

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

Elettrosintesi di catalizzatori contenenti Rh e Pt su supporti metallici

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Nicola Schiaroli

RELATORE

Prof. Giuseppe Fornasari

CORRELATORI

Dott.ssa Patricia Benito Martin

Dott. Marco Monti

Dott.ssa Erika Scavetta

Sessione III

Anno Accademico 2012-2013

SCOPO DEL LAVORO.....	0
CAPITOLO 1.....	1
INTRODUZIONE.....	1
1.1 Catalizzatori strutturati.....	1
1.2 Materiali.....	4
1.2.1 Materiali ceramici.....	4
1.2.2 Materiali metallici	6
1.3 Geometrie.....	8
1.3.1 Honeycomb (nido d'ape)	8
1.3.2 Corrugated sheet (fogli corrugati)	9
1.3.3 Fibers and cloths.....	11
1.3.4 Open cell foams (schiume)	12
1.4 Preparazione di catalizzatori strutturati	13
1.4.1 Pre-trattamento	14
1.4.2 Metodi di deposizione.....	15
1.5 Nanoparticelle.....	20
1.5.1 Formazione e stabilizzazione di colloidali di metalli di transizione	21
1.5.2 Metodi sintetici.....	23
1.5.3 Deposizione su supporti per la catalisi eterogenea.....	26
1.6 Elettrosintesi	27
1.6.1 Sintesi di nanoparticelle per via elettrochimica.....	29
1.6.1 Elettro-generazione di basi	31
CAPITOLO 2.....	34
PARTE SPERIMENTALE	34

2.1 Supporti metallici	34
2.2 Elettrosintesi	34
2.2.1 Elettrodeposizione di precursori catalitici sui supporti metallici	35
2.2.2 Cella classica a comparto singolo	36
2.2.3 Cella in flusso	37
2.3 Washcoating	40
2.4 Elettrosintesi di nanoparticelle	41
2.5 Caratterizzazione dei campioni	42
CAPITOLO 3.....	44
RISULTATI E DISCUSSIONE.....	44
3.1 Elettrodeposizione di idrossido di alluminio utilizzando una cella a singolo comparto	44
3.1.1 Caratterizzazione dei campioni freschi.....	46
3.1.2 Caratterizzazione dei campioni calcinati.....	53
3.2 Elettrosintesi di idrossido di alluminio utilizzando la cella in flusso	57
3.2.1 Elettrodeposizione su lastre di platino.....	58
3.2.2. Elettrodeposizione su schiume metalliche.....	62
3.3 Washcoating su schiume metalliche	73
3.4 Elettrosintesi di nanoparticelle di Pt	79
3.4.1 Elettrosintesi su bare foams	81
3.4.2 Elettrosintesi su schiume ricoperte da allumina.....	88
CONCLUSIONI.....	103
BIBLIOGRAFIA.....	107

SCOPO DEL LAVORO

Lo scopo del presente lavoro di tesi è la preparazione di precursori di catalizzatori Rh-Al₂O₃ e Pt-Al₂O₃ su supporti metallici.

I catalizzatori sono stati preparati tramite sintesi elettrochimica degli idrossidi di rodio e alluminio, nel caso del catalizzatore Rh-Al₂O₃ e di nanoparticelle di platino disperse su allumina, nel caso del catalizzatore Pt-Al₂O₃. I supporti metallici utilizzati sono schiume costituite da FeCrAlY. L'utilizzo di questo tipo di supporto porta a notevoli vantaggi dal punto di vista dell'ottimizzazione del processo in termini di prestazioni catalitiche, diminuzione di gradienti termici lungo il reattore e la produzione di basse perdite di carico.

La caratterizzazione morfologica e composizionale della superficie del supporto metallico, ha permesso di studiare l'influenza delle varie condizioni di sintesi (tipologia di cella elettrochimica, potenziale applicato, tempo di deposizione, composizione e pH della soluzione di sintesi) sulla qualità del ricoprimento ottenuto tramite elettrosintesi.

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1 Catalizzatori strutturati

Con il termine “catalizzatori strutturati”, si intende quella classe di catalizzatori nei quali la fase attiva è dispersa su un supporto solido strutturato, avente cioè, forma e geometria ben definita. Una delle classificazioni più citate in letteratura è quella proposta da *Cybulski e Moulijn*,¹ secondo cui si possono distinguere tre differenti macro-classi di catalizzatori strutturati:

Catalizzatori monolitici (Fig 1.1a): sono strutture unitarie e continue composte da un solo tipo di materiale, contenenti lunghi e stretti canali che formano dei passaggi paralleli o orientati in modo casuale (*zig-zag*). In letteratura, questa denominazione viene spesso usata per indicare la particolare geometria di tipo honeycomb (nido d’ape). I prodotti cataliticamente attivi sono dispersi sulla superficie porosa del supporto o possono essere presenti in uno strato depositato in modo uniforme sulle pareti dei canali. Il termine monolita deriva dalle parole greche *mono* e *lithos*, e significa “composto di una singola roccia”. In questo senso è importante dire che esistono altri tipi di supporti, come le schiume, che essendo strutture unitarie, possono essere assimilate alla definizione di monolita.^{2,3} Queste, come altri tipi di supporto di tipo fibroso, hanno caratteristiche idrodinamiche e geometriche diverse dalla struttura tipica a nido d’ape ma non possono comunque essere assimilabili alle altre due classi di catalizzatori. Le loro proprietà saranno analizzate più avanti.

Catalizzatori a membrana (Fig 1.1b): a differenza dei precedenti, i canali di questo tipo di catalizzatori, sono formati da pareti di materiale permeabile; la fase attiva può essere depositata esternamente o essere presente internamente alle pareti del canale. Viene in questo modo enfatizzato lo scambio di materia radiale rispetto al flusso dei reagenti, sotto un regime prevalentemente diffusivo.

Catalizzatori organizzati (Fig. 1.1c): sono principalmente composti da pellets di catalizzatore disposti in maniera strutturata lungo il reattore in modo da massimizzare il trasporto di massa nella direzione perpendicolare al flusso dei reagenti.

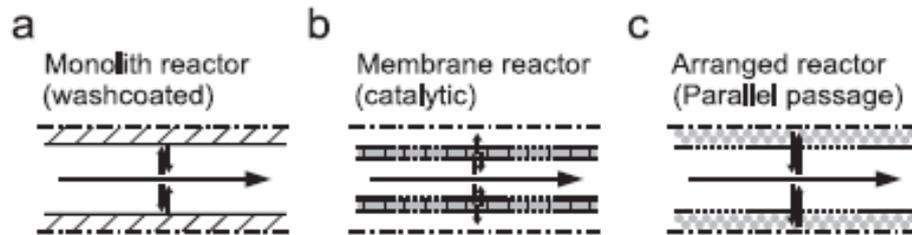


Fig.1.1 Classi di reattori basati sui catalizzatori strutturati secondo la definizione di Cybulski e Moulijn^{1,4} a) reattore monolitico, b) reattore a membrana c) reattore organizzato

Quando il catalizzatore ricopre il network tridimensionale tipico dei supporti strutturati, dimostra molti vantaggi che ne rendono adatta l'applicazione in processi gas/solido, gas/liquido e gas/solido/liquido. In particolare i catalizzatori strutturati sono caratterizzati da una vasta area geometrica che garantisce un ottimo scambio di materia, un'alta resistenza meccanica e la produzione di basse perdite di carico lungo il reattore, dovuto al fatto che il design di queste strutture offre generalmente una vasta area frontale al flusso dei reagenti.¹ Quest'ultima caratteristica rende particolarmente vantaggiosa l'applicazione dei catalizzatori strutturati in processi che operano ad alte velocità spaziali, come le ossidazioni in fase gas, nei quali è permesso di conseguenza, l'utilizzo di flussi più alti all'interno del reattore, consentendo perciò l'intensificazione del processo. Inoltre, se i supporti strutturati sono composti di materiali termicamente conduttivi, portano ad un miglior scambio di calore del sistema, dentro il quale, considerando ad esempio reazioni altamente esotermiche, vengono minimizzati possibili gradienti di temperatura che rendono problematico il controllo del processo e ne peggiorano le performance catalitiche.²

Bisogna inoltre sottolineare che, utilizzando i catalizzatori strutturati, è più semplice prevedere il comportamento fluidodinamico del flusso dei reagenti all'interno del reattore rispetto all'utilizzo di tradizionali particelle di catalizzatore pellettizzate in un reattore a letto fisso, che presenta una distribuzione spaziale dei pellets al suo interno non ben definita (Fig.

1.2). Il catalizzatore supportato in modo tradizionale è caratterizzato dalla produzione di elevate perdite di carico e una limitata precisione nello scale-up dei vari processi, derivante anche da un basso numero di gradi di libertà nella modellazione e nel design di questo tipo

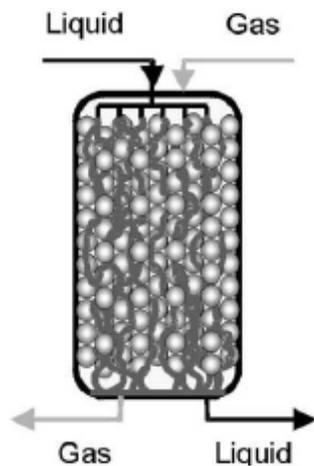


Fig.1.2 Esempio di reattore Trickle-Bed con pellets di catalizzatore.⁷

di reattori.¹ Un esempio di quest'ultima affermazione può risiedere nella scelta del diametro delle particelle da utilizzare nel letto catalitico tradizionale: se da una parte delle particelle più piccole portano a un incremento dell'attività catalitica e della selettività del processo; diminuendo il diametro del solido, si aumentano le perdite di carico lungo il letto catalitico.^{4,5} Il design di questo tipo di reattori risulta quindi essere un continuo compromesso tra obiettivi conflittuali.⁶

canali del supporto e la porosità del prodotto depositato, questa nuova classe di catalizzatori garantisce una vasta superficie di contatto tra reagenti e catalizzatore, assieme ad un miglior controllo della fluidodinamica all'interno del reattore. In particolare, nella loro applicazione in nuovi tipi di reattori (Fig. 1.3) multifase⁶⁻⁸ l'appropriato design della geometria del supporto, permette agli ingegneri di ottimizzare il (difficile) controllo dell'interfaccia di scambio liquido/gas senza dover ricorrere al raggiungimento di regimi turbolenti all'interno del reattore, che spesso complicano il controllo del processo e ne aumentano i costi energetici.⁵

In Tab. 1.1 vengono confrontate le caratteristiche e i vantaggi principali del loro utilizzo rispetto a reattori di tipo tradizionale in questi ultimi tipi di processo. Le proprietà uniche dei catalizzatori strutturati fanno sì che il loro scale-up sia generalmente più semplice rispetto ai catalizzatori tradizionali^{1,8,9} e che i vantaggi dimostrati nei vari tipi di processo ne permetta la loro intensificazione.

Considerando infine l'applicazione dei catalizzatori strutturati in processi multifase; scegliendo le appropriate dimensioni dei

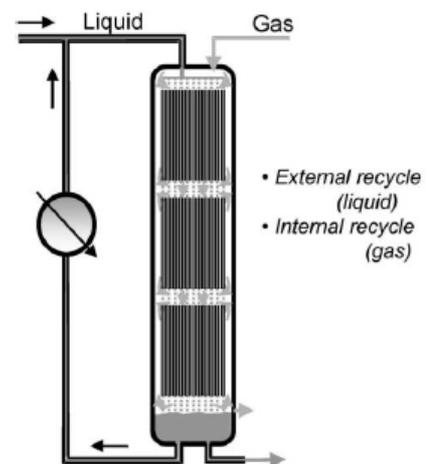


Fig. 1.3 Esempio di configurazione per un reattore multifase che utilizza il supporto strutturato posto verticalmente all'interno del reattore.⁷

Per essere efficiente, il supporto strutturato deve avere determinate caratteristiche chimico-fisiche che dipendono dal processo: un'alta resistenza meccanica, stabilità chimica, e/o alta conducibilità termica.^{8,10} Per soddisfare queste importanti caratteristiche, i supporti sono comunemente composti di materiali ceramici o metallici.

Tab.1.1 Confronto tra reattori multifase⁸

Proprietà	Reattore monolitico	Slurry	Trickle bed
Energia necessaria	Bassa	media (agitazione)	Alta (perdite di carico)
Efficienza catalitica	Alta (sottile strato catalitico)	Alta (particelle piccole)	Bassa (particelle grandi)
Perdite di carico	insignificanti	Basse	Alte
Separazione del catalizzatore	Non necessaria	Filtrazione necessaria	Facile
Quantità di catalizzatore	Media o bassa	Media o bassa	Alta
Ricambio del catalizzatore	Difficile	Facile, cambio continuo durante il processo	Difficile

1.2 Materiali

1.2.1 Materiali ceramici

Il primo successo in larga scala avuto nell'uso di catalizzatori monolitici è stato nella loro applicazione nel trattamento dei gas di scarico degli automezzi, avvenuto verso la metà degli anni settanta. Il materiale scelto per il supporto fu un estruso composto di un materiale ceramico chiamato "cordierite".¹¹ Con il termine "ceramico", s'intende un materiale solido refrattario, inorganico, non metallico e composto da ossidi cristallini, ma anche da carburi o nitruri, che ha subito un processo di indurimento ad alta temperatura.³

Ancora oggi la cordierite viene usata come materiale privilegiato nella produzione di monoliti ceramici. La sua formula chimica è $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (14% MgO, 35% Al_2O_3 , 51% SiO_2), presenta un alto punto di fusione (1465°C), un'ottima resistenza all'ossidazione e un'eccellente resistenza allo shock termico (dovuta da un basso coefficiente di espansione

termica), oltre a un minore costo di produzione rispetto ad altri materiali ceramici. Queste proprietà insieme alle basse perdite di carico ottenute dal monolita rendono la cordierite un materiale ottimale nell'uso di tecnologie volte all'abbattimento delle emissioni nell'ambiente, con condizioni di flusso e temperature molto variabili nel tempo.^{10,11}

Un tipo di materiale ceramico, usato nella produzione di monoliti catalitici, è il carburo di silicio (SiC). Questo tipo di materiale offre svariati vantaggi rispetto alla cordierite se paragonato in processi come l'abbattimento di inquinanti in motori diesel in quanto presenta una maggiore stabilità e conduttività termica, riducendo così il rischio di gradienti termici lungo il supporto. Il particolare meccanismo di sinterizzazione per via solida che agisce sul SiC (legato al carattere covalente del legame che porta il materiale alla sublimazione anziché alla fusione), rende questo processo inattivo a temperature inferiori ai 1600°C, conferendo al SiC una stabilità dei pori superiore rispetto a quella tipica degli ossidi.³

Un altro materiale ceramico vastamente utilizzato come supporto nella catalisi ambientale è l'allumina e la fase comunemente più usata è α -Al₂O₃. Questa mostra una grande stabilità termica e nello specifico, non mostra alcuna modifica strutturale allo stato solido fino al raggiungimento della propria temperatura di fusione (2054°C).¹² Se utilizzata tal quale nella fabbricazione di supporti monolitici come il nido d'ape, questo materiale non mostra una forte resistenza meccanica se non additivato di binders prima della fase di estrusione. Questi prodotti hanno la funzione di aumentare la resistenza meccanica del monolita e di modificarne adeguatamente le caratteristiche reologiche in fase di fabbricazione. *J. Blanco et al.*¹³ hanno studiato le proprietà di monoliti prodotti usando boehmite additivata di α -sepiolite, osservando un incremento delle proprietà meccaniche del supporto all'aumentare della quantità binder contenuto, riscontrando però di pari passo una diminuzione della porosità del supporto.

La mullite è un allumino-silicato con formula Al₆Si₂O₁₃ e ha dimostrato avere eccellenti proprietà come un alto punto di fusione, resistenza alle alte temperature e alle crepe, una buona stabilità chimica e un basso coefficiente di espansione termica. Queste caratteristiche rendono la mullite particolarmente adatta per essere utilizzata come supporto catalitico in

processi con condizioni di alta temperatura e pressione, come filtro catalitico per motori diesel¹⁴ e come materiale termicamente isolante.¹⁵

Un problema tipico dei supporti composti di materiale ceramico è che, quando il processo è fortemente esotermico, vengono a formarsi dei punti troppo caldi sul letto catalitico (hot spots) che, creando degli aggiuntivi gradienti termici lungo il reattore, ne diminuiscono le performance catalitiche,¹⁶ mentre per reazioni endotermiche, la non ottimale resistenza meccanica alle alte temperature di questi materiali può limitare la temperatura di esercizio del processo catalitico.¹⁷

1.2.2 Materiali metallici

I supporti strutturati composti di un materiale metallico presentano generalmente, rispetto ai materiali ceramici, una migliore resistenza meccanica, e uno spessore delle pareti più sottile (intorno ai 30 μm).² Queste qualità fanno sì che vengano ulteriormente minimizzate le perdite di carico del reattore (ad esempio nel caso dei supporti di tipo honeycomb) e che il supporto, avendo un'alta conducibilità termica, riduca i possibili gradienti termici lungo il reattore.¹⁶ Le ottime proprietà dei materiali metallici hanno permesso che già da diversi anni vengano utilizzati nella produzione di supporti catalitici per processi di produzione di chemicals e per la catalisi ambientale.^{6,9,10,18} D'altra parte i supporti metallici possono presentare alcuni problemi di durata per quanto riguarda l'adesione tra il metallo e il supporto catalitico dovuto ad un maggior coefficiente di espansione termica rispetto ai materiali ceramici.² Inoltre alcuni dati mostrano che la durata fisica di questi materiali può essere irreversibilmente compromessa a temperature maggiori di 800°C; possono infragilirsi e deformarsi in maniera permanente se sottoposti a continuato stress termico ad alte temperature.^{1,3}

I materiali più usati riportati in letteratura sono alluminio, rame e ottoni, leghe a base di ferro contenenti alluminio, come la FeCrAlY, e acciai contenenti nichel e cromo (AISI 304). La scelta del metallo o della lega da utilizzare come supporto viene fatta a seconda delle sue proprietà meccaniche, termiche e chimiche in relazione alle condizioni di processo

desiderate oltre alla propensione del materiale a favorire o meno l'adesione dello strato catalitico da depositare.¹⁹

Materiali di notevole interesse, sono quelli in grado di formare sulla loro superficie uno strato di ossido metallico che riesce a migliorare l'adesione tra il substrato catalitico e il supporto fisico. Questa capacità si riscontra in particolar modo nei materiali contenenti una buona percentuale di alluminio in lega, come la FeCrAlY. Questo materiale è costituito prevalentemente da ferro, la percentuale di cromo può variare dal 17% al 22%, quella di alluminio tra il 5% e l'8%, mentre la presenza di ittrio è minima (attorno allo 0,3%).¹⁰ La presenza di alluminio in lega rende possibile la formazione in superficie di un film protettivo di allumina, che permette alla lega di resistere alle alte temperature e agli ambienti corrosivi. Una maggior percentuale di questo elemento favorirebbe la formazione dello strato di allumina in superficie²⁰ ma, d'altro canto, farebbe sì che il film continui a crescere fino al totale consumo dell'elemento dalla lega, provocando al suo esaurimento il deterioramento delle proprietà chimico-fisiche descritte e del supporto stesso. Il Cromo presente in lega ha la proprietà di diminuire la quantità di alluminio necessaria ad ottenere lo stato protettivo²¹ e gli elementi presenti nella lega in bassissima percentuale come Y, hanno la funzione di aumentare la resistenza all'ossidazione del materiale e aumentare l'adesione dello strato d'ossido sulla sua superficie.¹⁰ Queste caratteristiche insieme alla forte resistenza allo shock termico e all'alto punto di fusione di questa lega, rendono la FeCrAlY una delle più adatte per la produzione di supporti metallici che lavorino ad alta temperatura.

