisi EDS. Nell'immagine della Fig 58 è ben visibile che alcuni punti sono ricoperti da nano tubi di carbonio.

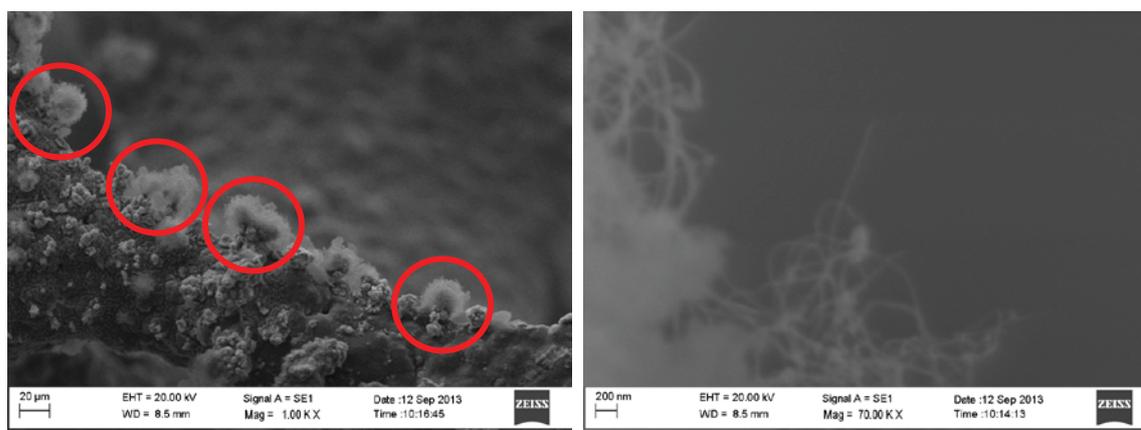


Fig 58 Immagini SEM dei catalizzatori scaricati. Dettaglio della formazione di carbone e dei nano tubi di carbonio per il campione $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, -1.2V vs SCE, 1000s, Flusso 1.75mL/min, scaricato.

A conferma del fatto che il carbonio si sia formato sulla superficie del catalizzatore, in Fig 59 sono state riportate immagini due immagini SEM, di cui quella di destra in back scattering, da cui è possibile vedere che nella zona ricoperta sia presente Rh.

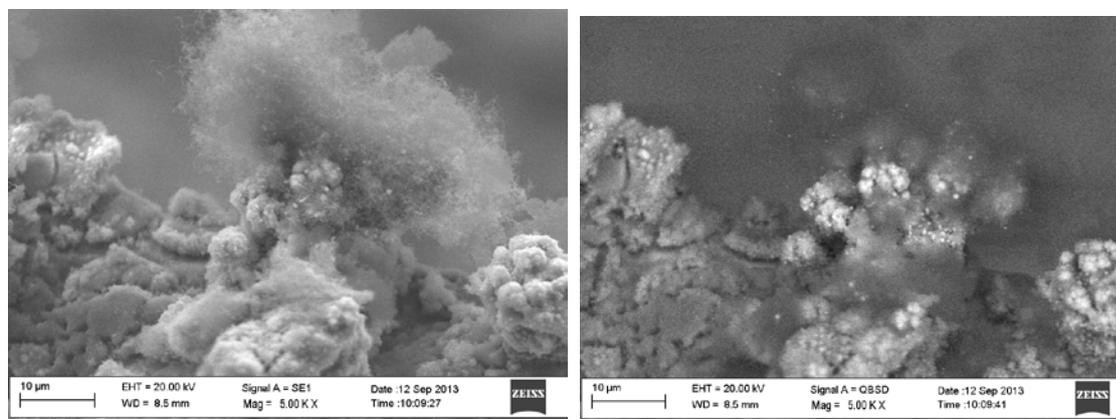


Fig 59 Immagini SEM dei catalizzatori scaricati. Dettaglio della formazione di carbone sopra il catalizzatore per il campione $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$, $-1.2V$ vs SCE, 1000s, Flusso 1.75mL/min, scaricato.

La superficie della schiuma non risulta completamente ricoperta, come già descritto per il campione calcinato. La caratterizzazione del campione dopo le prove catalitiche giustifica le non soddisfacenti prestazioni catalitiche.