L'acciaio AISI 304, se trattato ad alte temperature, come riscontrato da *Martinez, et al.*²², sviluppa uno strato protettivo e uniforme formato principalmente da ossido di cromo e manganese, che rende il materiale resistente alla corrosione, ne aumenta la durata nel tempo e promuove la ruvidezza superficiale del substrato. L'uso di questo acciaio è particolarmente indicato per reazioni nelle quali l'attività del carbonio è bassa a moderate temperature, come nella combustione catalitica di composti organici volatili (VOC)²³, e nell'ossidazione catalitica del CO.²⁴

L'alluminio ha buone proprietà meccaniche e termiche e, può essere anodizzato per formare uno strato di allumina molto aderente e con una morfologia adatta per essere usata come

supporto catalitico, a patto che non si lavori a temperature troppo elevate, come in processi di ossidazione di VOC²⁵ o nell'ossidazione catalitica di CO²⁶

L'ottone, anche se non molto usato, può anch'esso potenzialmente formare un film composto da ossido di zinco sulla sua superficie, avente buone caratteristiche morfologiche per poter permettere l'ancoraggio dello strato catalitico desiderato.¹⁹

Il rame ha un'alta conducibilità termica e anche questo materiale ha la proprietà di formare un film di ossido sulla sua superficie. I supporti di questo materiale sono stati investigati nello sviluppo di catalizzatori strutturati per processi di combustione catalitica.²⁷

1.3 Geometrie

I supporti strutturati possono avere molte geometrie, ognuna con diverse proprietà meccaniche e idrodinamiche che permettono, in fase di progettazione, di scegliere il giusto design a seconda dell'applicazione.

1.3.1 Honeycomb (nido d'ape)

Il supporto a nido d'ape può essere sia ceramico che metallico. Nel caso sia composto di materiale ceramico, questo tipo di monolita viene generalmente prodotto per estrusione, un processo che consiste nel forzare per compressione il materiale allo stato pastoso, facendolo passare attraverso una matrice (o "filiera"), che riproduce la forma del pezzo che si vuole ottenere.⁸ Il supporto è composto da una serie di canali diritti e paralleli, all'interno dei quali scorre il flusso entrante nel reattore (Fig 1.4).

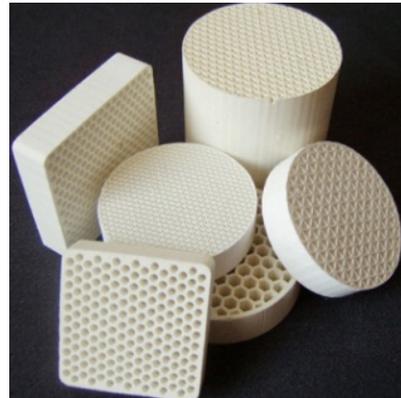


Fig. 1.4 Monoliti Honeycomb di diversa forma e dimensione

Il numero di canali, il loro diametro e lo spessore delle pareti, determinano la densità di cella, espressa in celle per pollice quadrato, *cpai*.² I monoliti ceramici in commercio,

possono avere forma dei canali esagonale, quadrata o triangolare; quelli in materiale metallico hanno la caratteristica aggiuntiva di promuovere un maggior trasferimento radiale di calore, principalmente per conduzione.⁶ Essendo i canali non interconnessi tra loro, non avviene al loro interno una buona miscelazione radiale del flusso, che è soltanto di tipo laminare. E' quindi molto importante la buona distribuzione dell'alimentazione di reazione all'entrata del monolita, insieme al posizionamento e al tipo di alimentazione che, una volta ottimizzati, permettono un buon trasferimento di materia all'interno dei canali.²⁸ Il fatto che il monolita di tipo honeycomb sia caratterizzato da una vasta area frontale, permette che questo supporto opponga una bassa resistenza al flusso dei reagenti e minimizzi le perdite di carico lungo il reattore, ottenendo di conseguenza una minor dispersione di energia durante il processo.⁷ I supporti a nidi d'ape vengono usati nello sviluppo in laboratorio di molti processi riguardanti la catalisi eterogenea, come ad esempio: la deidrogenazione ossidativa, l'ossidazione parziale catalitica, la metanazione e la produzione di acido cianidrico⁸

1.3.2 Corrugated sheet (fogli corrugati)

La geometria più comune dei supporti strutturati metallici è la corrugated sheet. E' ottenibile avvolgendo (Fig. 1.5) o impilando più fogli costituiti del metallo o lega desiderata formando dei canali paralleli tra i vari fogli corrugati. Possono essere suddivisi in due ulteriori categorie.

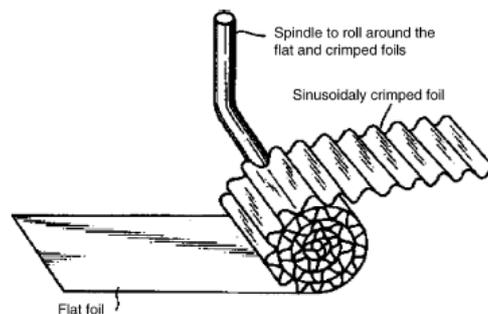


Fig. 1.5 Fabbricazione di un monolita metallico per arrotolamento alternato di fogli metallici piatti e ondulati.¹⁰

Open cross flow structure (OCFS)

I fogli OCFS Commercializzati, per esempio, da Sulzer,²⁹ sono formati da fogli corrugati paralleli tra loro, con il verso di corrugazione orientato in modo alternato all'asse principale

che forma delle “valli” (o canali) nel supporto (Fig. 1.6). Presentano basse perdite di carico, alta porosità, oltre ad un efficiente miscelazione radiale del flusso passante all’interno del supporto e i principali moti sono illustrati in Fig. 1.8.



Fig. 1.6 Esempio di struttura Open cross-flow.²⁹

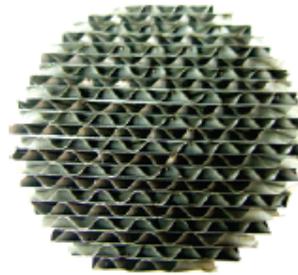


Fig. 1.7 Sezione di una struttura closed cross-flow.⁶

In questo senso, la posizione e la distribuzione della miscela di alimentazione in entrata non risulta essere cruciale come nel caso dei supporti a nido d’ape: questo tipo di supporto infatti, riesce a re-distribuire il flusso dei reagenti in maniera efficiente e in modo tale che il profilo sia omogeneo raggiunta una distanza dall’ingresso dei reagenti nella struttura relativamente breve.⁶

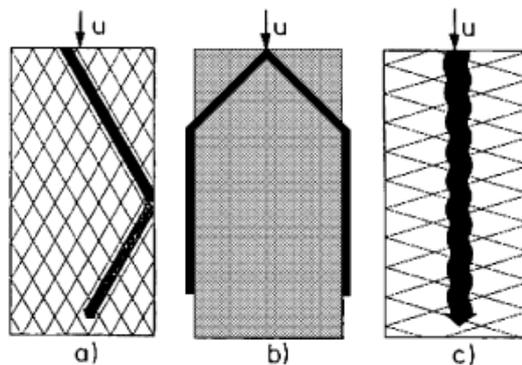


Fig. 1.8 Principali traiettorie di un fluido all’interno di una OCFS: (a) flusso che passa seguendo le valli; (b) flusso che supera il riempimento passando per lo spazio compreso tra il supporto e le pareti interne del reattore; (c) flusso che segue la direzione principale senza incanalarsi nelle valli⁶

Closed cross flow structure (CCFS)

I fogli CCFS (Fig. 1.7) contengono, rispetto gli OCFS, un aggiuntivo foglio piatto posto tra ogni coppia di fogli corrugati, formando dei canali chiusi, inclinati rispetto l’asse della direzione del flusso e di forma triangolare. Anche con questa geometria si ottengono basse

perdite di carico lungo il supporto, un'alta porosità, e una miglior miscelazione lungo le pareti metalliche. Quest'ultima caratteristica porta a un più efficiente scambio di calore tra l'esterno della struttura e il reattore. I regimi di flusso all'interno dei canali sono simili a quelli del nido d'ape, dove la miscelazione radiale è molto limitata. Il punto di forza di questo tipo di struttura risiede nel fatto che ha le pareti esterne aperte verso quelle interne del reattore stesso. Questa caratteristica fa sì che il flusso presente all'interno della struttura metallica riesca a disturbare in modo turbolento il film stagnante che viene a crearsi sulle pareti interne del reattore, omogenizzando la composizione del fluido e favorendo, come detto sopra, un miglior trasferimento di calore con il reattore.⁶

1.3.3 Fibers and cloths

Le fibre e i supporti composti da una fitta rete di filamenti che formano una maglia (cloth) presentano una struttura aperta che garantisce basse perdite di carico. I supporti "a maglia" (Fig. 1.9) sono stati a lungo usati nella produzione di acido nitrico, acido cianidrico e aldeidi. Fatti inizialmente di metalli preziosi (Pt, Ru, Ag) comportavano degli enormi costi di produzione e delle applicazioni limitate. Questo tipo di substrato ora è prodotto usando metalli meno costosi, leghe FeCr, carbonio o vetro; la loro grande flessibilità di forma e struttura, rende possibile una vasta gamma geometrica di supporti. E' possibile ottenere dei substrati impaccati anche molto complessi costruiti ad hoc per ottenere la velocità di trasporto intra-particellare desiderata. E' inoltre possibile modificare la struttura in modo da renderla adatta ad essere utilizzata anche come filtro, rendendo possibile usare le fibre in reattori multifunzionali, che combinano reazione e separazione dei prodotti (filtrazione, adsorbimento).⁶

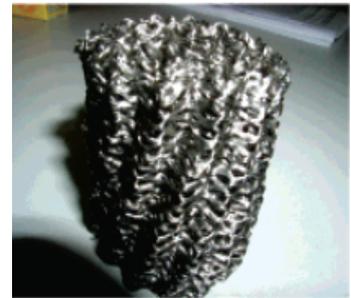


Fig. 1.9 Esempio di supporto composto di filamenti metallici a formare una maglia.⁶

Le fibre metalliche non presentano una grande area superficiale, ma grazie alla loro alta conducibilità termica e resistenza meccanica possono essere usate come supporto in reazioni ad alta temperatura, come l'ossidazione del metanolo a formaldeide, nel caso di fibre d'argento, che avviene a temperature superiori ai 650°C, e nell'ossidazione parziale

catalitica di gas naturale con fibre di lega FeCr.³⁰ I filamenti composti di vetro, una volta trattati ad alta temperatura (600-950°C), mostrano una vasta area superficiale (80-160 m²/g) senza aver bisogno di subire, ad esempio, un processo di ricoprimento con un supporto poroso. L'alta porosità intrinseca può portare però a una diminuzione della loro resistenza meccanica. Anche le Activated Carbon Fibers (ACFs) dimostrano avere una grande area superficiale (dell'ordine dei 1500-3000 m²/g) e un'alta capacità adsorbente. Le ACFs possono ad esempio essere usate nell'abbattimento degli NO_x nel processo SCR (Selective Catalytic Reduction) nel quale, supportando Mn₂O₃, hanno dimostrato un'alta attività a temperature inferiori (250°C) a quelle tipiche del processo catalizzato in modo tradizionale (V₂O₅/TiO₂-anatase a 300°C).³¹

1.3.4 Open cell foams (schiume)

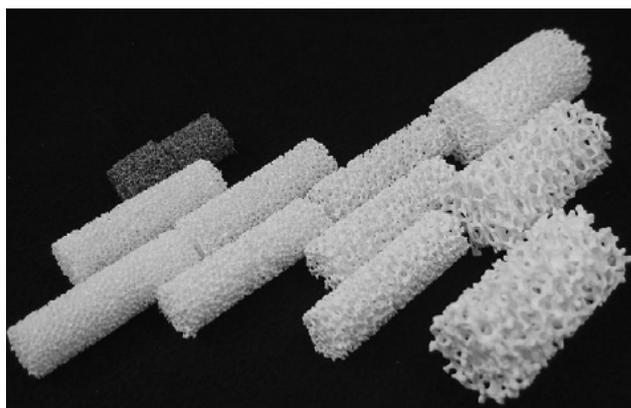


Fig. 1.10 Esempi di open cell foams con diversi valori di ppi (crescenti verso sinistra)³³

foams. permettono lo sviluppo di supporti rigidi, sottili e allo stesso tempo leggeri, che inducono nel flusso all'interno del reattore basse perdite di carico, un ottimo scambio di materia e una migliore miscelazione del flusso entrante, dovuto alle tortuosità presenti all'interno dei loro canali porosi.^{3,32,33}

Le schiume ceramiche possono essere prodotte polimerizzando un monomero organico all'interno di una dispersione ceramica, che viene poi asciugata e calcinata. Durante questo processo la struttura ceramica è stabilizzata e viene prevenuto il collasso dei pori più piccoli della struttura. Il metodo più usato prevede l'uso di una stampa di plastica (generalmente

Le open cell foams fatte di materiale ceramico o di metallo, sono formate da celle interconnesse tra loro disposte lungo le tre dimensioni e che formano un network di canali tortuosi simile a quelle di una schiuma (Fig. 1.10) e la quantità dei loro pori viene espressa in

pores per inch (ppi). La bassa densità e la forte resistenza meccanica delle

poliuretano) immersa in uno *slurry* acquoso composto di ossidi metallici, stabilizzanti e modificatori della viscosità, di seguito essiccato e successivamente calcinato con condizioni che dipendono dalla reologia dello *slurry* utilizzato.³⁴

Alcuni metodi per la produzione di schiume metalliche sono i seguenti: dal metallo fuso usando un calco a celle aperte per dare la forma desiderata al supporto; per deposizione elettrolitica e per chemical vapor deposition usando uno stampo polimerico, che viene poi decomposto ed eliminato per trattamento termico a bassa temperatura, di solito seguito da un trattamento termico ad alta temperatura per promuovere il sintering e aumentare la densità del materiale metallico.³⁵

I processi nei quali è stata studiata l'applicazione di questi tipo di supporto sono vari, e vanno dall'ossidazione dell'ammoniaca,³⁶ alla combustione catalitica,³⁷ all'ossidazione parziale.^{38,39} e steam reforming.⁴⁰

1.4 Preparazione di catalizzatori strutturati

E' possibile suddividere i catalizzatori strutturati in due macro-categorie, in funzione del tipo di distribuzione del catalizzatore sulla superficie del supporto e del metodo di preparazione:

10

Ricoperti: il catalizzatore o un suo precursore, viene depositato come film sottile sul supporto, altrimenti viene prima depositato un film di materiale poroso sul quale verrà successivamente dispersa la fase attiva.¹⁰

Incorporati: la fase attiva è presente e distribuita in modo uniforme nel materiale che compone il supporto. Nel caso dei monoliti ceramici, il composto attivo (o un suo precursore) viene mescolato nella pasta contenente i materiali che dovranno essere estrusi per andare a formare il monolite. In questo modo si riducono significativamente i tempi di preparazione del catalizzatore, ma la presenza della fase attiva nella pasta porta ad un diverso comportamento reologico nella miscela che può complicare il processo di estrusione

del materiale e i trattamenti successivi, volti ad ottenere il tipo di catalizzatore desiderato. Questo tipo di supporti tende inoltre ad avere una bassa resistenza meccanica e una minor quantità di siti cataliticamente attivi esposti all'ambiente di reazione rispetto ai supporti ricoperti da una superficie porosa.⁴¹

1.4.1 Pre-trattamento

Generalmente, prima di essere ricoperti, i supporti strutturati possono necessitare di un pre-trattamento. Questa operazione è molto importante in quanto serve ad incrementare l'aderenza tra il film depositato contenente la fase attiva e il supporto fisico, e di conseguenza anche la durata del catalizzatore strutturato. Esistono diversi tipi di pre-trattamenti a seconda del tipo di supporto e di catalizzatore da usare, tutti questi processi, sono comunque accumulati da una promozione della porosità e della ruvidezza superficiale del supporto strutturato.⁴²

Ossidazione anodica: la procedura è generalmente applicata a strutture contenenti una significativa percentuale di alluminio in lega,⁴³ o sull'alluminio tal quale.⁴⁴ Il metodo consiste nella diretta applicazione di una corrente o di un potenziale anodico al supporto da trattare immerso in una soluzione elettrolitica, generalmente acida.⁴² Nel processo di anodizzazione avviene la formazione di un film di ossido, dovuta all'applicazione della corrente anodica, e la sua simultanea dissoluzione nell'ambiente elettrolitico. Questi due processi, in competizione tra loro, fanno sì che sulla superficie del supporto venga a formarsi un sottile strato di allumina porosa⁴⁵ sulla quale, a seconda delle esigenze, può essere svolta una deposizione o venire direttamente impregnato con la soluzione contenente la fase attiva. Durante la procedura è molto importante controllare la temperatura e mantenerla costante, in quanto il processo è esotermico e l'aumento di temperatura favorisce la velocità di dissoluzione dell'ossido.

Trattamento termico: la modificazione della superficie avviene tramite l'ossidazione superficiale del supporto esposto all'aria e promossa ad alte temperature.⁴² Questo trattamento è spesso applicato ai substrati composti dalla lega FeCrAlY, sul quale è stato

studiato il meccanismo di ossidazione del metallo ed stata dimostrata una temperatura ottimale di 900°C.⁴⁶ Anche in supporti composti di SiC, il trattamento termico a 1500°C permette la formazione di un film di SiO₂ con spessori anche di 10 µm.⁴⁷

Trattamento chimico: l'aumento della ruvidezza superficiale viene promosso dall'uso di soluzioni acide nelle quali immergere il supporto. *Valentini et al.*⁴⁸ hanno riscontrato la formazione di uno strato di allumina dopo aver immerso delle lastre di Al in HNO₃, precedentemente trattate in HCl, per aumentarne la ruvidezza. Questo tipo di trattamento garantisce inoltre la pulizia superficiale del supporto.⁴⁹ Questa procedura può essere utilizzata anche per substrati ceramici; ad esempio nel caso della cordierite o dell'allumina, il pre-trattamento con acido nitrico ne aumenta l'area superficiale specifica e ne riduce il coefficiente di espansione termica.¹⁰

1.4.2 Metodi di deposizione

La preparazione del catalizzatore può essere effettuata tramite la sintesi dello stesso, o di un suo precursore, direttamente sulla superficie del supporto; oppure tramite la deposizione del catalizzatore o del supporto catalitico sul substrato strutturato. Esistono molti metodi per depositare catalizzatori o più in generale film porosi sui supporti strutturati e vengono scelti a seconda del tipo di substrato, delle proprietà della superficie sulla quale si lavora e del tipo di catalizzatore da depositare. La tecnica più usata per la deposizione di film porosi su supporti strutturati è il washcoating tramite il metodo di dip-coating (immersione del supporto nella soluzione contenente il precursore).⁴²

Washcoating

Nella tecnica di washcoating, il supporto da ricoprire è immerso in una dispersione colloidale (un sol o uno slurry contenente il prodotto da depositare), per un certo periodo di tempo. Dopo essere stato estratto dalla dispersione, il supporto viene liberato dalla soluzione in eccesso rimasta in superficie, asciugato e successivamente calcinato, per ottenere la

formazione del film di ossido desiderato.⁵⁰ Il washcoating del supporto, al contrario della sua apparente semplicità, necessita del controllo di molti parametri. Lo slurry deve essere stabile (non precipitare) ed avere adeguate caratteristiche reologiche (un range ottimale di viscosità è 5-30 mPa·s), mentre il supporto deve essere generalmente pre-trattato per massimizzare l'aderenza del film depositato sulla sua superficie.

Lo slurry contiene le particelle del precursore catalitico, disperse in fase acquosa con piccole percentuali di stabilizzante che, adsorbendosi sulla superficie delle particelle, inibisce i processi di aggregazione e flocculazione intra-particellare che possono compromettere la stabilità della dispersione. La qualità del washcoat (omogeneità, quantità di prodotto depositato e aderenza) dipende essenzialmente dalle proprietà della dispersione (viscosità e quantità di solido) e dalla tecnica usata per rimuovere l'eccesso di slurry dalla superficie del supporto.

Nel lavoro di tesi, il supporto catalitico depositato tramite l'uso di questa tecnica è stato l'allumina. Di seguito vengono riportati diversi esempi riguardanti l'uso di questo composto e il suo particolare comportamento nei diversi stadi del processo.

Dimensioni delle particelle

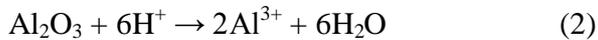
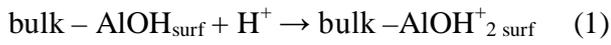
*Agrafiotis et al.*⁵¹ studiando l'adesione della γ -Al₂O₃ su monoliti ceramici alle condizioni operative di una marmitta catalitica, hanno osservato che la perdita di peso legata all'aderenza dello strato depositato, è tanto maggiore quanto più elevato il diametro medio delle particelle di solido nello slurry, dimostrando che particelle più piccole (~2 μ m) favoriscono un miglior ancoraggio del strato catalitico al supporto. Piccole particelle nella dispersione risultano essere vantaggiose anche se usate per ricoprire substrati non porosi, *Zapf et al.*⁵², ad esempio, usando particelle di Al₂O₃ con diametro attorno 3 μ m, sono riusciti a ottenere un film molto adeso su un supporto di acciaio inossidabile.

Proprietà dello slurry

Uno dei parametri chiave per ottenere un buon ricoprimento è la viscosità della dispersione. Una bassa viscosità della soluzione porta all'ottenimento di film molto sottili ma con una grande aderenza al supporto; mentre una maggiore viscosità permette di depositare una

grande quantità di prodotto, a scapito però dell'omogeneità del ricoprimento. In questo caso si raggiunge una minor aderenza con il substrato, dovuta a fenomeni di accumulo non desiderato sulle pareti del supporto e al limite, se si tratta con supporti porosi come le foams, all'occlusione dei loro pori.⁵³

*Cristiani et al.*⁵⁴ hanno valutato che i parametri che più influiscono sulla reologia della dispersione acquosa sono il rapporto solido/fase acquosa, in particolare la quantità di acqua libera (non assorbita cioè all'interno delle porosità del solido sospeso) e la carica superficiale di ogni particella in sospensione, legata invece alla quantità di stabilizzante presente in soluzione. Questa quantità può essere calcolata a priori conoscendo la quantità massima di carica che le particelle possono adsorbire sulla loro superficie. Considerando come esempio una dispersione contenente allumina e HNO₃ (agente stabilizzante), quando la polvere viene a contatto con un acido forte, sono due i processi principali che avvengono sulla superficie del solido e che portano a una modifica del pH e della viscosità della dispersione: aumento della densità di carica superficiale (eq 1) e dissoluzione (eq. 2):^{55,56}



Per ottenere la giusta reologia inoltre, è necessario che la soluzione venga sottoposta ad un periodo limitato di *ageing*. In questo stadio, il pH della dispersione è modificato per effetto del consumo degli ioni H⁺ in soluzione, derivanti dallo svolgersi delle reazioni (1) e (2). *C. Cristiani et al.*⁵⁷ hanno studiato l'evoluzione di una dispersione di γ -allumina per un periodo di *ageing* di 48 ore, osservando che le due reazioni avvengono molto velocemente e sembrano raggiungere l'equilibrio nel giro di circa 2 ore. Il processo di dissoluzione è il principale responsabile del consumo di acido, anche se la quantità di allumina disciolta è quasi trascurabile (meno dell'1%).

Un altro processo che avviene durante il periodo d'invecchiamento è la formazione, in percentuale variabile, di un gel composto da aggregati di particelle colloidali cariche, disposte in un network continuo. La reazione avviene con una velocità minore rispetto ai fenomeni superficiali descritti in precedenza, ed è, assieme alla formazione di flocculati di

natura reversibile, riscontrata soprattutto in dispersioni contenenti una fase solida molto fine con una bassa densità di carica superficiale, la principale responsabile dell'aumento di viscosità nel periodo di ageing della dispersione.⁵⁸

Per ottenere un ricoprimento omogeneo è essenziale inoltre una fase di rimozione del washcoat in eccesso dalla superficie del supporto. L'operazione avviene solitamente attraverso l'applicazione di un flusso di aria compressa (*air blowing*) sulla superficie del supporto, o tramite la centrifugazione dello stesso. Dopo un periodo di asciugatura, segue poi la calcinazione del campione. Questa è generalmente effettuata a temperature maggiori di 550°C, ed è un passaggio necessario per aumentare l'aderenza dello strato depositato alle pareti del supporto strutturato.⁵⁹

Anche se questa tecnica produce risultati soddisfacenti in termini di aderenza e porosità dello strato depositato, le molteplici variabili presenti nella preparazione dello slurry, e nelle qualità chimico-fisiche che ne influenzano le proprietà, la tecnica del washcoating può rivelare una scarsa e in ogni caso difficile riproducibilità delle caratteristiche della dispersione e di conseguenza dello spessore di strato depositato sul supporto.⁶⁰ In molti lavori^{61 62 63} utilizzando la tecnica per ricoprire supporti strutturati, è stato riscontrato che il washcoating, se preceduto da una prima fase di deposizione e calcinazione di un primer, ossia un prodotto atto ad aumentare l'adesione del substrato al supporto catalitico (ad esempio la Boehmite per la deposizione di Al_2O_3), permette un miglioramento nella qualità del *washcoat* in termini di aderenza e omogeneità. Questo risultato è stato riscontrato anche da *Magalicherla et al.*⁶⁴ che, lavorando su dei monoliti di cordierite, hanno dimostrato un miglioramento nella quantità, omogeneità del *washcoat* e nella riproducibilità della tecnica. Questo è stato possibile attuando deposizioni successive (che aumentano la quantità di prodotto depositato) dopo ogni calcinazione; e in particolare, con una fase di *pre-wetting* (bagnamento) in acqua del monolite e successiva asciugatura, tra ogni processo di deposizione.

Impregnazione: generalmente utilizzata su materiali ceramici, prevede l'immersione del supporto in una soluzione contenente il precursore del catalizzatore, seguita da una fase di asciugatura, al fine di ricoprire i pori presenti sulla sua superficie. Questa tecnica è

generalmente usata per depositare la fase attiva ed è uno dei metodi più utilizzati sui catalizzatori di tipo tradizionale. Soprattutto se applicata a supporti strutturati, lo stadio di asciugatura deve essere ottimizzato per non creare una cattiva distribuzione della fase attiva sulla superficie del catalizzatore. I supporti strutturati sono infatti caratterizzati da superfici continue e, durante l'evaporazione del solvente (contenente ancora la fase attiva), le forze capillari che s'instaurano nelle porosità superficiali, rallentano e rendono non omogeneo il processo di evaporazione. La soluzione viene trasportata dai macropori verso i micropori della struttura protraendo questo fenomeno per distanze relativamente lunghe e trasportando la fase attiva in zone preferenziali dettate dal processo di asciugatura applicato.^{65,66}

Chemical vapour deposition (CVD): la tecnica prevede l'uso di un precursore chimico del catalizzatore da depositare sul supporto in assenza di solvente. La deposizione avviene all'interno di una camera di deposizione, nella quale sono presenti solo il precursore volatile e il supporto da ricoprire. Il processo è condotto preferibilmente ad alte temperature e a bassi valori di pressione allo scopo di aumentare la velocità di deposizione.⁴²

Deposizione di vapori tramite fiamma (FAVD) e deposizione spray mediante fiamma (FSD): a differenza della CVD, questa tecnica può essere applicata all'aria, senza l'utilizzo di sistemi che operino a basse pressioni. In una camera di combustione avviene l'atomizzazione del precursore chimico del catalizzatore e la sua successiva deposizione sul supporto presente nella camera di combustione a distanza e temperatura controllata. La fase di deposizione può anche essere svolta, previa atomizzazione del campione, spruzzando il precursore sul supporto mantenuto a bassa temperatura (FSD).⁶⁷

Sintesi idrotermale in situ: La sintesi idrotermale avviene in un autoclave contenente il precursore del catalizzatore in fase acquosa, che viene poi solubilizzato ad alti valori di temperatura e pressione. Quando il sistema viene raffreddato, il precursore precipita formando dei cristalli di diversa natura in funzione delle condizioni di sintesi. Con questa tecnica è possibile ottenere il ricoprimento (sotto forma di film sottile) del supporto strutturato, immergendolo nella soluzione durante il processo idrotermale. Alle giuste condizioni di sintesi è infatti possibile osservare una precipitazione preferenziale del precursore sulla superficie del supporto piuttosto che in soluzione.⁶⁸ Il metodo è stato

utilizzato ad esempio da *Li et al.*⁶⁹ per la deposizione di film composti di zeoliti su supporti ceramici.

Se il substrato da ricoprire è una struttura composta di materiale metallico, possono essere applicate delle tecniche che sfruttano la conducibilità elettrica del materiale:

Deposizione elettroforetica: la deposizione viene condotta tramite l'applicazione di un potenziale sul supporto, usato come catodo, immerso in una soluzione colloidale contenente le particelle cariche del prodotto da depositare. Come contro-elettrodo è spesso utilizzato un foglio di alluminio o di acciaio inossidabile immerso anch'esso nella soluzione. Durante l'operazione le particelle cariche sono attratte verso il supporto da ricoprire, avente carica opposta. Questa tecnica può essere utilizzata per ottenere un fine strato di ossido sul substrato che favorisce, ad esempio, un'eventuale operazione successiva di dip-coating.⁷⁰

Elettrodeposizione: L'elettrosintesi avviene tramite l'azione di una corrente elettrica che carica negativamente il supporto da ricoprire (catodo). Questo è immerso in una soluzione elettrolitica contenente il precursore del prodotto da depositare sotto forma di sali metallici. Quando gli ioni carichi positivamente presenti in soluzione incontrano la superficie del catodo, si riducono producendo il ricoprimento del supporto sotto forma di un film sottile di spessore e composizione modulabile tramite la scelta delle condizioni di sintesi.

1.5 Nanoparticelle

La fase attiva del catalizzatore può essere presente sul supporto catalitico sotto forma di nanoparticelle metalliche, prodotti aventi cioè un diametro inferiore ai 100 nm.⁷¹ Questi composti hanno la particolarità di avere un grande rapporto superficie/volume e un'alta energia superficiale, che rende la superficie dei loro atomi molto più attiva rispetto a composti in fase bulk. Nello specifico, la loro interazione superficiale con l'ambiente di reazione diventa maggiore al diminuire della loro grandezza.⁷² Queste proprietà uniche hanno fatto sì che, nel corso degli anni, le nanoparticelle (in particolare quelle dei metalli di transizione) abbiano trovato applicazioni catalitiche in reazioni di ossidazione, *cross-*

coupling, electron-transfer, idrogenazione e nelle *fuel cells*.⁷³ D'altra parte però, la grande energia superficiale di questi composti può portare le nanoparticelle ad essere instabili nel corso della loro funzione catalitica, durante la quale possono cambiare forma e dimensione, tendendo termodinamicamente ad agglomerare per minimizzare l'area superficiale.⁷⁴ Il processo di aggregazione porta ad una diminuzione del rapporto superficie/volume e ad una conseguente diminuzione dell'attività catalitica.⁷⁵ *Collier et al.*⁷⁶ nello studio dell'idrogenazione enantioselettiva del etil-piruvato mediante nanoparticelle di Pt come catalizzatore, hanno osservato una significativa aggregazione delle particelle durante il processo catalitico, soprattutto ad alte concentrazioni di Pt. Un simile aumento delle dimensioni delle nanoparticelle è stato riscontrato nel caso della reazione di carbonilazione del metanolo da *Wang et al.*⁷⁷ utilizzando un catalizzatore contenente nanoparticelle di Rh. E' quindi evidente che la stabilità di questi composti e il loro potenziale riutilizzo in processi catalitici è un problema da non sottovalutare.

Il metodo più comune di produrre nanoparticelle metalliche è sintetizzarle e stabilizzarle mediante la formazione di una soluzione colloidale.

1.5.1 Formazione e stabilizzazione di colloidali di metalli di transizione

La principale caratteristica delle particelle colloidali è la loro piccola dimensione. Sfortunatamente le nanoparticelle sono instabili rispetto al processo di agglomerazione per dare il materiale bulk e la loro stabilizzazione durante il processo di sintesi è un aspetto molto importante per poterne preservare le caratteristiche catalitiche. A piccole distanze intra-particellari le forze di Van der Waals, che aumentano al diminuire della distanza tra le particelle di un fattore elevato alla sesta potenza, fanno sì che le particelle vengano attratte tra loro, causandone il processo di agglomerazione. Per evitare ciò, può essere necessario introdurre nel sistema colloidale un agente stabilizzante in grado di produrre, tra le particelle, una forza opposta a quella attrattiva prodotta da quelle di Van der Waals.⁷⁸

L'inibizione del processo di agglomerazione delle nanoparticelle può avvenire con diversi metodi di stabilizzazione:

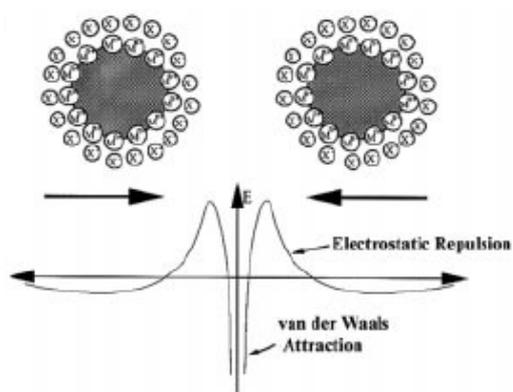


Fig 1.11 stabilizzazione elettrostatica e variazione dell'energia potenziale in funzione della distanza intra-particellare.⁷⁸

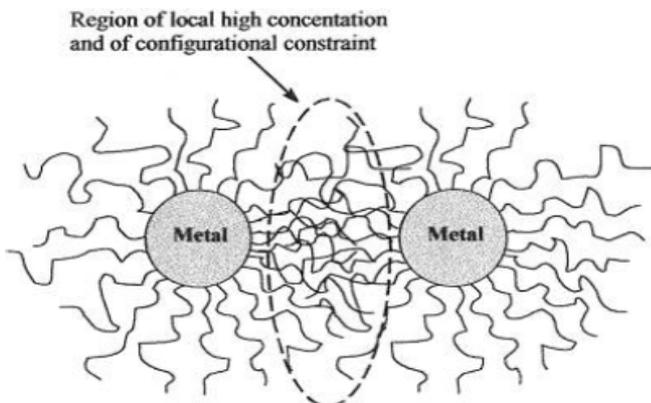


Fig. 1.12 rappresentazione schematica di stabilizzazione sterica tra nanoparticelle metalliche.⁷⁹

-nella *stabilizzazione elettrostatica*, composti ionici come gli alogenuri, i carbossilati o i poli-ossanioni, se introdotti nella soluzione colloidale, riescono a generare un doppio strato elettrico attorno alle particelle, grazie all'adsorbimento dei loro ioni sulla superficie delle nanoparticelle (Fig.1.11). Questo processo provoca una repulsione di tipo Coulombiano tra le particelle che, se il potenziale elettrico associato alla formazione del doppio strato elettrico è sufficientemente alto, riuscirà a prevenirne l'aggregazione.

-nella *stabilizzazione sterica*, l'aggregazione del colloide viene evitata grazie all'utilizzo di macromolecole, come polimeri o oligomeri. L'adsorbimento di queste molecole sulla superficie delle particelle metalliche provoca la formazione di un guscio protettivo che previene stericamente la formazione di grandi forze di van der Waals intra-particellari. Inoltre, l'avvicinamento tra particelle stabilizzate, crea la compenetrazione tra i due gusci macromolecolari, generando un innalzamento locale della concentrazione di macromolecole adsorbite (Fig, 1.12). Il processo crea una repulsione osmotica dovuta all'effetto del solvente, che tenderà a ristabilire l'equilibrio diluendo le macromolecole e separando la particelle. A differenza del metodo di stabilizzazione elettrostatica, che è principalmente usato in soluzioni acquose, il metodo di stabilizzazione sterica può essere applicato anche in soluzioni organiche, a seconda delle proprietà dello stabilizzante utilizzato.

-un terzo processo di stabilizzazione prevede l'utilizzo di composti ionici surfattanti e risulta essere una combinazione dei precedenti. Questi agenti stabilizzanti presentano infatti una

catena lipofila più o meno lunga di composti apolari (che provoca la stabilizzazione sterica) avente però una testa polare in grado di produrre il doppio strato elettrico sulla superficie della particella metallica.⁷⁹

-altri metodi di stabilizzazione prevedono l'uso di leganti che provochino la coordinazione del metallo, come fosfine, tioli, ammine e monossido di carbonio. Anche alcuni solventi come il tetraidrofurano, tetraidrotiofene (fig. 1.13) e i tioeteri, usati tal quali, possono prevenire l'aggregazione del colloide.⁸⁰

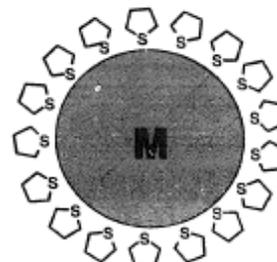


Fig. 1.13 organosol stabilizzato da tetraidrotiofene⁸⁰

1.5.2 Metodi sintetici

J. Bradley ha affermato che esistono quattro generali metodi di sintesi di nanoparticelle metalliche: (i) Riduzione di sali di metalli di transizione; (ii) Decomposizione termica, fotochimica e sonochimica; (iii) Dislocamento di leganti da composti metallorganici; (iv) Sintesi tramite condensazione di vapori di atomi metallici.⁸¹

Riduzione di sali di metalli di transizione

La riduzione di sali di metalli di transizione in soluzione, anche grazie alla sua relativa semplicità, è il metodo più utilizzato per creare sospensioni colloidali di metalli. La procedura consiste essenzialmente nella riduzione di precursori di particelle metalliche in soluzione, e nella loro successiva stabilizzazione. E' stata usata un'ampia varietà di agenti riducenti per l'applicazione di questo metodo:

-alcuni sali contenenti metalli di transizione, possono essere ridotti da composti di tipo alcolico, soprattutto se contenenti idrogeno in posizione α , come metanolo, etanolo e 2-propanolo. In questo particolare processo l'alcol funge sia da riducente che da solvente. Durante la reazione avviene l'ossidazione dell'alcol al corrispondente composto carbonilico secondo:



La reazione spesso richiede la presenza di acqua nella soluzione alcolica.