$Rh_5Mg_{70}Al_{25}$, $-1.2V$ vs SCE, 1500s, Flusso 1.75mL/min

Il campione ottenuto utilizzando la cella in flusso con un tempo di sintesi di 1500s, Fig 60, mostra un buon ricoprimento anche dopo il suo impiego nella reazione, segno della buona adesione del film di solido al supporto. Anche in questo caso è possibile osservare la presenza di particelle di Rh di grandi dimensioni.

Per mezzo dell'analisi EDS è stato possibile rilevare la presenza di carbonio sulla superficie del catalizzatore con lo stesso trend riscontrato nei catalizzatori di riferimento ottenuti con la cella elettrochimica standard. Inoltre sono stati ottenuti rapporti Mg/Rh compresi tra 1 e 3, segno di una elevata quantità di Rh nei confronti di Mg, con percentuali di Al tendenzialmente superiori sia a Rh che a Mg.

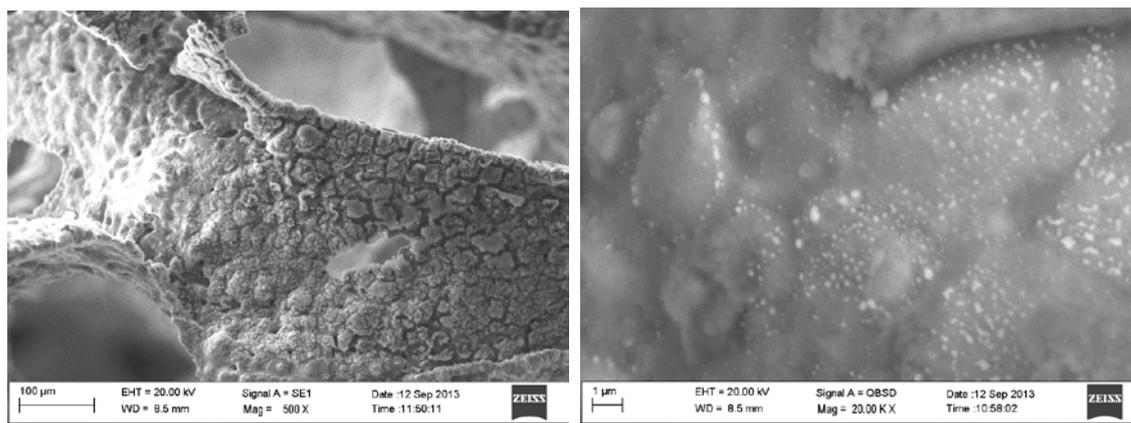


Fig 60 Immagini SEM: dx, dettaglio delle particelle di Rh in back scattering per il campione $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$, -1.2V vs SCE, 1500s, Flusso 1.75mL/min, scaricato.

$Rh_5Mg_{70}Al_{25}$, -1.2V vs SCE, 2000s, Flusso 1.75mL/min

In Fig 61 sono riportate le immagini SEM per il catalizzatore ottenuto per il tempo di sintesi di 2000s. Nell'immagine di sinistra è possibile osservare che la schiuma sia ben ricoperta dallo strato di catalizzatore in contatto diretto con la superficie della schiuma, questo potrebbe spiegare le buone prestazioni catalitiche, anche se sembrerebbe che alcune croste del solido si possano essere staccate, come per i due catalizzatori di riferimento. Nell'immagine di destra di Fig 61 è possibile osservare la presenza di particelle di Rh.

Dall'analisi EDS sono stati ottenuti rapporti Mg/Rh e quantità di Al in linea con quelle ottenute nella caratterizzazione del catalizzatore prima delle prove catalitiche, con rapporti Mg/Rh compresi tra 1 e 4 negli strati di deposizione più esterni, mentre si hanno rapporti maggiori nei primi strati di deposizione. È stata rilevata la presenza di carbonio anche se non è visibile nelle immagini SEM.

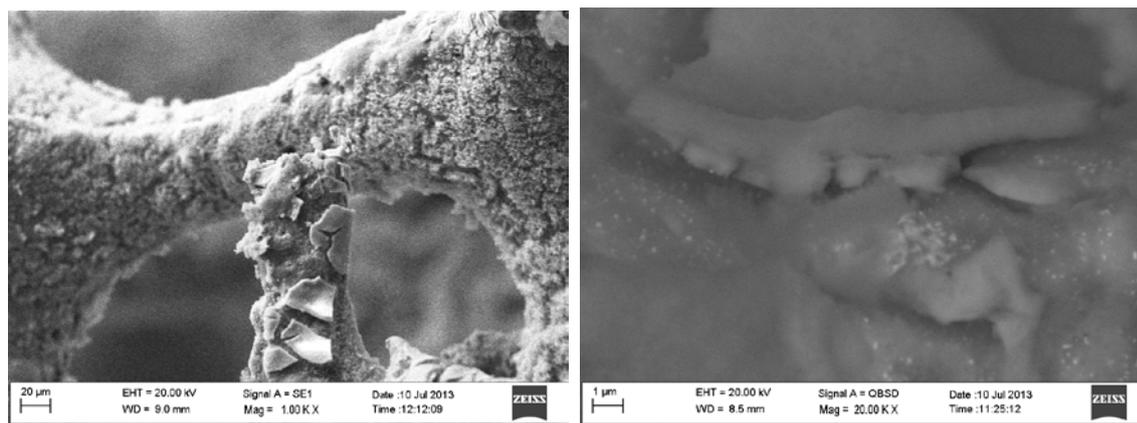


Fig 61 $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, 2000s, Flusso 1.75mL/min, cella in flusso. Immagini SEM dei catalizzatori scaricati.

CONCLUSIONI

Nel mio lavoro di tesi ho preparato, mediante sintesi elettrochimica, precursori catalitici costituiti da film di tipo idrotalcite a base di Rh, Mg e Al, su una schiuma metallica di FeCrAlY, per ottenere catalizzatori strutturati attivi nella reazione dell'ossidazione parziale catalitica del metano. L'elettrosintesi è stata condotta in una cella elettrochimica in flusso realizzata ad hoc. È stato possibile confrontare le prestazioni catalitiche dei catalizzatori così ottenuti con catalizzatori di riferimento ottenuti in una cella elettrochimica standard a singolo comparto. Ho preparato diversi tipi di catalizzatori variando e ottimizzando i parametri della sintesi (composizione della soluzione elettrolitica, potenziale applicato, tempo di deposizione).

Nelle condizioni ottimizzate i catalizzatori sviluppati hanno mostrato ottime prestazioni catalitiche in termini di conversione di CH₄, fino al 91%, di selettività in CO, fino al 95.7% , di selettività in H₂, fino al 96.7%, e migliori dei catalizzatori di riferimento; inoltre, a differenza che nei catalizzatori di riferimento, per il miglior catalizzatore ottenuto con la cella elettrochimica in flusso non si è osservata la disattivazione durante il tempo di reazione. Queste migliori prestazioni sono attribuibili ad una migliore adesione del solido alla schiuma metallica e ad una migliore dispersione della fase attiva sulla superficie del catalizzatore.

Il parametro fondamentale nella sintesi del film tipo idrotalcite è il valore di pH che si raggiunge durante la deposizione elettrochimica e per questo è estremamente importante il controllo in situ del pH. È stato quindi sviluppato un sensore potenziometrico, pH-sensibile, miniaturizzato, da poter applicare all'interno della schiuma metallica durante l'elettrosintesi con la cella elettrochimica in flusso. Anche in questo ambito sono stati ottenuti risultati incoraggianti, poiché il sensore miniaturizzato mostra una risposta al pH lineare nell'intervallo desiderato.