Questo metodo di sintesi è stato ampiamente usato per produrre soluzioni colloidali di metalli come Rh, Pt, Pd, Os e Ir. Le sospensioni sono poi stabilizzate da polimeri o oligomeri organici come il polivinil-alcol (PVA), polivinil-pirrolidone (PVP), polivinil etere (PVE) o le ciclodestrine.⁷⁸

-l'idrogeno è uno degli agenti riducenti più usati per preparare nanoparticelle di metalli di transizione e *Liu e al.*⁸² hanno lavorato su un processo a larga scala per produrre nanoparticelle di Pt e Rh stabilizzate con PVP o PVA, usando idrogeno a 40 atm di pressione sulla soluzione colloidale liofilizzata.

-gli idruri sono ottimi composti riducenti, in particolare quelli più comunemente utilizzati per ottenere le nanoparticelle sono boroidruri (NaBH₄ o KBH₄). Come elementi stabilizzanti si usano generalmente elementi surfattanti o polimeri come PVP, PVE o PVA. Negli anni il NaBH₄ è stato utilizzato per ottenere soluzioni colloidali di Au, Ag, Pt, Pd e Cu.^{83,84}

-altri elementi riducenti, come le idrazine e il sodio citrato sono stati utilizzati nella preparazione di soluzioni colloidali metalliche. Le idrazine possono essere utilizzate in tutte le loro forme e permettono ad esempio la sintesi di nanoparticelle di Cu in presenza di PVA e PVP, o di ridurre HAuCl₄ in presenza di surfattanti cationici e non ionici. Il sodio citrato ha la particolarità di agire anche da agente ionico stabilizzante e permette ad esempio la sintesi di nanoparticelle di Ir e Pt.⁷⁸ Citando infine un riducente *green*, *Albonetti et al.*⁸⁵ hanno utilizzato glucosio e PVP in soluzione acquosa per ottenere nanoparticelle stabilizzate di Au, Cu e Ag.⁸⁶

Decomposizione termica, fotochimica e sonochimica

Nella *termolisi* i precursori metallorganici sono decomposti ai rispettivi prodotti elementari per opera del calore. Il solvente usato deve avere un alto punto di ebollizione (ad esempio metil-iso-butilchetone), e la sintesi è condotta in assenza di agenti stabilizzanti. Si ottengono delle nanoparticelle con una distribuzione dimensionale molto ampia (polidisperse).

-Nella *fotolisi o radiolisi*, la sintesi fotochimica può essere ottenuta tramite la riduzione del sale del metallo di transizione, per opera di agenti riducenti prodotti da una radiazione elettromagnetica o tramite la degradazione di un complesso metallorganico nel caso della sintesi per radiolisi. Lo scopo di queste sintesi è di ottenere nanoparticelle in condizioni che prevengano la formazione della fase bulk. Le radiazioni ionizzanti sono prodotte da generatori di raggi X o raggi γ , mentre radiazioni UV-visibili sono prodotte da lampade a Hg o Xe. Un vantaggio della tecnica è che durante l'irradiazione elettromagnetica viene istantaneamente prodotto un grande numero di atomi, e grazie alla presenza di agenti stabilizzanti si producono delle nanoparticelle altamente monodisperse.

-Nella *riduzione ultrasonica* si sfrutta invece il meccanismo detto di "cavitazione acustica"; un processo che provoca la formazione, la crescita e l'esplosione di bolle in una fase liquida. Le alte temperature (>5000 K), la pressione (>20 MPa) e la velocità di raffreddamento ($>10^7$ K·s⁻¹) raggiunte durante il processo di cavitazione, conferiscono alla tecnica delle proprietà uniche.⁷⁸

Dislocamento di leganti da composti metallorganici

Alcuni composti metallorganici zero-valenti possono essere convertiti in sospensioni colloidali di metalli tramite la riduzione dei loro leganti. *Bradley et al.*⁸⁷ hanno sintetizzato degli organosols (soluzioni colloidali in fase organica) stabili di Pt usando il Dibenzylideneacetone (dba) per dare sospensioni di Pt(dba)₂ e Pt₂(dba)₃. Il dimero può essere poi ridotto usando idrogeno a pressione atmosferica, generando nanoparticelle di circa 2,5 nm di diametro.

Sintesi tramite condensazione di vapori di atomi metallici

Il metodo consiste nell'evaporazione a pressione ridotta di metalli relativamente volatili e nella loro successiva co-condensazione a bassa temperatura con i vapori di solventi organici. La sospensione colloidale è ottenuta scaldando la miscela metallo-solvente organico congelata. In particolare le particelle colloidali subiscono nucleazione e accrescimento, quando la miscela riscaldata è portata alla fase liquida. Questa procedura è stata accuratamente studiata negli anni settanta e il vantaggio del metodo risiede nel fatto che è

possibile ottenere nanoparticelle stabili per molti mesi. Il controllo della loro dimensione risulta però molto difficile, rendendo difficoltosa una vera applicazione nel campo della catalisi, dove il controllo sul diametro delle particelle è un parametro necessario per ottenere processi catalitici efficienti e riproducibili.⁸⁸

1.5.3 Deposizione su supporti per la catalisi eterogenea

L'applicazione di una sospensione liquida di nanoparticelle metalliche in processi catalitici è però limitata da diverse problematiche, prima fra tutte la difficile separazione dei prodotti di reazione. L'immobilizzazione della fase attiva colloidale su un supporto solido sembra essere un'alternativa più conveniente, legata anche al facile recupero e riutilizzo del catalizzatore per semplice filtrazione. D'altra parte il trasferimento delle nanoparticelle sulla superficie del supporto catalitico pone dei problemi legati al contemporaneo adsorbimento su di essa dei sali e degli stabilizzanti presenti nella sospensione colloidale, che possono inibire l'attività catalitica della fase attiva.

Adsorbimento delle nanoparticelle sul supporto

L'adsorbimento avviene solitamente su supporti costituiti di materiali inorganici come silice, allumina, ossido di titanio e di magnesio. Dopo la sintesi delle nanoparticelle in soluzione, viene attuata l'impregnazione del supporto con la sospensione colloidale, il catalizzatore ottenuto subisce poi una fase di lavaggio e un processo di asciugatura. Il principale vantaggio di questa tecnica risiede nel fatto che la grandezza delle nanoparticelle depositate è generalmente indipendente dal tipo di supporto utilizzato, cosa generalmente non vera per catalizzatori eterogenei che devono subire un processo di riduzione dopo la fase di impregnazione del precursore metallico.⁷⁸

Innesto del colloide sul supporto

L'immobilizzazione delle nanoparticelle sul supporto avviene tramite la formazione di un legame chimico supporto-metallo. *Akashi et al.*⁸⁹ hanno preparato delle nanoparticelle di metalli di transizione legate covalentemente al supporto, composto da microsfere di

il precursore del prodotto da depositare. Durante la sintesi elettrochimica non avvengono nient'altro che reazioni di ossidazione o di riduzione all'interfaccia elettrodo-elettrolita. La tecnica permette, grazie alla riduzione degli ioni presenti in soluzione, di ottenere un prodotto depositato sotto forma di film sottile sul supporto desiderato, che funge da catodo, con spessori che vanno dai nano ai micrometri. Questo principio è vastamente utilizzato per ottenere dei ricoprimenti metallici su substrati conduttori. Controllando le condizioni di sintesi (natura dell'elettrolita, tempo di deposizione, pH dell'elettrolita, temperatura, ecc.) è possibile controllare e ottimizzare il potere riducente o ossidante della cella nei confronti delle specie interessate, al fine di massimizzare le proprietà del film depositato (composizione, uniformità, adesione...). La composizione del film depositato può essere ad esempio modulata cambiando la concentrazione e la composizione dell'elettrolita, e la sua omogeneità migliorata dalla scelta di un contro-elettrodo con una giusta geometria per uniformare lo scambio di cariche tra gli elettrodi. Due importanti parametri che determinano lo svolgersi o meno della reazione sono la corrente di deposizione e il potenziale di cella. Dei due, uno può essere controllato in funzione del tempo, e si può effettuare una sintesi rispettivamente di tipo "galvano-statica" o "potenzio-statica". In quest'ultimo tipo di processo, molto spesso non si conosce a priori il potenziale da applicare per l'ottenimento del prodotto desiderato, ed è quindi necessaria un'analisi del sistema elettrochimico tramite voltammetria ciclica. Questa tecnica di analisi permette al sistema di essere soggetto a una finestra di potenziale (E_1 e E_f) stabilita dall'operatore (Fig. 1.15), che è solitamente determinata dai potenziali ai quali il solvente è sottoposto a elettrolisi, portando, nel caso di soluzioni acquose, all'evoluzione di idrogeno e di ossigeno. Se la reazione da sfruttare cade in questo intervallo di potenziale, la sintesi è possibile, altrimenti bisogna scegliere opportunamente elettrodo e solvente di reazione.⁹²

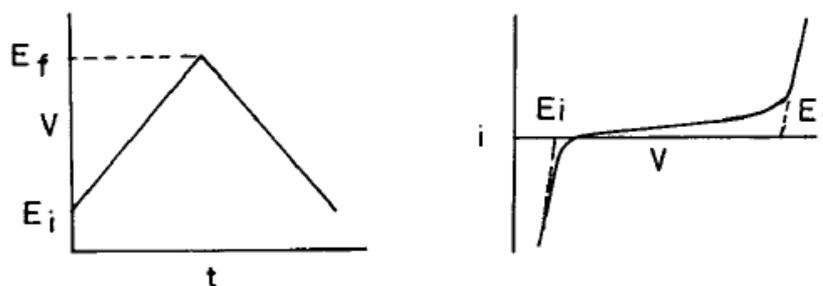


Fig.1.15 Rappresentazione della risposta di corrente in funzione del potenziale, in un processo potenziodinamico come la voltammetria ciclica.⁹²

L'elettrodeposizione permette il ricoprimento di supporti di qualsiasi forma e geometria, utilizzando apparecchiature poco costose. Inoltre, il fatto che un buon controllo termodinamico e cinetico del processo di deposizione sia possibile rispettivamente regolando potenziale e/o corrente di sintesi, permette l'attuazione della tecnica a basse temperature. Il principale limite della tecnica è che può essere usata solo su supporti elettricamente conduttivi; mentre il principale svantaggio risiede nel fatto che l'elettrosintesi porta spesso a prodotti poco cristallini, di cui risulta complessa la caratterizzazione strutturale. Esistono molte tecniche elettro-sintetiche, ma rivolgeremo l'attenzione a quella usata in questo lavoro di tesi.

1.6.1 Sintesi di nanoparticelle per via elettrochimica

Un metodo di sintesi non incluso nella lista di Bradley, è stato sviluppato da M. Reetz^{93,94} e prevede la sintesi di nanoparticelle per via elettrochimica. La tecnica prevede l'utilizzo di una cella elettrochimica a tre o più elettrodi, immersi in una soluzione elettrolitica nella quale è disciolto il precursore delle nanoparticelle metalliche. La sintesi avviene sulla superficie del catodo, attraverso il passaggio di una corrente elettrica nel circuito elettrochimico per un tempo determinato dall'operatore. Il meccanismo proposto dagli sviluppatori del metodo prevede: (i) la dissoluzione in soluzione del precursore a formare ioni metallici (ii) migrazione degli ioni formati verso il catodo, (iii) riduzione degli ioni metallici sulla superficie del catodo, (iv) aggregazione delle particelle e loro successiva stabilizzazione, (v) precipitazione delle nanoparticelle metalliche stabilizzate. Il metodo di sintesi per via elettrochimica offre, rispetto agli altri metodi, il vantaggio di una facile e veloce procedura. Inoltre, variando il potenziale e il tempo di deposizione, la temperatura di

sintesi, la concentrazione e il pH di soluzione è possibile controllare le condizioni di sovrasaturazione e di conseguenza la grandezza e la distribuzione delle nanoparticelle sintetizzate.⁹⁵ Nello specifico, esistono due diverse metodi sintetici che permettono di ottenere prodotti di grandezza modulabile:

-Il primo prevede l'uso di un anodo sacrificale costituito dal materiale metallico di cui si vogliono sintetizzare le nanoparticelle (Fig. 1.16). L'anodo può essere ossidato in presenza di un sale di ammonio quaternario, che funge sia da elettrolita che da stabilizzante, e gli ioni prodotti migrano al catodo, a cui vengono ridotti producendo nanoparticelle metalliche. La sintesi può essere applicata per metalli di transizione facilmente ossidabili come Ni e Cu, e la solubilità del colloide ottenuto può essere modulata a seconda delle esigenze, passando ad esempio da solventi non polari come il pentano, a solventi polari come l'acqua, o cambiando gli agenti stabilizzanti.

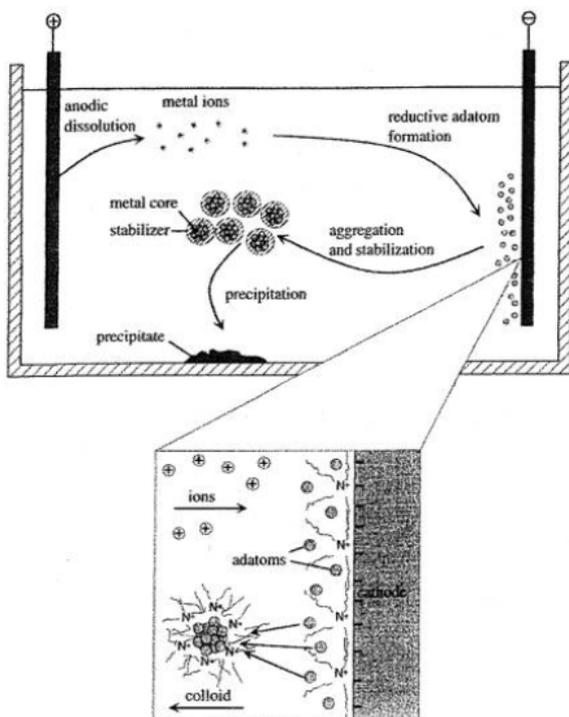


Fig. 1.16 Apparato sintetico e meccanismo proposto da Reetz et al per la sintesi elettrochimica di soluzione metalliche colloidali.⁷⁹

-Per la sintesi di nanoparticelle di metalli non facilmente ossidabili come Pt, Rh e Ru, il precursore usato è il sale del metallo di transizione da sintetizzare, disciolto nella soluzione elettrolitica. In questa metodologia di sintesi non c'è alcun anodo sacrificale e il precursore metallico è ridotto per elettrolisi al catodo, in presenza dell'elettrolita di supporto che a secondo delle esigenze, può fungere anche da agente stabilizzante.

Questi metodi possono essere usati sia per ottenere sospensioni colloidali metalliche, sia per attuare la deposizione di nanoparticelle direttamente su un supporto conduttivo, usato come catodo (one-step electrosynthesis). Ad esempio *Mignani et al.* hanno utilizzato il metodo sintetico per depositare direttamente sull'elettrodo nanoparticelle di Cu, Au, Pt,⁹⁶⁻⁹⁸ mentre *Zhao et al.*⁹⁹ hanno applicato la tecnica, usando però la voltammetria ciclica per ottenere nanoparticelle di Pt disperse su un supporto di grafene.

1.6.1 Elettro-generazione di basi

L'elettrogenerazione di basi permette la deposizione di ricoprimenti composti di idrossidi e/o ossidi metallici grazie alla generazione (per via elettrochimica) di un pH basico in prossimità del substrato da rivestire. Anche in questo caso il supporto su cui attuare la deposizione funge da catodo e il precursore metallico è presente nella soluzione elettrolitica associato ad anioni facilmente riducibili come NO_3^- e ClO_4^- , che fungono invece da fonte di ioni OH^- . A seconda del potenziale scelto, della composizione dell'elettrolita e del pH iniziale di soluzione, avvengono molte reazioni sulla superficie del supporto (impiegato come elettrodo di lavoro) e contestualizzando il concetto al lavoro di tesi, si approfondiranno le reazioni che decorrono in soluzioni acquose contenenti lo ione nitrato.

Reazioni che consumano ioni H^+ :





Elettrolisi dell'acqua:



Riduzione dell'anione nitrato:



Queste reazioni catodiche, portano ad un incremento del pH nella soluzione elettrolitica vicino all'elettrodo, grazie alla formazione di ioni OH^- e il contemporaneo consumo di H^+ all'interfaccia del supporto conduttivo. Il metallo tende a depositarsi sul substrato sotto forma di idrossido:



Nel caso in soluzione siano presenti metalli facilmente riducibili, come per esempio il Rh, può avvenire una competizione con la riduzione dello ione metallico generico:



D'altro canto però, la maggioranza degli ioni metallici possiede dei potenziali di riduzione più negativi di quelli tipici della riduzione dei nitrati, ed è per questo che la reazione (11) tende a non decorrere in soluzioni composte da sali nitrici.⁹²

Non è ben noto quale sia l'ordine d'importanza delle reazioni citate coinvolte nel processo di elettro-generazione di basi, ma molti lavori riconoscono l'importanza dello ione nitrato nel processo di elettrosintesi.^{100,101}

Tuttavia, utilizzando questo processo per formare $\text{Mg}(\text{OH})_2$ si sono osservati, a parità di condizioni operative, dei risultati migliori utilizzando una soluzione elettrolitica di MgCl_2 anziché una di nitrati, ipotizzando (non essendo lo ione Cl^- coinvolto in nessuna reazione di riduzione) che le reazioni coinvolte nella generazione di H_2 (4)(7) siano le uniche responsabili della generazione di basi.¹⁰²

La tecnica è ampiamente utilizzata in diversi campi. Per esempio nella sintesi di Ni(OH)_2 , partendo da una soluzione $\text{Ni(NO}_3)_2$,¹⁰³ per la fabbricazione di catodi per batterie Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-Zn e Ni-MH (generico idruro metallico), per la deposizione di PbO_2 su titanio,¹⁰⁴ sintesi di film di Al_2O_3 ,¹⁰⁵ CeO_2 ¹⁰⁶ e ZnO_2 .¹⁰⁷ *M.Monti et al.*¹⁰⁸ grazie ad un accurato studio del pH generato durante la sintesi, hanno ottimizzato il processo di deposizione ottenendo dei ricoprimenti LDH (Layered Double Hydroxides) di Ni/Al e Mg/Al, su supporti di Pt e supporti meno conduttivi a base di FeCrAlY; dopo che in lavori precedenti era stata studiata l'influenza dei parametri di deposizione sulla sintesi e sulla morfologia di film supportati su schiume metalliche contenenti composti idrotalcitici Rh/Mg/Al¹⁰⁹ e Ni/Al.¹⁰¹ In particolare è stato evidenziato come il potenziale di sintesi influenzi il pH raggiunto in prossimità dell'elettrodo: più catodico il potenziale applicato, maggiore il pH dovuto alla produzione di OH^- derivanti dalla riduzione degli ioni nitrato, presenti all'interfaccia con l'elettrodo. Durante la deposizione dei vari composti, il pH misurato è il risultato prodotto dalla combinazione del processo di elettro-generazione di basi e la simultanea sottrazione di OH^- dovuta alla precipitazione dell'idrossido metallico. Il pH aumenta prevalentemente all'inizio della sintesi per poi raggiungere un plateau. Un potenziale troppo catodico porta però al distacco del film sintetizzato a causa dello stress meccanico accusato da una maggiore formazione di bolle di H_2 sulla superficie dell'elettrodo. La quantità e la qualità del materiale depositato dipende sia dal processo di elettro-generazione di basi al catodo, sia dalla concentrazione degli ioni metallici in soluzione e dai processi diffusivi che lo portano sulla superficie dell'elettrodo dove avviene la deposizione. Anche il tempo di sintesi (tempo durante il quale viene mantenuto il potenziale applicato) influisce sia sulla quantità che sulla qualità del film depositato. Nello specifico è stato riscontrato che aumentando il tempo di deposizione, si ottengono film con spessori maggiori che però, soprattutto nel caso di co-precipitazioni di più prodotti (ad es. LDH), mostrano un gradiente della composizione nello spessore del film depositato, che può risultare arricchito preferenzialmente in superficie da uno dei due composti.

CAPITOLO 2

PARTE SPERIMENTALE

2.1 Supporti metallici

I principali supporti metallici usati nel lavoro di tesi sono le schiume metalliche. In particolare sono state usate delle schiume cilindriche, aventi diametro di 10 mm e 12 mm di altezza. Le schiume sono state tagliate utilizzando un tubo di ottone di diametro appropriato partendo da delle lastre di schiuma metallica a base di FeCrAlY con una porosità di 60 ppi e 80 ppi (con una densità relativa del 5%). Nella prima parte del lavoro di tesi sono state usate delle lastre di Pt (Sigma Aldrich), che grazie alla loro migliore conducibilità elettrica e semplicità geometrica, hanno permesso di svolgere le prove preliminari di elettrodeposizione dei catalizzatori.

Prima della deposizione del substrato catalitico, i supporti metallici vengono lavati in acetone al fine di eliminare eventuali residui organici, dovuti alla lavorazione e al maneggiamento del materiale, e asciugati in stufa. I supporti vengono poi lavati con acqua distillata in modo da eliminare l'eventuale residuo carbonioso derivante dal lavaggio con acetone, e nuovamente asciugati in stufa.

2.2 Elettrosintesi

L'elettrosintesi dei vari elementi che andranno a costituire il catalizzatore è condotta utilizzando una cella elettrochimica a tre elettrodi: l'elettrodo di riferimento (calomelano saturo, SCE), l'elettrodo di lavoro (nel nostro caso il supporto su cui attuare la deposizione) e un elettrodo ausiliario, o contro-elettrodo (di platino, con diverse configurazioni geometriche). Nel caso delle schiume metalliche, queste sono collegate al potenziostato mediante una bacchetta con tre (o più) fili di platino, mentre per le lastre di platino è stato sufficiente collegare il supporto con un solo contatto.

All'elettrodo di lavoro avvengono le reazioni elettrochimiche che portano all'aumento di pH e alla conseguente deposizione del precursore catalitico, mentre quello di riferimento possiede un potenziale stabile ed è quindi impiegato per la misura del potenziale applicato all'elettrodo di lavoro. Il contro-elettrodo infine, chiude il circuito permettendo il passaggio di corrente nel sistema elettrochimico.

Le elettrosintesi sono state effettuate utilizzando un potenziostato AUTOLAB PGSTAT128N (Metrohm) interfacciato con un PC. Come detto nella parte introduttiva, l'elettrodeposizione avviene grazie all'applicazione, per un certo periodo di tempo, di un potenziale catodico all'elettrodo di lavoro immerso nella soluzione elettrolitica e a seconda che il parametro controllato in funzione del tempo dall'operatore sia il potenziale o la corrente elettrica applicata, si parla rispettivamente di sintesi "potenzio-statica" o "galvanostatica". Le deposizioni sono state condotte inizialmente in una cella elettrochimica classica a tre elettrodi con un singolo comparto, e successivamente effettuate in una cella in flusso con comparti separati. Adottando questo tipo di cella dovrebbe essere infatti possibile minimizzare l'influenza del moto diffusivo degli ioni sulla superficie dell'elettrodo, favorendo la deposizione del precursore sul supporto.

2.2.1 Elettrodeposizione di precursori catalitici sui supporti metallici

Il lavoro si è concentrato sulla deposizione di film contenenti idrossido di alluminio, come ricoprimento della schiuma per la successiva preparazione del catalizzatore contenente nanoparticelle di platino come fase attiva, e nell'elettrodeposizione mono-stadio di catalizzatori Rh/Al e Pt/Al.

Le soluzioni elettrolitiche usate per le sintesi contengono, nel caso di Al e Rh, i sali dei nitrati dei rispettivi metalli, mentre come precursore di Pt metallico è stato scelto l'acido esacloroplatinico (H_2PtCl_6). Le sintesi sono state condotte partendo da soluzioni con concentrazione totale dei metalli di 0,03M, 0,06M e 0,1M, con rapporti molari in soluzione, nel caso di deposizione con più componenti, di Rh/Al= 0,025 e Pt/Al = 0,005. Per le sintesi sono stati quindi utilizzati i seguenti reagenti: $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma Aldrich), $Rh(NO_3)_3$

(Sigma Aldrich, soluzione $\text{HNO}_3 > 5\%$ w/w e Rh 10% w/w), H_2PtCl_6 (Sigma Aldrich, Pt 8% w/w in H_2O).

Portata a termine l'elettrodeposizione, i supporti vengono lavati tramite una delicata immersione in acqua distillata e asciugati in stufa a 40°C . Per ottenere il prodotto desiderato e migliorare la sua adesione al supporto metallico, le schiume sono state calcinate a seconda del prodotto depositato a 500°C per 3h o a 900°C per 12h.

2.2.2 Cella classica a comparto singolo

Nella cella classica a comparto singolo il contro-elettrodo usato durante le sintesi è costituito da una rete di Pt di 18 cm^2 , posta in circolo ad una distanza di 0,7 cm dall'elettrodo di lavoro, situato al centro della cella (Fig. 2.1). Questa particolare conformazione dell'elettrodo ausiliario serve ad ottenere una migliore polarizzazione delle cariche in gioco nel processo di elettrodeposizione.

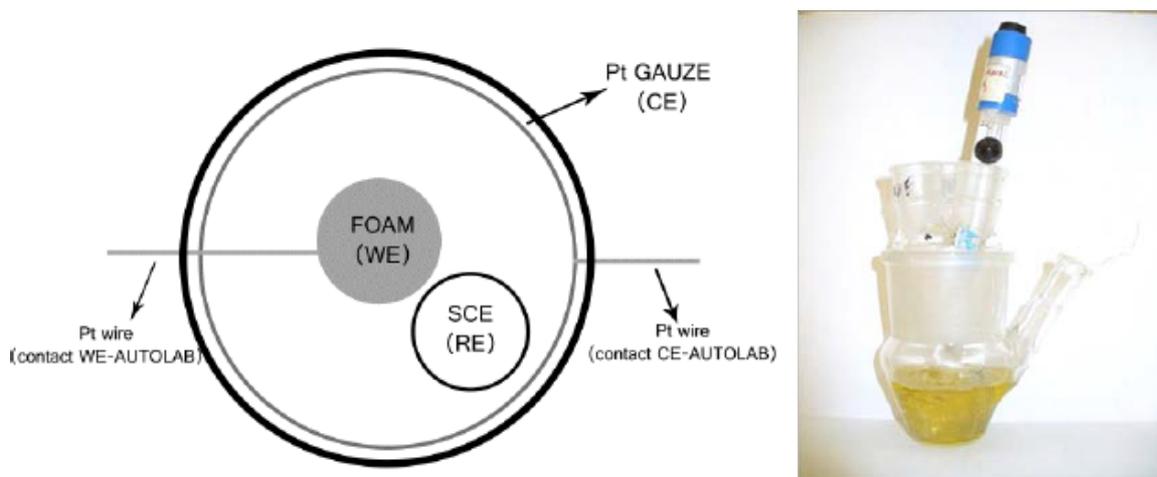


Fig. 2.1 cella a tre elettrodi e a singolo comparto, il contro-elettrodo è costituito da una rete di Pt. Sulla sinistra la figura che rappresenta la configurazione della cella.

Le sintesi sono state condotte senza alcuna agitazione della soluzione e il moto degli ioni segue dunque un regime di tipo diffusivo. Durante il processo di elettrodeposizione, gli ioni raggiungono la superficie dell'elettrodo e gli OH^- prodotti dalle reazioni di riduzione dei nitrati producono la precipitazione degli idrossidi dei cationi metallici all'interfaccia elettrodo-soluzione. In lavori precedenti era stato utilizzato questo tipo di cella per la sintesi

di precursori di catalizzatori per cui le sintesi sono state effettuate inizialmente in questo tipo di sistema. Durante il lavoro di tesi i campioni preparati con questa configurazione sono stati esclusivamente quelli ricoperti con il film di alluminio idrossido. Cercando di migliorare la qualità del ricoprimento sulle schiume, è stato studiato l'effetto della concentrazione del precursore in soluzione, del tempo di deposizione e del potenziale applicato al catodo. I campioni sintetizzati sono elencati in Tab. 2.1.

Tab. 2.1 Sintesi effettuate su schiuma metallica usando la cella a singolo comparto

Soluzione	Concentrazione Metalli (M)	Potenziale di sintesi (V)	Tempo di sintesi (s)
Al ₁₀₀	0,03	-0,9	1000
Al ₁₀₀	0,03	-0,9	2000
Al ₁₀₀	0,06	-0,9	1000
Al ₁₀₀	0,06	-0,9	3000
Al ₁₀₀	0,03	-1,0	2000
Al ₁₀₀	0,06	-1,0	2000
Al ₁₀₀	0,1	-1,0	2000
Al ₁₀₀	0,03	-1,2	1000
Al ₁₀₀	0,03	-1,2	2000
Al ₁₀₀	0,06	-1,2	1000

2.2.3 Cella in flusso

La cella in flusso (Fig.2.2), a differenza di quella classica, è composta di due comparti. Il contro-elettrodo, inserito nella camicia della cella, avvolge un setto poroso, ed è composto da un filo di platino. Il setto divide l'elettrodo ausiliario da quello di lavoro (posto al centro della cella) ed è collegato ad entrambe le estremità a due tubi di vetro, formando così il canale dentro il quale viene fatta fluire la soluzione elettrolitica. L'elettrodo di riferimento (SCE) è situato nella zona superiore della cella ed è collegato al bulk della soluzione tramite un capillare di Luggin, che preleva la soluzione nei pressi dell'elettrodo di lavoro. L'elettrolita contenente il precursore del prodotto da depositare è fatto fluire all'interno della

cella grazie ad una pompa peristaltica. Questa conformazione permette un continuo rinnovo della soluzione sulla superficie dell'elettrodo di lavoro sotto un regime idealmente convettivo, facendo in modo che la concentrazione delle specie sulla superficie dell'elettrodo sia simile a quella della fase bulk, e favorendo così alla sua interfaccia una maggiore disponibilità di ioni riducibili nel corso della sintesi. Inoltre la particolare conformazione a comparti separati, fa sì che le reazioni che avvengono al contro-elettrodo, non contaminino la zona intorno all'elettrodo di lavoro, su cui avviene l'elettrodeposizione.

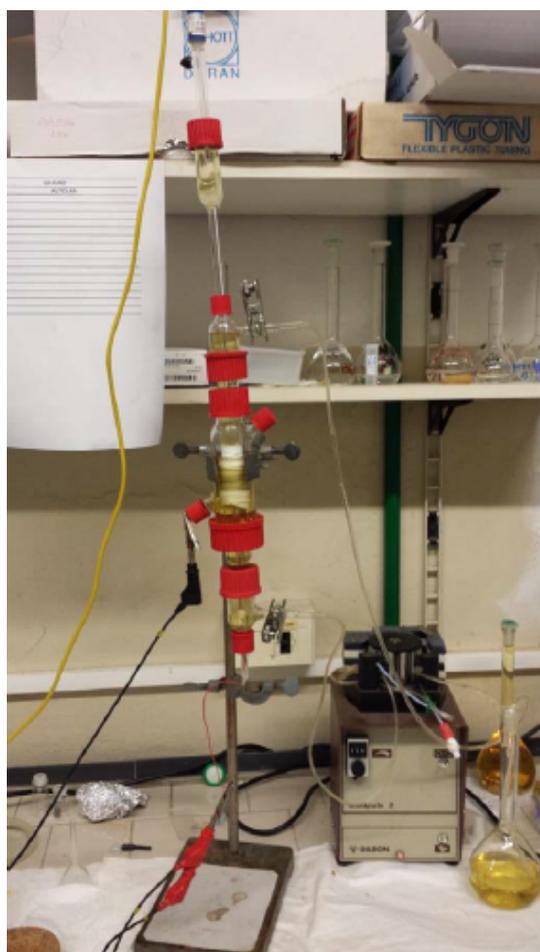


Fig. 2.2 Cella in flusso durante una sintesi, sulla destra la pompa peristaltica che regola il flusso della soluzione all'interno della cella.

Prima di condurre le deposizioni sulle schiume metalliche, per verificare l'effettiva possibilità del processo sono state condotte delle elettrosintesi usando lastre rettangolari di platino come supporto (Tab.2.2).

Tab.2.2 Elettrosintesi condotte durante il lavoro di tesi, utilizzando lastre di Pt come supporto.

Soluzione	Concentrazione Metalli (M)	Potenziale di sintesi (V)	Tempo di sintesi (s)	Flusso (mL/min)
Al ₁₀₀	0,03	-0,9	500	2
Al ₁₀₀	0,03	-0,9	500	4
Al ₁₀₀	0,03	-0,9	500	10
Al ₁₀₀	0,03	-1,0	1000	2
Al ₁₀₀	0,03	-1,0	2000	2
Rh _{2,5} Al _{97,5} *	0,03	-1,0	2000	2
Pt _{0,5} Al _{99,5} *	0,03	-1,0	2000	0

*prima della sintesi, il pH della soluzione è stato portato a 3,8.

Queste infatti, grazie alla loro alta conducibilità elettrica e maggiore semplicità geometrica sono state scelte come riferimento per condurre successivamente le sintesi utilizzando le schiume FeCrAlY, sulle quali, a causa della loro complicata geometria tridimensionale e minore conducibilità elettrica, il processo di deposizione risulta più difficoltoso. Anche in questo caso, per tutti i campioni, è stata caratterizzata la superficie del supporto, studiando l'influenza dei diversi parametri di sintesi sulla qualità del ricoprimento superficiale ottenuto. Le deposizioni attuate sulle schiume di FeCrAlY, svolte durante il lavoro di tesi, sono riportate in Tab. 2.3

Tab. 2.3 Elettrosintesi condotte durante il lavoro di tesi, utilizzando schiume metalliche come supporto.

Soluzione	Concentrazione Metalli (M)	Potenziale di sintesi (V)	Tempo di sintesi (s)	Flusso (mL/min)
Al ₁₀₀	0,03	-1,2	1000	2
Al ₁₀₀	0,03	-1,2	2000	2
Al ₁₀₀	0,03	-1,2	2000	4
Al ₁₀₀	0,06	-1,2	2000	4
Al ₁₀₀ *	0,03	-1,2	3000	2
Rh _{2,5} Al _{97,5} *	0,03	-1,2	3000	2
Pt _{0,5} Al _{99,5} *	0,03	-1,2	3000	0
Pt _{0,5} Al _{99,5} *	0,03	-1,2	3000	2

*prima della sintesi, il pH della soluzione è stato portato a 3,8.

2.3 Washcoating

Come spiegato nella parte introduttiva, la tecnica di *washcoating* è una delle più utilizzate per la deposizione di substrati catalitici su supporti strutturati. Il metodo è stato quindi scelto come riferimento per ottenere un confronto con le prove di elettro-deposizione sulle schiume metalliche.

Per valutare la miglior procedura di ricoprimento possibile, la tecnica è stata effettuata sia su schiume calcinate a 900°C per 12h che su schiume non calcinate, per la deposizione sono state preparate delle dispersioni acquose di Disperal al 7%, 10% e 15% w/w alle quali, sotto forte agitazione, vengono aggiunte aliquote successive di HNO₃ (conc al 69%.) fino ad arrivare ad una percentuale in soluzione pari a ~0,4-0,6% w/w e ad un pH di ~4-5. Dopo essere rimasta in agitazione tutta la notte, la dispersione subisce un periodo di *ageing* di 48h. L'acido nitrico aggiunto serve sia a stabilizzare la dispersione, sia a promuovere le

modificazioni reologiche che avvengono nel periodo di *ageing*. Pronta la dispersione si procede con la deposizione sul supporto, nel nostro caso tramite *dip-coating*. La schiuma viene quindi immersa nella dispersione per un periodo di 30 min, dopo il quale viene prelevata e messa ad asciugare in stufa a 40°C. Dopo l'asciugatura i campioni vengono calcinati a 500°C per 3h.

2.4 Elettrosintesi di nanoparticelle

L'elettrosintesi di nanoparticelle di Pt è stata condotta usando una cella elettrochimica classica, a un compartimento e tre elettrodi. La sua conformazione è identica a quella descritta nel capitolo 2.2.2. e il precursore del Pt metallico è presente in soluzione sotto forma di H_2PtCl_6 in presenza dell'elettrolita di supporto, nel nostro caso H_2SO_4 0,1M. Le sintesi elettrochimiche sono state condotte per brevi tempi (5s) utilizzando una soluzione elettrolitica contenente basse concentrazioni di precursore H_2PtCl_6 (0,1mM e 0,2mM). Prima delle prove di elettrosintesi, è stata condotta una voltammetria ciclica sulla soluzione con le stesse condizioni usate poi nella sintesi, per determinare a che potenziale avviene la riduzione del Pt(IV), e permettere quindi di condurre le sintesi all'interno di un determinato intervallo di potenziale. La scelta di quest'ultimo, assieme al tempo di sintesi e alla concentrazione di metallo in soluzione, costituiscono i parametri che si è cercato di ottimizzare per favorire la deposizione delle nanoparticelle sul supporto, evitando la formazione di agglomerati metallici sulla superficie. Nella prima fase, sono state effettuate delle prove preliminari sulla schiuma tal quale (*bare foam*) e successivamente delle elettrodeposizioni sul supporto ricoperto dallo strato di allumina scarsamente conduttivo. Le prove svolte sono illustrate in Tab. 2.4.

Tab. 2.4 Elettrosintesi di nanoparticelle di Pt svolte durante il lavoro di tesi. BF=bare foam; WC_{C500}= schiuma che dopo aver subito il processo di washcoating è stata calcinata a 500°C per 3h.

Supporto	Concentrazione Pt (mM)	Potenziale di sintesi (V)	Tempo di sintesi (s)
BF	0,1	-0,10	5
BF	0,1	-0,20	5
BF	0,1	-0,25	5
BF	0,2	-0,10	5
BF	0,2	-0,20	5
BF	0,2	-0,25	5
WC _{C500}	0,2	- 0,20	5
WC _{C500}	0,2	- 0,25	5

2.5 Caratterizzazione dei campioni

La morfologia dei vari campioni è stata caratterizzata tramite microscopio elettronico a scansione (SEM), mentre i dati riguardanti la composizione dei prodotti depositati è stata ottenuta tramite analisi EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). I campioni sono stati analizzati dopo ogni fase di deposizione e/o calcinazione.

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

Il sistema integrato SEM-EDS, tramite un fascio di elettroni che colpisce il campione, è in grado di fornire informazioni morfologiche, compositive e strutturali.

Gli elettroni che colpiscono il campione vengono generati da un filamento metallico, sono accelerati grazie ad un anodo posto nei pressi del filamento e penetrano il campione, perdendo energia e generando molti tipi di segnali elettromagnetici. L'energia emessa sotto forma di elettroni secondari, viene raccolta da un *secondary detector*, mentre quella emessa

sotto forma di elettroni retrodiffusi viene raccolta da un *backscatter detector*. L'energia è poi convertita in un voltaggio e amplificata, andando a costituire l'immagine finale. I raggi X emessi invece, permettono l'analisi quantitativa del campione (EDS). L'emissione degli elettroni secondari può verificarsi solo se la superficie del campione è elettricamente conduttiva.