BIBLIOGRAFIA

-
- ¹<http://www.iea.org/techno/essentials5.pdf> International Energy Agency (2007)
- ²R.M. Navarro, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, Chem.Rev. 107 (2007) 3952
- ³J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, Catal. Today 139 (2009) 244.
- ⁴T.Hoshino, D.J. Johnson, J.L. Cuello, Biores. Technol. 120 (2012) 233
- ⁵<http://iea.org/papers/hydrogen.pdf> International Energy Agency (2006)
- ⁶N. Muradov, J. Power Sources 118 (2003) 320.
- ⁷M.A. Sigurbjornsdottir, J.Orlygsson, Appl. Energy 97 (2012) 785.
- ⁸T.Hoshino, D.J. Johnson, J.L. Cuello, Biores. Technol. 120 (2012) 233
- ⁹M.F. Demirbas, Energy Sources 28 (2006) 207
- ¹⁰O.Yamada, Thin Solid Films 509 (2006) 245
- ¹¹M.Asadullah, S.I. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, K. Tomishige, Env. Sci. Technol. 36 (2002) 4476
- ¹²A.Demirbas, Progress in Energy and Combustion Science 30 (2004) 219
- ¹³C.E. Efika, C. Wu, P.T. Williams, J. Anal. Appl. Pyrolysis 95 (2012) 87
- ¹⁴M.P. Lai, W.H.Lai, R.F. Horng, J.Power Sources 217 (2012) 407
- ¹⁵D.B. Levin, L. Pitt, M. Love, Int. J. Hydrogen Energy 29 (2004) 173
- ¹⁶K. Nath, D. Das, J. Scient. Indus. Research 63 (2004) 729
- ¹⁷I.K. Kapdan, F. Kargi, Enzyme Microbial Techn. 38 (2006) 569
- ¹⁸J.M. Norbeck, J.W. Heffel, T.D. Durbin, B. Tabarra, J.M. BowdenM.C. Montani, Society of Automotive Engineers Inc., Warrendale, PA, (1996) 548
- ¹⁹S.A. Grigoriev, V.I. Porembsky, V.N. Fateev, Int.J. Hydrogen Energy 31 (2006) 171
- ²⁰D. Sanfilippo, "7th Venezuelan Joint Venture Meeting" Maracaibo November 20-23, 1996
- ²¹M.E.E. Abashar, Int.J. Hydrogen Energy 29 (2004) 799
- ²²K.McHugh, Hydrogen Production Methods, MPR Associates Inc., (2005) 41
- ²³D.E.Ridler, M.V. Twigg, Catalyst Handbook, 2nd Ed. Wolfe Publishing, London Uk, (1989) 224
- ²⁴J.R. Rostrup-Nielsen, T. Rostrup-Nielsen, Catech 6 (2002) 150
- ²⁵P.Rostrup-Nielsen, J.S. Sehested, J.K. Norskov, Adv. Catal. 47 (2002) 65
- ²⁶A.M. Adris, B.B Pruden, C.J. Lim, J.R. Grace, The Can.J.Chem.Eng. 74 (1996) 77
- ²⁷D.L.King, K.P. Brooks, C.M. Fisher, L. Pederson, G. Rawlings, S.V. Stenkamp, W.TeGrotenhuis, R.Wegeng, G.A. Whyatt, in: Y. Wang, J.D. Holladay (Ed.), ACS, Washington DC USA (2005) 19.
- ²⁸A.Y. Tonkovich, S.Perry, Y. Wang, W.A. Rogers, D. Qui, Y. Peng, Chem. Eng. Sci. 98 (2004) 575
- ²⁹J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, Catal. Today 139 (2009) 244.
- ³⁰J.Rostrup-Nielsen, in: I.T. Horwath (Ed.), Encyclopedia of Catalysis, Wiley Interscience, New York Usa (2003) 4
- ³¹X.E. Verykios, Int. J. Hydrogen Energy 28 (2003) 1045
- ³²D.Li, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Appl. Catal. A 408 (2011) 1
- ³³C. Shi, A. Zhang, X. Li, S. Zhang, A. Zhu, Y. Ma, C. Au, Appl. Catal. A 431-432 (2012) 164
- ³⁴M. Prettre, C. Eichner, M. Perrin, Trans. Faraday Soc. 43 (1946) 335