CAPITOLO 3

RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Elettrodeposizione di idrossido di alluminio utilizzando una cella a singolo comparto

La maggior parte del lavoro di tesi si è incentrata sull'elettrosintesi di film di idrossido di alluminio su schiume metalliche di FeCrAlY, usate come catodo nella cella elettrochimica. Come detto nella parte introduttiva, in lavori precedenti il gruppo di ricerca ha sviluppato l'elettrosintesi tramite l'elettrogenazione di basi di film contenenti composti idrotalcitici di diversa composizione, Ni/Al, Mg/Al e Rh/Mg/Al, su questo tipo di supporti. In tutti questi lavori, per l'elettrosintesi è stata utilizzata una cella a comparto singolo. Tramite lo studio della variazione del pH in prossimità della superficie del catodo durante le sintesi e la caratterizzazione morfologica della superficie del supporto, è stato possibile approfondire e ottimizzare i parametri che più influiscono sulla qualità, composizione e spessore, del film depositato. Le condizioni di sintesi e la conformazione della cella per l'elettrodeposizione usate in questi lavori sono state quindi prese come punto di partenza per il lavoro di tesi.

Uno dei parametri chiave per la precipitazione di idrossidi sulla superficie del supporto utilizzando il metodo della elettrogenazione di basi, è il raggiungimento di un determinato pH nelle vicinanze della sua superficie che ne permetta la precipitazione sul supporto. Un esempio di come varia il pH in base al potenziale applicato, è mostrato in Fig.3.1a. Le misure sono state eseguite in precedenti lavori del gruppo di ricerca, applicando un potenziale catodico ad una rete di platino immersa in una soluzione elettrolitica contenente KNO_3 . In particolare (Fig. 3.1a), si vede bene come più catodico è il potenziale applicato, maggiore è il pH registrato sulla superficie dell'elettrodo, in quanto le reazioni di riduzione dello ione nitrato e dell'acqua, che portano all'aumento della concentrazione degli ioni OH^- , decorrono più efficacemente. Il suo andamento è contraddistinto da una fase di crescita iniziale fino al raggiungimento di un plateau, dopo il quale il pH è definibile costante. Il

tempo al quale viene raggiunto tale valore, varia anch'esso in funzione del potenziale applicato: più catodico il potenziale, minore il tempo dopo il quale viene raggiunto il plateau di pH. La corrente generata al catodo (Fig. 3.1b) segue lo stesso andamento del pH. Questa infatti aumenta (diventando più catodica) in modo proporzionale al potenziale applicato, quando la reazione di riduzione degli ioni nitrato (assieme alle altre reazioni descritte nella parte introduttiva) decorre cioè più efficacemente.

Durante la sintesi il potenziale applicato deve quindi essere modulato in modo da permettere la riduzione degli ioni che generano gli OH^- (nel nostro caso NO_3^-) raggiungendo il valore del pH di precipitazione dell'idrossido/i. Considerando che $\text{Al}(\text{OH})_3$ o AlOOH precipitano in soluzione ad un $\text{pH} \sim 4$ e in base ai dati riguardanti il pH misurato sull'elettrodo in funzione del potenziale applicato descritto in lavori precedenti, la sintesi potenziostatica è stata condotta inizialmente a un potenziale di $-0,9\text{V}$ e concentrazione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in soluzione di $0,03\text{M}$.

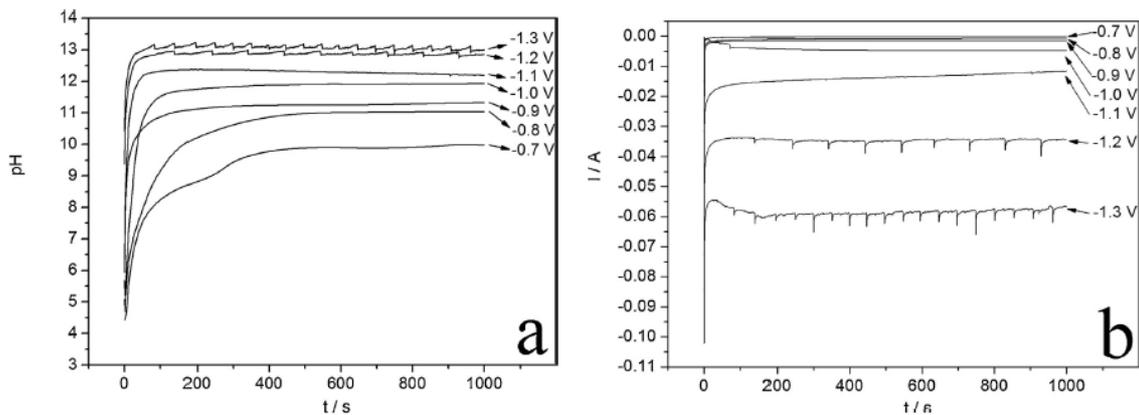


Fig. 3.1. Andamento del pH (a) e della corrente (b) durante l'applicazione di un potenziale catodico su una rete di Pt immersa in una soluzione elettrolitica di KNO_3 ad un pH iniziale di 3,8. le oscillazioni nei segnali misurati all'applicazione dei potenziali più catodici $-1,2\text{V}$ $-1,3\text{V}$ è causata da una maggiore produzione di bolle di H_2 sulla superficie dell'elettrodo.

Al fine di ottenere un film di $\text{Al}(\text{OH})_3$ omogeneamente distribuito sulla superficie conduttiva, sono stati variati i parametri di sintesi, in particolare sono state condotte delle sintesi aumentando la concentrazione degli ioni in soluzione e il potenziale applicato. Per

cercare di ottenere inoltre film con spessori più consistenti è stata anche studiata l'influenza del tempo di deposizione sul processo di elettrodeposizione.

Un possibile modo per valutare la quantità di solido depositato durante il processo di elettrosintesi, è quello di condurre delle analisi gravimetriche sulle schiume prima e dopo la sintesi del film di idrossido sulla loro superficie, valutando poi per differenza di peso, la quantità di prodotto depositato. Nel nostro caso la perdita di materiale dovuta al maneggiamento delle schiume e la scarsa quantità di idrossido formato sulla loro superficie durante le sintesi, ha reso tale procedimento inapplicabile per la maggioranza dei campioni, che hanno fornito dei valori non attendibili e poco significativi. I dati gravimetrici non verranno quindi riportati nella seguente discussione dei dati.

3.1.1 Caratterizzazione dei campioni freschi

Dalle immagini SEM della deposizione effettuata applicando un potenziale costante di $-0,9V$ per un tempo di 1000s sulla schiuma metallica (Fig. 3.2), si nota che la superficie viene scarsamente ricoperta dal film di idrossido.

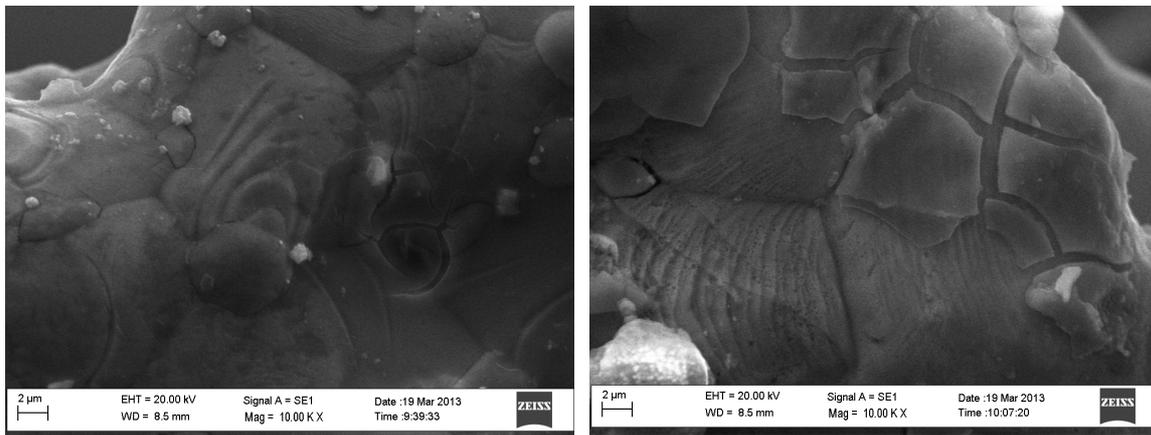


Fig. 3.2. Immagini SEM della superficie di diverse zone della schiuma dopo elettrodeposizione, a partire da una soluzione di $Al(NO_3)_3$ 0,03M, per un potenziale di $-0,9V$ applicato per un tempo di sintesi di 1000s.

Le analisi EDS confermano questo andamento mostrando rapporti atomici Al/Fe sempre molto bassi (minori di 1) sulle parti della superficie della schiuma che visivamente sembrano non ricoperte. Le poche zone ricoperte mostrano comunque degli spessori inferiori a $1\mu\text{m}$, dimostrando che le condizioni usate per la sintesi non permettono la formazione del film desiderato.

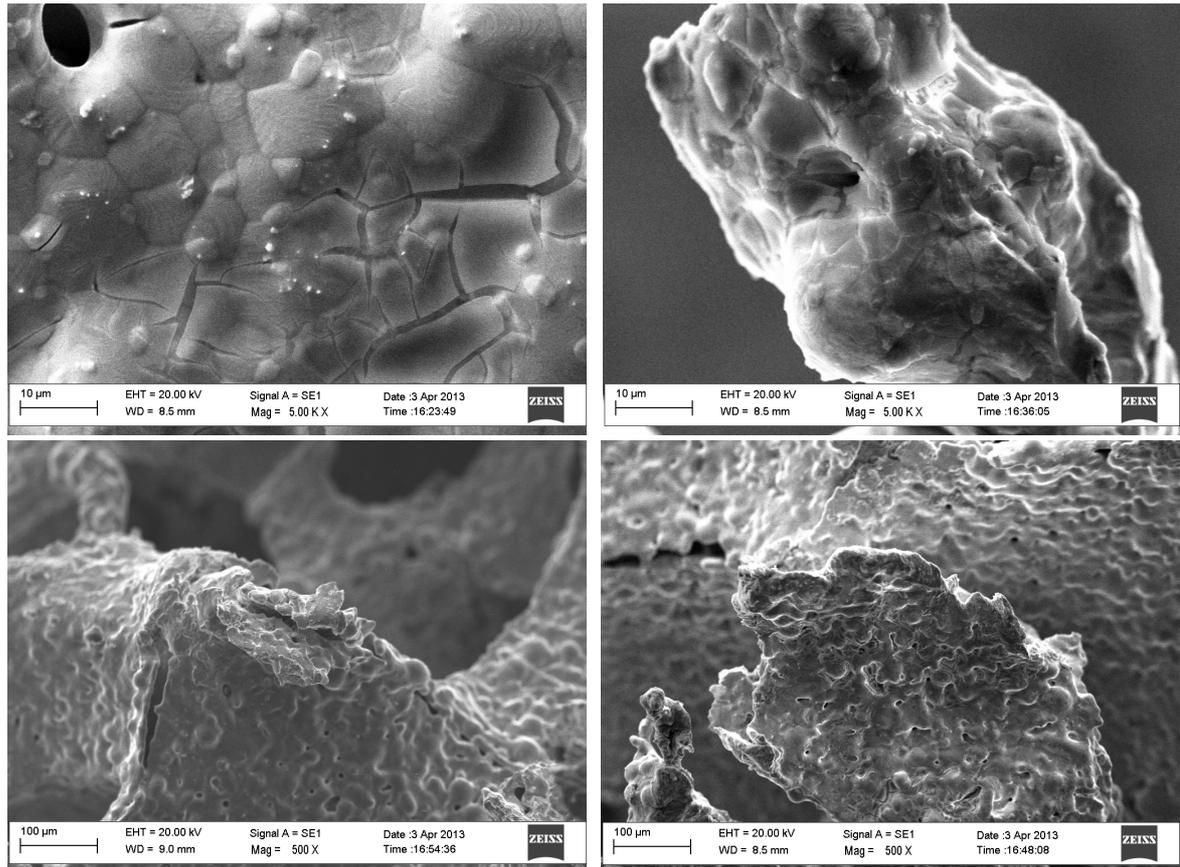
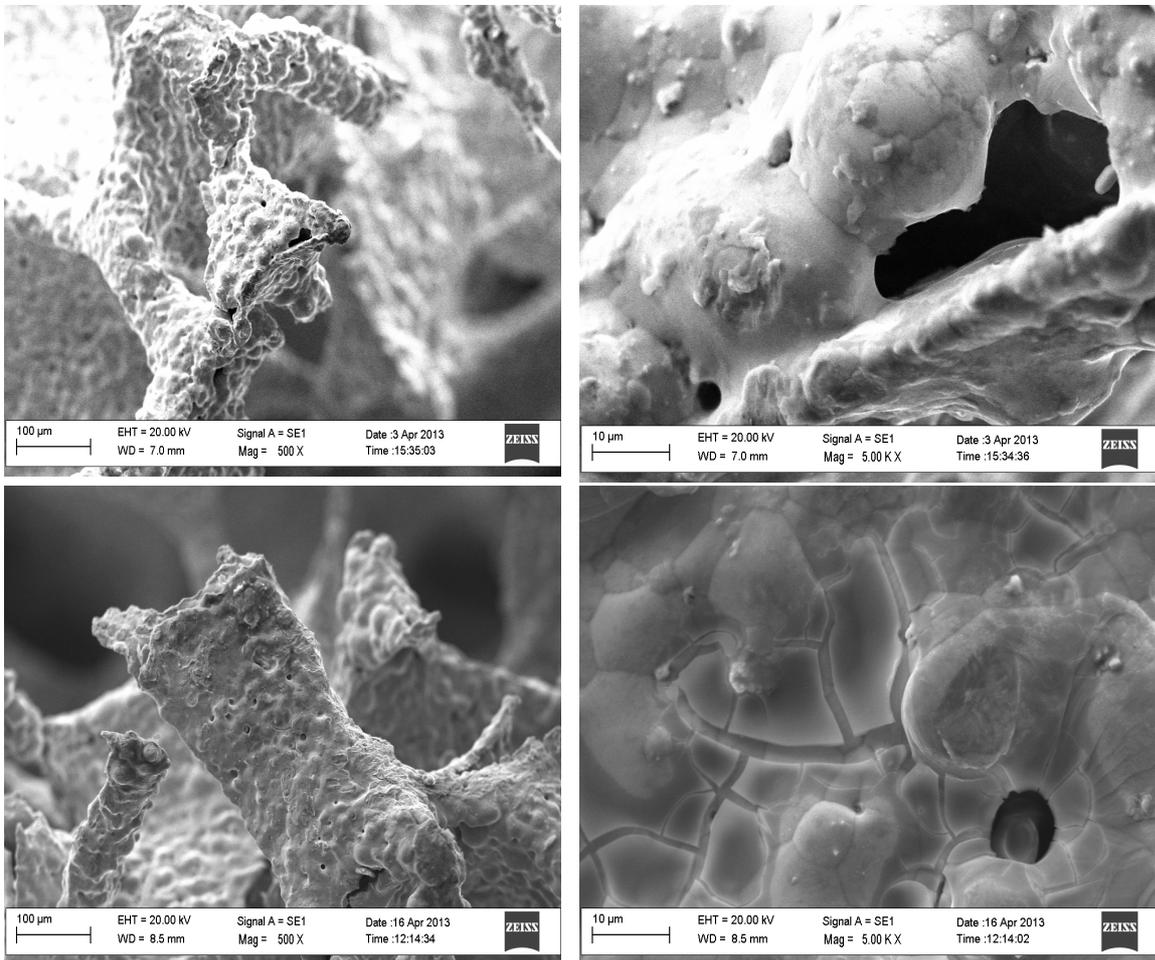


Fig. 3.3. Immagini SEM di diverse zone della schiuma a partire da una soluzione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,03M, per un potenziale di -0,9V applicato per un tempo di sintesi di 2000s.

Aumentando il tempo di sintesi a 2000 s, non si evidenziano notevoli miglioramenti del ricoprimento superficiale. Anche in questo caso, come mostrato dalle immagini SEM (Fig. 3.3), il film sembra essersi scarsamente formato sulla superficie della schiuma, con spessori sempre inferiori a $1\mu\text{m}$, perciò il tempo di deposizione non sembra aver influito in modo significativo sul processo di deposizione.

Provando ad aumentare sia la quantità di specie riducibile che la concentrazione di Al^{3+} sulla superficie del catodo aumentando la concentrazione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in soluzione e portandola a 0,06M, sono state condotte delle sintesi per 1000s e 3000s. Per non aumentare le variabili prese in considerazione, in questo caso non è stato variato il potenziale applicato rispetto alle altre sintesi, lasciandolo a un valore di -0,9V.

I risultati ottenuti dall'analisi morfologica non si discostano da quelli ottenuti in precedenza (Fig. 3.4). La schiuma è scarsamente ricoperta dal film di idrossido (spessori inferiori a $1\mu\text{m}$) e né l'aumento di concentrazione dei nitrati, né un maggior tempo di deposizione sembrano influire positivamente sul processo di elettrodeposizione in queste condizioni di sintesi.



Dalle analisi EDS si è inoltre riscontrato che le poche zone ricoperte, non differiscono molto in quantità di solido depositato, con valori di rapporto atomico Al/Fe che non sembrano discostarsi da quelli registrati sulla superficie dei campioni precedentemente descritti.

Non avendo ottenuto i risultati sperati, sono state condotte delle elettrosintesi a un potenziale più catodico. Come detto in precedenza infatti, l'utilizzo di un potenziale di sintesi più catodico dovrebbe favorire l'aumento del pH in prossimità dell'elettrodo di lavoro. Applicando allora un potenziale di -1,0V per un tempo di deposizione di 2000s è stata condotta una sintesi utilizzando una soluzione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,03M. Le immagini SEM della superficie del campione (Fig.3.5) mostrano ancora una volta che l'elettrosintesi non ha portato ai risultati sperati, rivelando una scarsa presenza del film di idrossido sulla superficie del supporto.

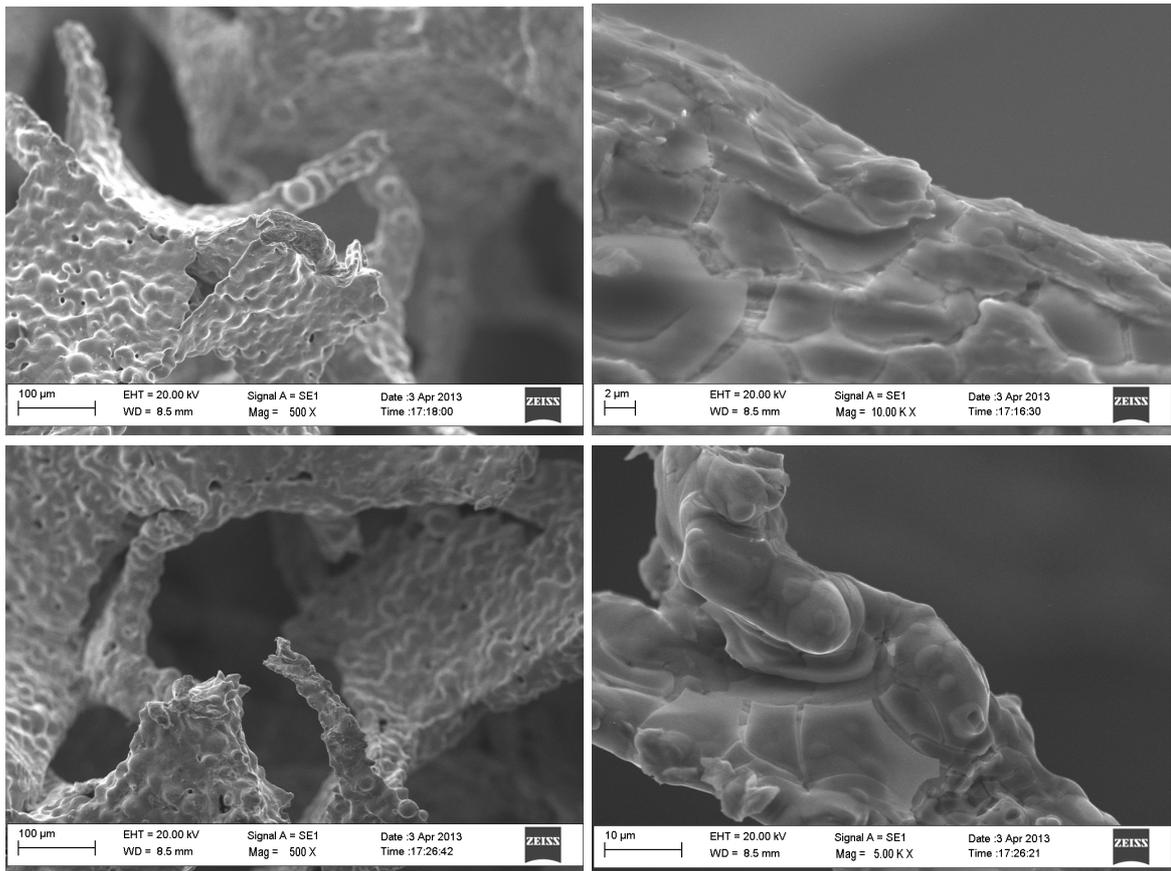


Fig. 3.5. Immagini SEM di zone a diversi ingrandimenti (rispettivamente sulla destra) della schiuma dopo elettrodeposizione a -1,0 V per un tempo di deposizione di 2000s usando la soluzione elettrolitica 0,03M.

Provando inoltre (come fatto in precedenza) ad aumentare la concentrazione dell'alluminio in soluzione portandola a 0,06M e a 0,1M, non sono stati riscontrati miglioramenti nel ricoprimento del supporto.

Aumentando ulteriormente il potenziale di sintesi e lavorando a -1,2V per un tempo di sintesi di 1000s, la caratterizzazione morfologica mostra la presenza di zone ricoperte con un film più sostanziale di idrossido (con spessori di $\sim 2\mu\text{m}$) dovute probabilmente al raggiungimento del giusto pH di precipitazione. La deposizione non coinvolge però tutta la superficie della schiuma che, nel complesso, risulta scarsamente ricoperta.

Dalle immagini SEM del campione (Fig. 3.6) si nota che la deposizione sembra avvenire preferenzialmente sulle zone più esposte all'ambiente di reazione, quali "punte" e "braccia" a scapito delle zone piatte che compongono la variegata superficie della schiuma metallica.

Il fenomeno può essere spiegato dal fatto che, durante l'elettrosintesi, è possibile la formazione di gradienti di potenziale sulla superficie della schiuma, che favoriscono l'aumento del pH e la deposizione nei pressi delle zone più irregolari. Inoltre in via del tutto generale, è noto come la deposizione/precipitazione di un solido abbia luogo preferibilmente nelle zone più esposte all'ambiente di reazione. Alcune irregolarità nel ricoprimento in questo tipo di zone, osservabili in fig. 3.6 (in alto e al centro), potrebbero essere attribuibili, coerentemente a quello detto in precedenza, ad una maggiore formazione di bolle dovute alla formazione di H_2 al catodo durante l'elettrosintesi. Lo stress meccanico generato dalla formazione del gas può portare infatti al distacco dello strato depositato. L'aumento di questo fenomeno in alcune zone è anch'esso associato al gradiente di potenziale generato sulla schiuma, e tende quindi a verificarsi maggiormente sulle superfici più esposte all'ambiente di reazione.

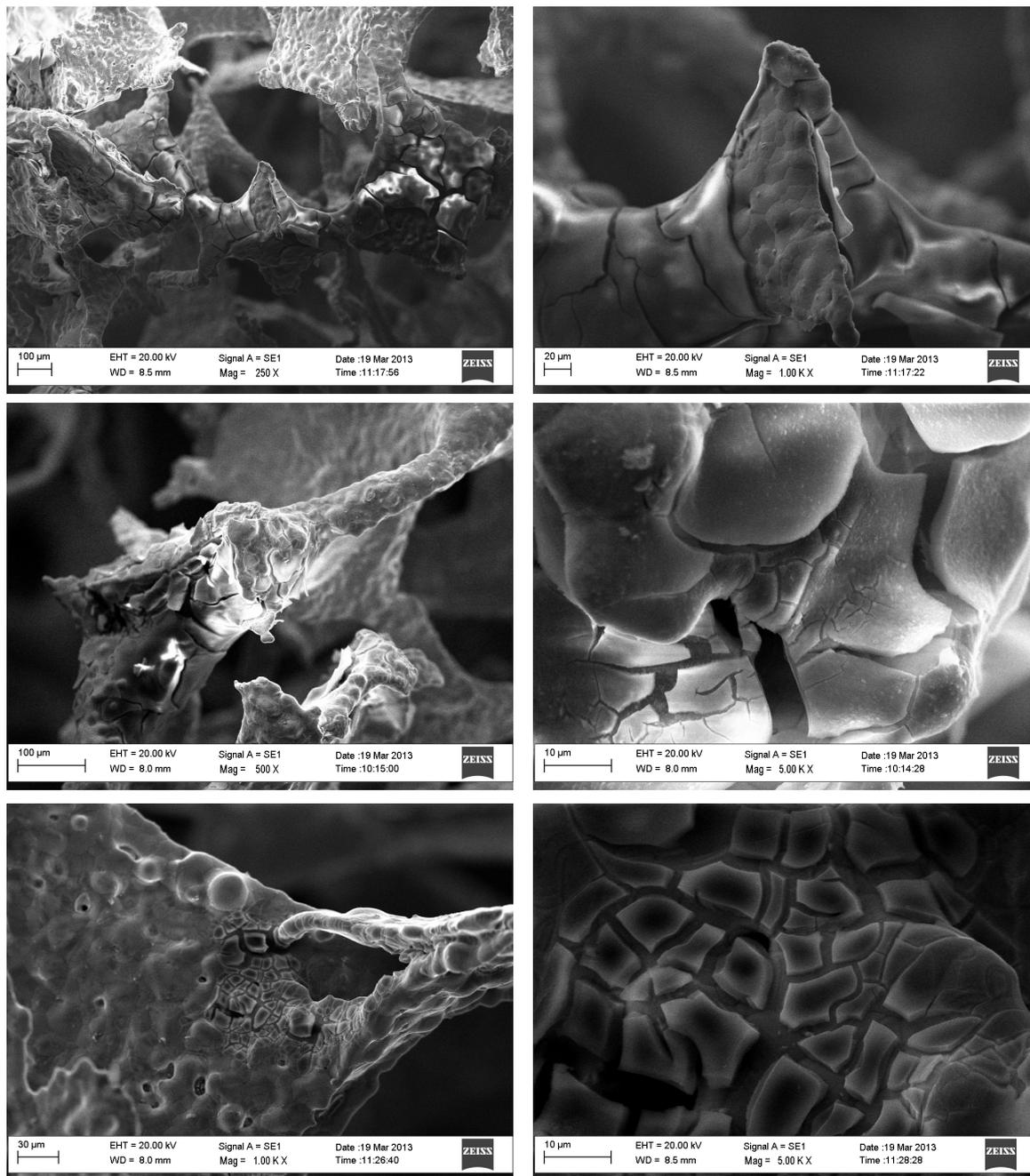


Fig. 3.6. Diverse zone della schiuma che mostrano il film di idrossido depositato nella sintesi attuata ad un potenziale di -1,2V per un tempo di 1000s con concentrazione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in soluzione 0,03M

Aumentando il tempo di sintesi e applicando un potenziale costante di $-1,2\text{ V}$ per un tempo di 2000 s , anche se la superficie globale della schiuma risulta scarsamente ricoperta e con spessori del film depositato comparabili a quelli misurati nel campione precedente; le analisi morfologiche mostrano che la formazione del film, oltre che sulle zone più esposte, è avvenuta anche sulle superfici piatte (Fig. 3.7). Si potrebbe ipotizzare che l'aumento del tempo di deposizione abbia favorito, in queste particolari condizioni di sintesi, il raggiungimento delle giuste condizioni di precipitazione anche sulle zone meno favorite.

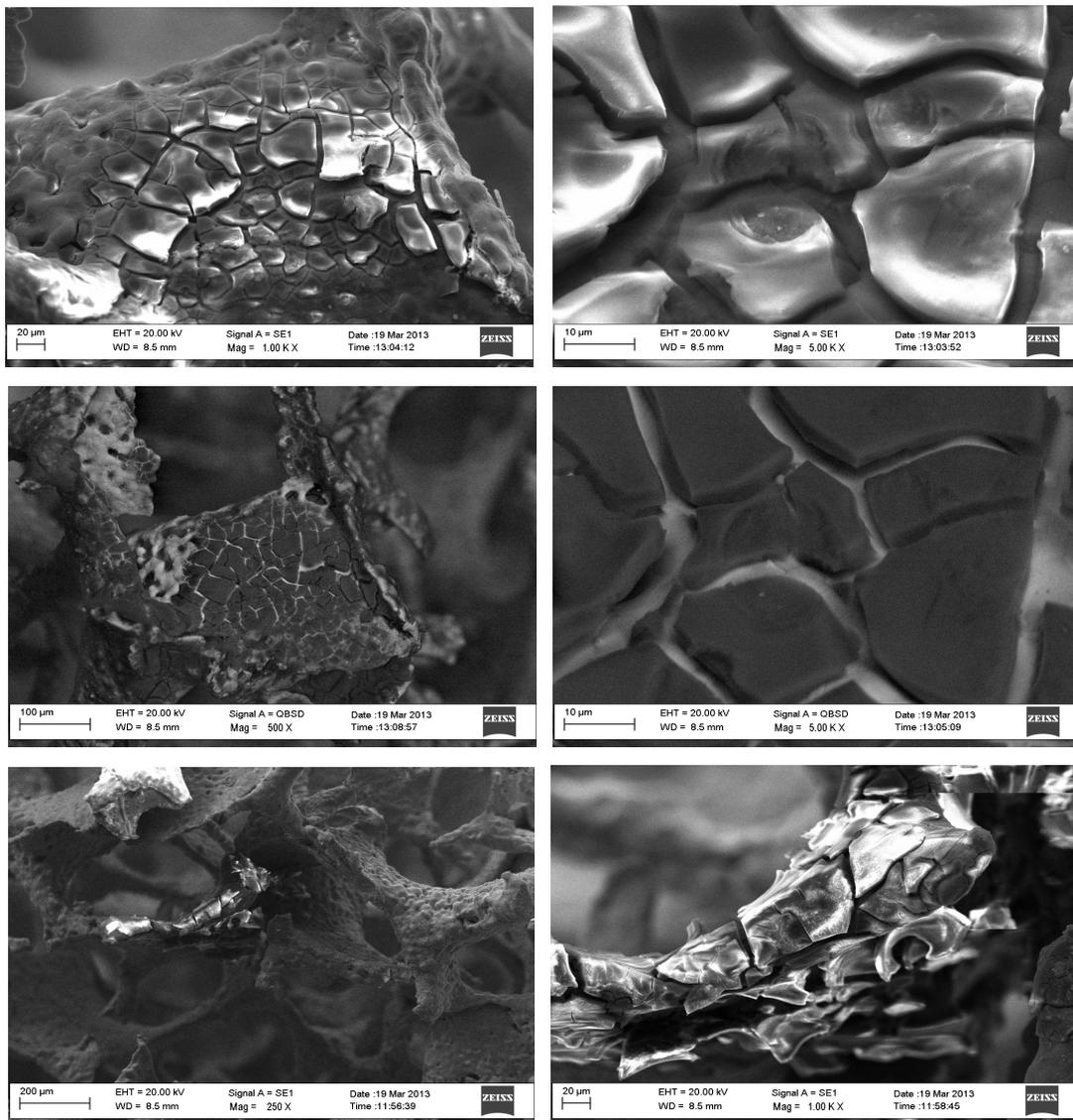


Fig. 3.7 Superfici della schiuma dopo l'applicazione del potenziale a $-1,2\text{ V}$ per 2000 s , una zona piatta vista in elettroni secondari (in alto), in backscattering (al centro), e una braccio della schiuma (in basso). Sulla destra sono visibili i rispettivi ingrandimenti.

Provando anche in questo caso a condurre una deposizione utilizzando una soluzione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,06M, applicando un potenziale di -1,2V per 1000 s, le analisi morfologiche (Fig. 3.8) hanno mostrato che l'aumento di concentrazione non ha influito positivamente sul processo di deposizione che, se confrontato con il campione fatto in precedenza con una concentrazione molare di elettrolita di 0,03M, denota persino un minor ricoprimento.

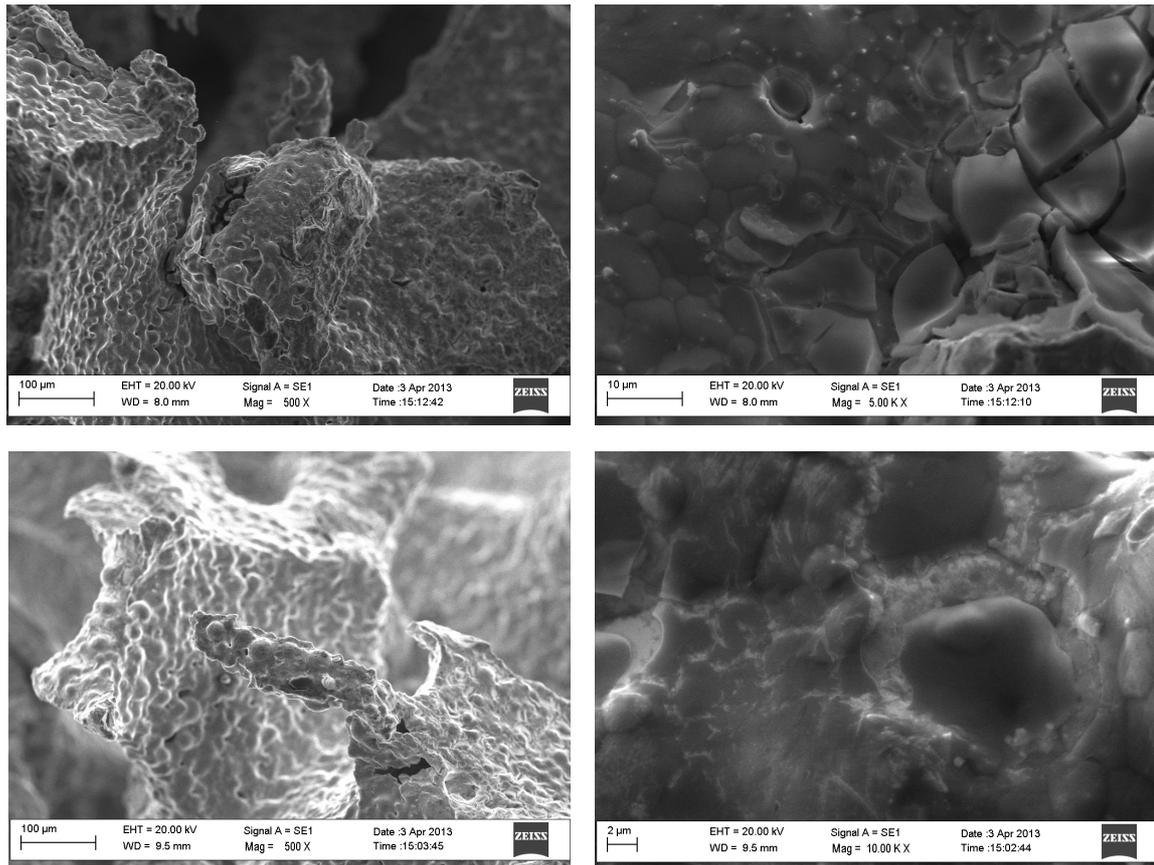


Fig. 3.8. Superficie della schiuma dopo l'applicazione del potenziale a -1,2V per 1000s di elettrosintesi con una concentrazione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in soluzione 0,06M, gli ingrandimenti sulla destra mostrano lo scarso ricoprimento ottenuto.

3.1.2 Caratterizzazione dei campioni calcinati

Dopo aver calcinato i campioni a 900°C per 12h, questi sono stati nuovamente sottoposti ad analisi morfologica SEM e analisi composizionale EDS. Come detto nella parte introduttiva, quando la lega FeCrAlY viene sottoposta al processo di calcinazione a 900°C , forma sulla sua superficie un sottile strato di allumina, che favorisce l'adesione del catalizzatore da

depositare e protegge la superficie della lega da processi di ossidazione e dagli ambienti corrosivi. Caratterizzando una schiuma calcinata a 900°C per 12 h e che non ha subito il processo di elettrodeposizione (*bare foam*), è stato possibile confermare questo fenomeno. Dalle immagini SEM (Fig. 3.9) è possibile infatti osservare che la schiuma mostra un ricoprimento formato da piccoli particelle a forma di aghi, sparse in modo eterogeneo sulla sua superficie. I rapporti atomici Al/Fe, rilevati grazie all'analisi EDS sembrano sensibilmente maggiori rispetto a quelli misurati sulla superficie della schiuma non ricoperta e che non ha subito calcinazione. Il dato conferma quindi la prevista migrazione dell'alluminio dalla fase bulk del materiale verso la superficie della schiuma. Le analisi mostrano inoltre la formazione superficiale di particelle globulari, che l'analisi EDS ha dimostrato essere particelle contenenti prevalentemente cromo.

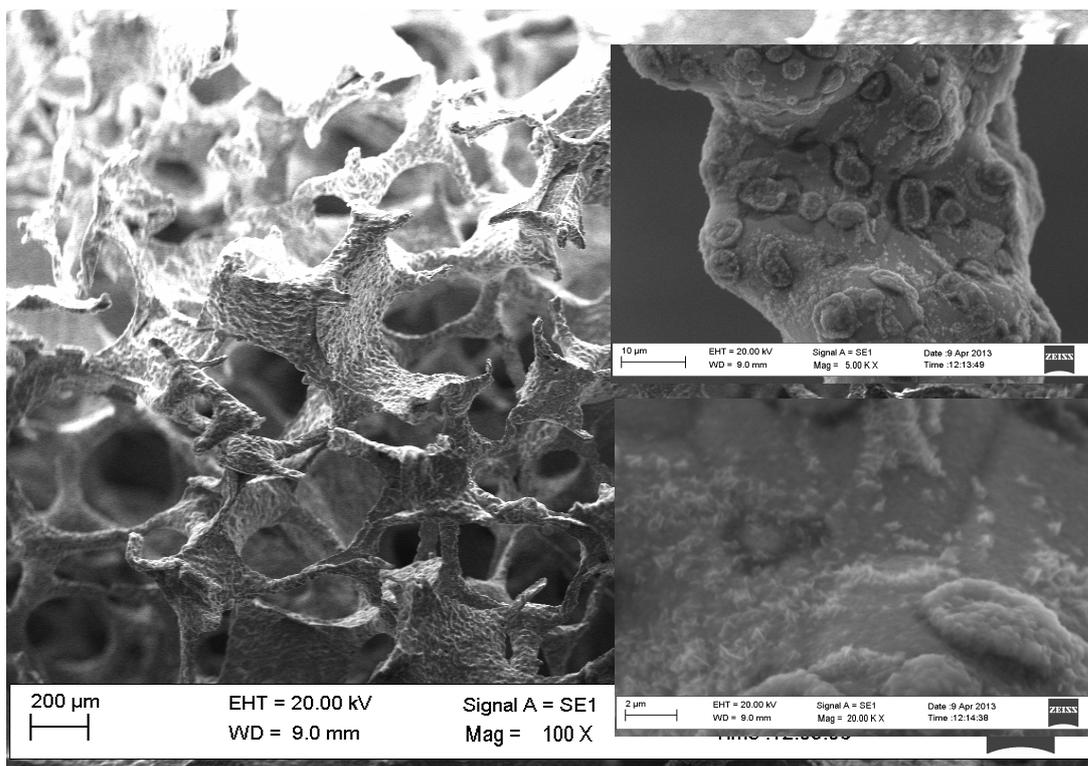


Fig. 3.9. Superficie di una schiuma calcinata a 900°C per 12h che non ha subito il processo di elettrodeposizione.