-
- ³⁵www.eni.com_it_IT_attachments_innovazione-tecnologia_focus-tecnologico_produzione-idrogeno_sct-cpo-ita
- ³⁶I. Dybkaer, *Fuel Proc. Technol.* 42 (1995) 85-107
- ³⁷K.L. Horn, L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A* 211 (2001) 53
- ³⁸D.A. Hickman, L.D. Schmidt, *J.Catal.* 138 (1992) 267
- ³⁹U. Olsbye, E. Tangstad, I. M. Dahl, in: "Natural Gas Conversion II", Elsevier, Amsterdam, (1994) 303
- ⁴⁰Y.H.Hu, E. Ruckenstein, *Adv. Catal.* 48 (2004) 297
- ⁴¹G.A. Fould, J.A. Lapszewicz, *Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK (1994) ch. 10
- ⁴²L.J.Coleman, E. Croiset, W. Epling, M.Fowler, R.R. Hudgins, *Catal. Lett.* 128 (2009) 144
- ⁴³M. Prettre, C. Eichner, M. Perrin, *Trans. Faraday Soc.* 43 (1946) 335
- ⁴⁴S.C. Tsang, J.B. Claridge, M.H.L. Green, *Catal. Today* 23 (1995) 3
- ⁴⁵A.P.E. York, T. Xiao, M.H.L. Green, *Top Catal.* 22 (2003) 345
- ⁴⁶Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* 34 (1995) 41
- ⁴⁷C. Li, C.C. Yu, S.K. Shen, *Catal. Lett.* 75 (2001) 183
- ⁴⁸M. Maestri, D.G. Vlachos, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi, *J. Catal.* 259 (2008) 211
- ⁴⁹A. Donazzi, A. Beretta, G. Groppi, P. Forzatti, *J. Catal.* 255 (2008) 241
- ⁵⁰R. Horn, K.A. Williams, N.J. Degenstein, L.D. Schmidt, *J.Catal.* 242 (2006) 92
- ⁵¹T. Sanders, P. Papas, G. Vesper, *Chem. Eng. J.* 142 (2008) 122-132
- ⁵²L. J. I. Coleman, E. Croiset, W. Epling, M. Fowler, R.R. Hudgins *Catal Lett* 128 (2009) 144-153
- ⁵³S. Ding, Y. Yang, Y. Jin, Y. Cheng *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 2878
- ⁵⁴P. Avila, M. Montes, E. E. Mirò *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11
- ⁵⁵R. Brück, J. Diringer, U. Martin, W. Maus, *SAE Paper* 950788 (1995)
- ⁵⁶T. J. Santala, E.M. Jost, *Catalytic converter*, US Patent 3,953,176 (1976)
- ⁵⁷Pangarkar, T. J. Schildhauer, J. Ruud van Ommen, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, J. Moulijn, A. Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 3720-3751
- ⁵⁸J. R. Nicholls, W.J. Quadackers, H. Bode (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim (2002)
- ⁵⁹W. J. Quadackers, J. Nicholls, D. Naumenko, J. Wilber, L. Singheiser, Wiley-VCH, Weinheim (2002) 93
- ⁶⁰S. Walter, E. Joannet, M. Schiel, I. Boulet, R. Philipps, M.A. Liauw, in: M.E. Baselt (Ed.), *Microreaction Technology. IMRET 5: Proceedings*, Springer, (2001) 387-396
- ⁶¹V. Meille *Applied Catalysis A: General* 315 (2006) 1-17
- ⁶²M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catal. Today* 69 (2001) 307-314
- ⁶³J.P. Reymond, *Catal. Today* 69 (2001) 343-349
- ⁶⁴P. Avila, M. Montes, E. E. Mirò *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11-36
- ⁶⁵A.V. Boix, J. M. Zamaro, E. A. Lombardo, E. E. Miro, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 121
- ⁶⁶V. Meille *Applied Catalysis A: General* 315 (2006) 1-17
- ⁶⁷S. Thybo, S. Jensen, J. Johansen, T. Johannessen, O. Hansen, U.J. Quaade, *J. Catal.* 223 (2004) 271-277
- ⁶⁸W.E. Windes, J. Zimmerman, I.E. Reimanis, *Surf. Coat. Technol.* 157 (2002) 267-273
- ⁶⁹J.B. Claridge, M.L.H. Green, S.C. Tsang, A.P.E. York, A.T. Ashcroft, P.D. Battle, *Catal. Lett.* 22 299 (1993)

-
- ⁷⁰C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen *Applied Catalysis A: General* 346 (2008) 1-27
- ⁷¹S. Tang, J. Lin, K.L. Tan, *Catal. Lett.* 51 (1998) 169
- ⁷²V.R. Choudhary, A.S. Mamman, *Fuel Process. Technol.* 60 (1999) 203
- ⁷³V. A. Tsipouriari, Z. Zhang, X. E. Verykios *J. Catal* 179 (1998) 283
- ⁷⁴V. A. Tsipouriari, X. E. Verykios *J. Catal* 179 (1998) 292
- ⁷⁵Vermeiren WJM, Blomsma E, Jacobs PA *Catal Today* 13 (1992) 427-436
- ⁷⁶P. Leroi, B. Madani, C. Pham-Huu, M.-J. Ledoux, S. Savin-Poncet, J. L.Bousquet, *Catal. Today* 91 (2004) 247
- ⁷⁷C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen *Applied Catalysis A: General* 346 (2008) 1-27
- ⁷⁸H. C. Yao, Y. F. Y. Yao, *J. Catal* 86 (1984) 265
- ⁷⁹Q.G. Yan, W.Z. Weng, H.L. Wan, H. Toghiani, R.K. Toghiani, C.U. Pittman Jr., *Appl. Catal. A* 239 (2003) 43
- ⁸⁰Zhang, Z. Li, X. Wen, Y. Liu, *Chem. Eng. J.* 121 (2006) 115
- ⁸¹L. Chen, Q. Hong, J. Lin, F.M. Dautzenberg, *J. Power Sources* 164 (2007) 803
- ⁸²L. Chen, Y. Lu, Q. Hong, J. Lin, F. Dautzenberg, *Appl. Catal. A* 292 (2005) 295
- ⁸³Ji, W. Li, H. Xu, Y. Chen, *Catal. Lett.* 71 (2001) 45
- ⁸⁴L. Cao, Y. Chen, W. Li, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 467
- ⁸⁵M. Gonza'lez, N.N. Nichio, B. Moraweck, G. Martin, *Mater. Lett.* 45 (2000) 15
- ⁸⁶V.D. Sokolovskii, J.C. Jeannot, N.J. Coville, D. Glasser, D. Hildebrandt, M. Makao, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 461
- ⁸⁷Y. Wang, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* 75 (2001) 13
- ⁸⁸V. R. Choudhary, S. D. Sansare, A.S. Mamman, *Appl. Catal. A* 90 (1992) L1
- ⁸⁹S. Tang, J. Lin, K.L. Tan, *Catal. Lett.* 59 (1999) 129
- ⁹⁰R. Lødeng, E. Bjørgum, B.C. Enger, J.L. Eilertsen, A. Holmen, B. Krogh, M. Rønnekleiv, E. Rytter, *Appl. Catal. A* 233 (2007) 11
- ⁹¹www.noble.matthey.com/index.asp
- ⁹²Q. G. Yan, T. H. Wu, W. Z. Weng, H. Tooghiani, H. L. Wan, C. U. Pittman Jr., *J. Catal.* 226 (2004) 247
- ⁹³H.Y. Wang, E. Ruckenstein, *J. Catal.* 186 (1999) 181
- ⁹⁴E. Ruckenstein, H. Y Wang, *J. Catal.* 187 (1999) 151
- ⁹⁵C. Elmasides, X. E. Verykios, *J.Catal.* 203 (2001) 477
- ⁹⁶C. Elmasides, D. I. Kondarides, W. Grunert, X. E. Verykios, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5227
- ⁹⁷R. Lanza, S. G. Jaras, P Canu, *Appl. Catal. A: General* 325 (2007) 1461
- ⁹⁸Lucre'edio, A. F., Jerkiewickz, G. Assaf, E. M., *Appl. Catal. B: Environ.* 84, 106-111, (2008)
- ⁹⁹F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Catal. Today* 157 (2010) 183-190
- ¹⁰⁰W. T. Reichle, *Solid State Ionics*, 221, 35 (1986)
- ¹⁰¹F. Trifiró, A. Vaccari in: J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vgtle, (Eds), "Comprehensive Supramolecular Chemistry", Vol. 7, Pergamon, Oxford, 1996
- ¹⁰²M. R. Othman, Z. Helwani, Martunus, W. J. N. Fernando, *Appl. Organometal. Chem.* 23 (2009) 335-346
- ¹⁰³M. Ogawa, H. Kaiho, *Langmiur* 18, 4240, (2002)

-
- ¹⁰⁴J-M Oh, S-H. Hwang, C.-H. Choy, *Solid State Ionics* 15 (2002) 285
- ¹⁰⁵K. C. Patil, S. T. Aruna, T. Mimami, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 507
- ¹⁰⁶P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 3784–3797
- ¹⁰⁷M. M. Rao, B. R. Reddy, M. Jayalaksami, V. S. Jaya, B. Sridhar, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 347
- ¹⁰⁸Z. Yang, H. Zhou, J. Zhang, W. Cao, *Acta Phys.-chim. Sin.* 23 (6) (2007) 795
- ¹⁰⁹F. Cavani, F. Trifiro'Á, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173
- ¹¹⁰A. Vaccari, *Catal. Today.* 41 (1998) 53-71
- ¹¹¹B.P. Barbero, L. Costa-Almeida, O. Sanz, M.R. Morales, L.E. Cadus, M. Montes, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 430
- ¹¹²L. Giani, C. Cristiani, G. Groppi, E. Tronconi, *Appl. Catal. B* 62 (2006) 121-131
- ¹¹³G. H. A. Therese, P. V. Kamath, *Chemistry of Matererials* 12 (2000) 1195-1204
- ¹¹⁴G. H. A. Therese, P. V. Kamath, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 539
- ¹¹⁵P. V. Kamath, G. H. A. Therese, *Journal of Solid State Chemistry* 128 (1997) 38
- ¹¹⁶L. Indra, M. Dixit, P. V. Kamath, *Journal of Power Sources* 52 (1994) 93
- ¹¹⁷F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Catalysis Today* 157 (2010) 183–190
- ¹¹⁸E. Scavetta, A. Mignani, D. Prandstraller, D. Tonelli, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 4523
- ¹¹⁹Lowe, W. Ehrfeld, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3679–3689
- ¹²⁰P. Stefanov, D. Stoychev, I. Valov, A.K. Georgieva, T. Tarinova, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 222–225
- ¹²¹R. Fodisch, D. Honicke, Y. Xu, B. Platzer, in: M.E. Baselt (Ed.), *Microreaction Technology. IMRET 5: Proceedings*, Springer, (2001) 470–478
- ¹²²M. Dinamani, P.V. Kamath, *Electrosynthesis of Mg(OH)₂ coatings on stainless steel substrates*, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 899.
- ¹²³T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 1715.
- ¹²⁴Y. Fu, Z.D. Wie, M.B. Ji, L. Li, P.K. Shen, J. Zhang, *Nanoscale Res. Lett.* 3 (2008) 431.
- ¹²⁵S. Otani, J. Katayama, H. Umemoto, M. Matsuoka, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) C551.
- ¹²⁶M. Gupta, J.J. Spivey, *Catal. Today* 147 (2009) 126
- ¹²⁷G. Wang, Y. Wei, W. Zhang, X. Zhang, B. Fang, L. Wang, *Microchimica Acta* 168 (2010) 87–92
- ¹²⁸M. Colombari, B. Ballarin, I. Carpani, L. Guadagnini, A. Mignani, E. Scavetta, D. Tonelli, *Electroanalysis* 19 (2007) 2321.
- ¹²⁹E. Scavetta, D. Tonelli, *Electroanalysis* 17 (2005) 363
- ¹³⁰A. Khenifi, Z. Derriche, C. Forano, V. Prevot, C. Mousty, E. Scavetta, B. Ballarin, L. Guadagnini, D. Tonelli, *Anal. Chim. Acta* 654 (2009) 97.
- ¹³¹Z. Yin, J. Wu, Z. Yang, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 1970.
- ¹³²J. V. de Melo, S. Cosnier, C. Mousty, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, *Anal. Chem.* 74 (2002) 4037.
- ¹³³I. Carpani, L. Guadagnini, D. Tonelli, *Electroanalysis* 21 (2009) 2401.
- ¹³⁴I. Carpani, D. Tonelli, *Electroanalysis* 18 (2006) 2421.
- ¹³⁵I. Gualandi, E. Scavetta, S. Zappoli, D. Tonelli, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 3200.

-
- ¹³⁶P. Benito, F. Basile, G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *New Strategies in Chemical Synthesis and Catalysis* (2012) 201-217
- ¹³⁷A. Mignani, C. Corticelli, D. Tonelli, E. Scavetta, *Electroanalysis* 23 (2011) 1745 – 1751
- ¹³⁸T. R. I. Cataldi, A. Guerrieri, I. G. Casella, E. Desimoni, *Electroanalysis* 4 (1995) 305
- ¹³⁹I. Zhitomirsky, A. Petric, *Materials Letter* 46 (2000) 1-6
- ¹⁴⁰M. Monti, P. Benito, F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Electrochimica Acta* (2013), in fase di pubblicazione
- ¹⁴¹P. Benito, M. Monti, I. Bersani, F. Basile, G. Fornasari, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Catal. Today* 197 (2012) 162-169