Quello che si è osservato calcinando i campioni precedentemente sottoposti a elettrosintesi a 900°C (con una rampa di 10°C/min) per 12h, è che, per praticamente tutte le condizioni di sintesi, la formazione dello strato di allumina sotto forma di piccoli aghi sulla superficie

della lega è un fenomeno che coinvolge, in modo più omogeneo, una maggiore area superficiale della schiuma. La morfologia di questo strato è più compatta rispetto a quella osservata sulla bare foam calcinata nelle stesse condizioni e sembra aver visivamente aumentato ulteriormente la rugosità superficiale. Il fenomeno è confermato dal EDS, con cui si sono misurati, nelle zone ricoperte da questa particolare morfologia, rapporti atomici Al/Fe paragonabili e in certi casi considerevolmente maggiori a quelli registrati sulla bare foam calcinata. Il comportamento è stato riscontrato sia sui campioni che dalle analisi precedenti alla calcinazione risultavano visivamente poco o per niente ricoperti dal film di idrossido (Fig. 3.10), sia sulle schiume che mostravano, seppur su scarsa parte della superficie globale, un film depositato più evidente (Fig 3.11 e 3.12).

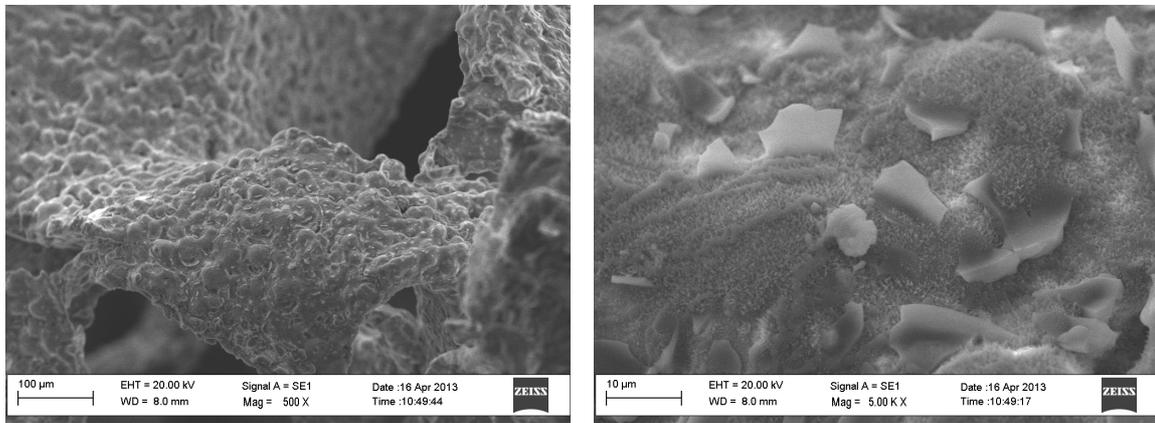


Fig. 3.10. Schiuma calcinata dopo elettrodeposizione con condizioni di sintesi $-0,9V$, $2000s$, $Al(NO_3)_3$ $0,03$ M, sulla destra l'ingrandimento della zona piatta.

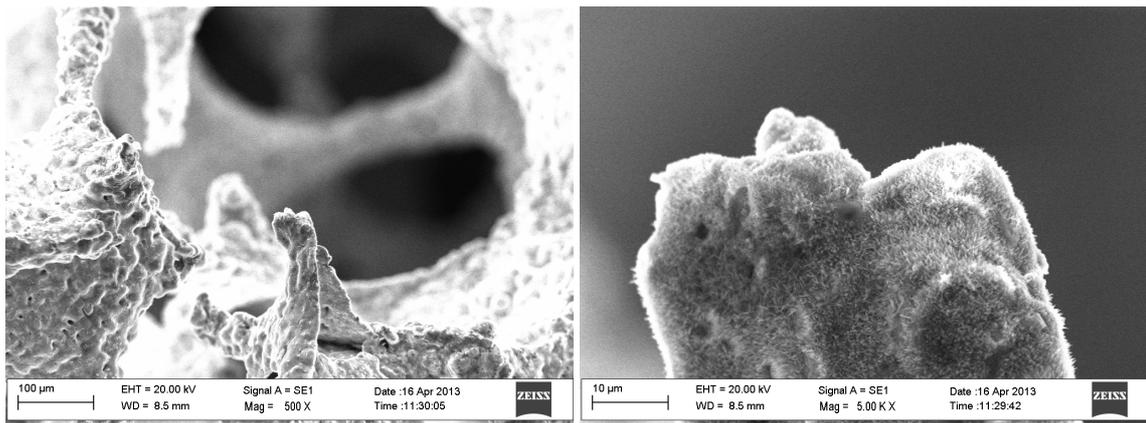


Fig. 3.11. Schiuma calcinata dopo elettrodeposizione con condizioni di sintesi $-1,0V$, $2000s$, $Al(NO_3)_3$ $0,03$ M, sulla destra l'ingrandimento della zona a punta.

Osservando in particolare le immagini SEM di Fig. 3.12, è osservabile che, dove precedentemente presente lo strato di $\text{Al}(\text{OH})_3$, questo, dopo la calcinazione, sembri meno adeso alla superficie del supporto. Il distacco del materiale depositato potrebbe essere attribuibile ai diversi coefficienti di dilatazione termica dei materiali presenti, oltre a processi di perdita di H_2O che avvengono durante la calcinazione del campione ad alta temperatura.

I risultati ottenuti per quanto riguarda la formazione del sottile strato di allumina confermano come durante l'elettrosintesi, si sia depositato sulle schiume un sottilissimo strato di $\text{Al}(\text{OH})_3$ in maniera differente a seconda delle condizioni di sintesi utilizzate, ma su di un'area superficiale della schiuma maggiore rispetto a quella che è visivamente possibile osservare al SEM e misurare al EDS prima della calcinazione dei rispettivi campioni.

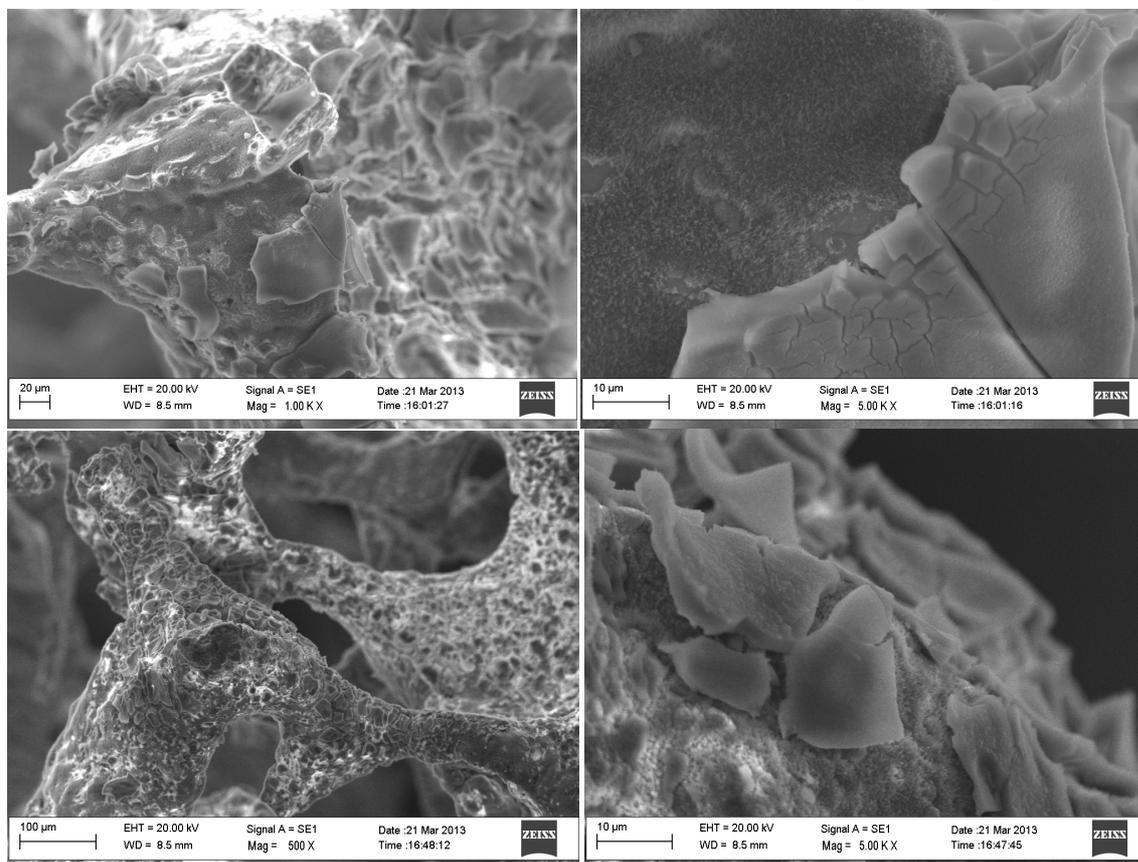


Fig. 3.12 Immagini SEM rispettivamente dei campioni calcinati sintetizzati nelle seguenti condizioni: -1,2V, 1000s, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,03 M (sopra) e -1,2V, 2000s, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,03 M (sotto); i rispettivi ingrandimenti delle zone analizzate sono sulla destra della figura.

3.2 Elettrosintesi di idrossido di alluminio utilizzando la cella in flusso

Dopo aver condotto le deposizioni nella cella a singolo comparto, sono state condotte delle sintesi utilizzando una cella in flusso a comparti separati. La principale caratteristica del sistema è che, grazie all'utilizzo di una pompa peristaltica, la soluzione elettrolitica può essere fatta fluire all'interno della cella, dove è posto l'elettrodo di lavoro (nel nostro caso il supporto da ricoprire), permettendo un continuo rinnovo della soluzione contenente le specie riducibili e da depositare sulla superficie del catodo, favorendo così il processo di elettrogenazione di basi e la precipitazione dell'idrossido.

La cella è un sistema chiuso che non permette la misurazione del pH generato alla superficie del catodo durante le sintesi. A causa di questa limitazione, e considerando che la diversa configurazione della cella in flusso possa far variare le condizioni di sintesi ottimali, rispetto a quelle valutate per le sintesi nella cella a singolo comparto, a causa di una diversa polarizzazione e scambio di cariche tra gli elettrodi e dell'applicazione di un flusso di soluzione all'interno della cella, sono state condotte delle prove preliminari utilizzando come elettrodo di lavoro delle lastre rettangolari di Pt (1,8 cm x 0,5 cm, con uno spessore di 0,130 mm).

L'alta conducibilità elettrica, che caratterizza questo materiale, rende infatti il processo di elettrodeposizione più semplice. Questo, assieme alla semplice geometria del supporto minimizza la formazione di gradienti di potenziale durante le deposizioni. Utilizzando inizialmente le lastre di Pt anziché le schiume metalliche, è stato quindi possibile valutare l'influenza dei vari parametri di sintesi sul processo di elettrodeposizione.

3.2.1 Elettrodeposizione su lastre di platino

Per valutare il potenziale al quale avviene la riduzione dei nitrati sulla superficie del catodo, è stata eseguita un'analisi del sistema elettrochimico conducendo una voltammetria ciclica sulla lastrina di Pt, utilizzando una soluzione di KNO_3 0,09M (Fig. 3.13), contenente quindi la stessa quantità di ioni nitrato usata nelle sintesi precedenti. Tramite lo studio della pendenza della curva descritta dalla corrente, è stato valutato che il valore di potenziale al quale avviene la riduzione dei nitrati (dove inizia cioè l'incremento di corrente generata al catodo), è di circa -0,9V che, se paragonato a quello ottenuto nella cella a singolo comparto (-0,7V), mostra una sovratensione al trasferimento di carica nella cella in flusso di -0,2V.

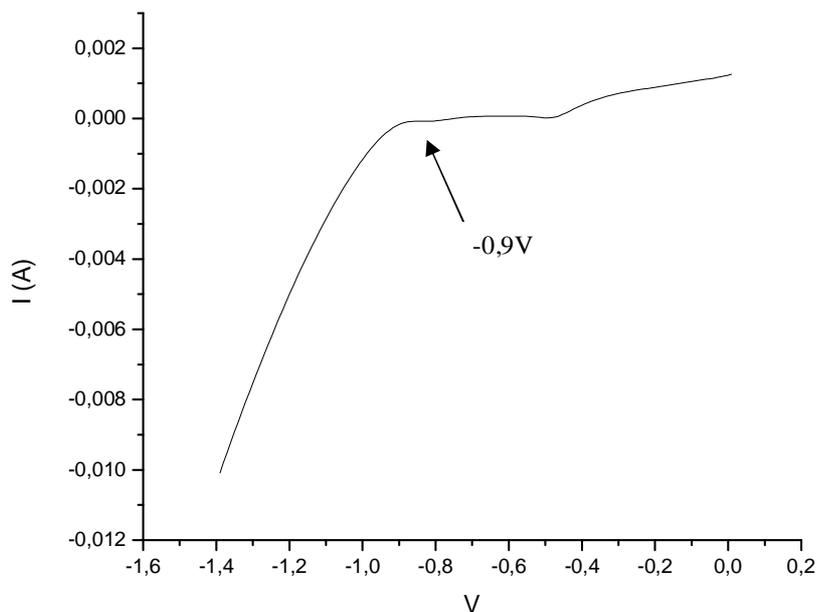


Fig. 3.13 Voltammogramma registrato usando come elettrodo di lavoro una lastrina di Pt utilizzando una soluzione elettrolitica di KNO_3 0,09M.

Per valutare il giusto valore di flusso da applicare durante la sintesi per favorire la deposizione del film di idrossido, sono state condotte delle prove applicando un potenziale di -0,9 V per 500s e variando il flusso da 2 ml/min fino ad un valore di 10 ml/min. In tutte le

condizioni il ricoprimento del supporto non è stato soddisfacente e i risultati ottenuti hanno mostrato che, all'aumentare del flusso applicato, il film di idrossido si forma in maniera sempre più eterogenea sulla superficie delle lastre, ricoprendo via via sempre meno zone della superficie del supporto. Il fenomeno è attribuibile al fatto che, il crescente flusso applicato, allontani gli OH⁻ prodotti nei pressi della superficie dell'elettrodo di lavoro prima che avvenga la precipitazione, e favorisca inoltre il distacco dell'idrossido che si è depositato sulle lastre. E' stato quindi scelto di condurre le sintesi successive con un flusso di soluzione elettrolitica all'interno della cella di 2 ml/min.

Cercando quindi di migliorare il ricoprimento della lastrina, è stata fatta una sintesi ad un potenziale di -1,0 V per un tempo di deposizione di 1000 s. e concentrazione di Al(NO₃)₃ 0,03M.

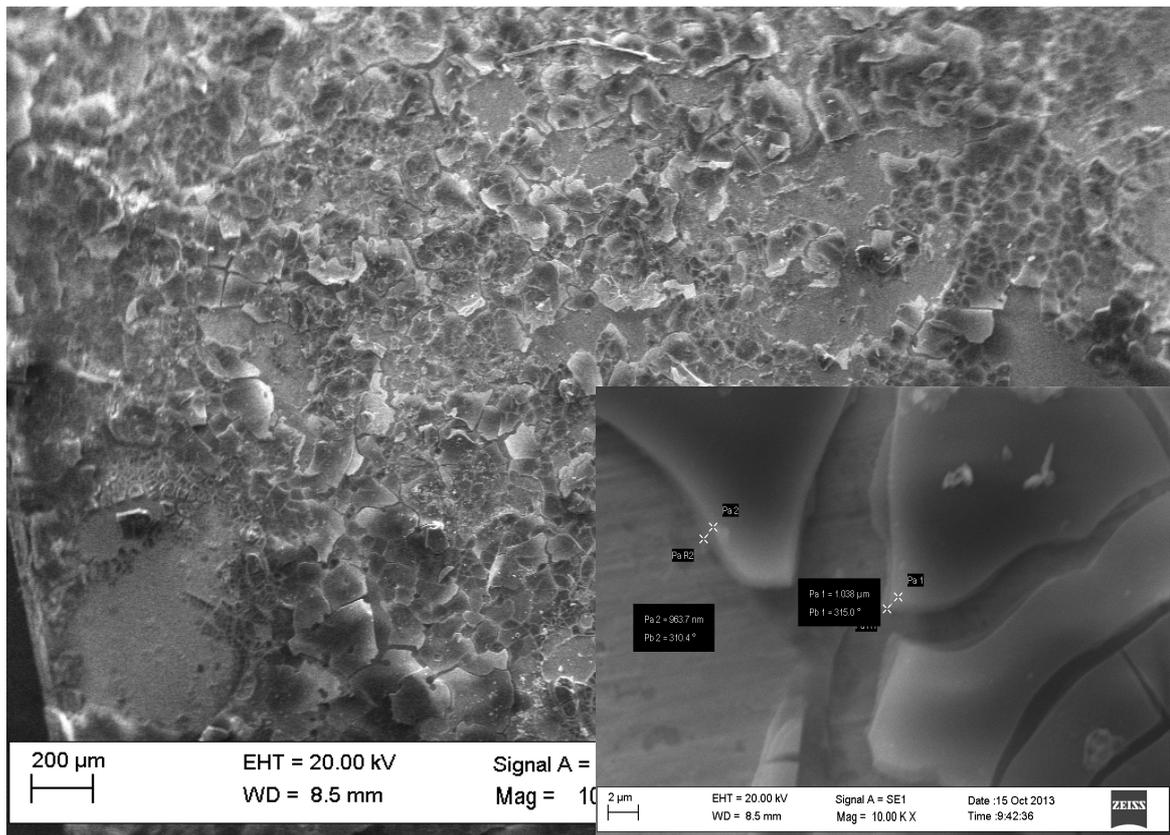


Fig. 3.14. Immagini SEM della superficie della lastrina di Pt sulla quale è stato applicato un potenziale di -1,0 V per 1000 s con un flusso di soluzione 0,03M di Al(NO₃)₃ di 2 ml/min.

La superficie del campione, come mostrano le immagini SEM (Fig.3.14), risulta ricoperta dal film di idrossido, che raggiunge nella maggioranza delle zone analizzate uno spessore di circa 1µm. Anche se questo valore non si discosta in maniera significativa da quello tipicamente misurato sulla superficie dei campioni sintetizzati nella cella a singolo comparto, la formazione dell'idrossido sembra in questo caso aver interessato una superficie maggiore del supporto.

Il risultato ottenuto è attribuibile sia all'alta conducibilità elettrica del supporto, sia all'influenza del flusso applicato nel processo di elettrogenazione di basi.

Per valutare l'influenza del tempo di sintesi sul processo di deposizione è stata condotta un'ulteriore prova applicando un potenziale di -1,0 V aumentando la durata dell'impulso a 2000 s e lasciando invariati gli altri parametri.

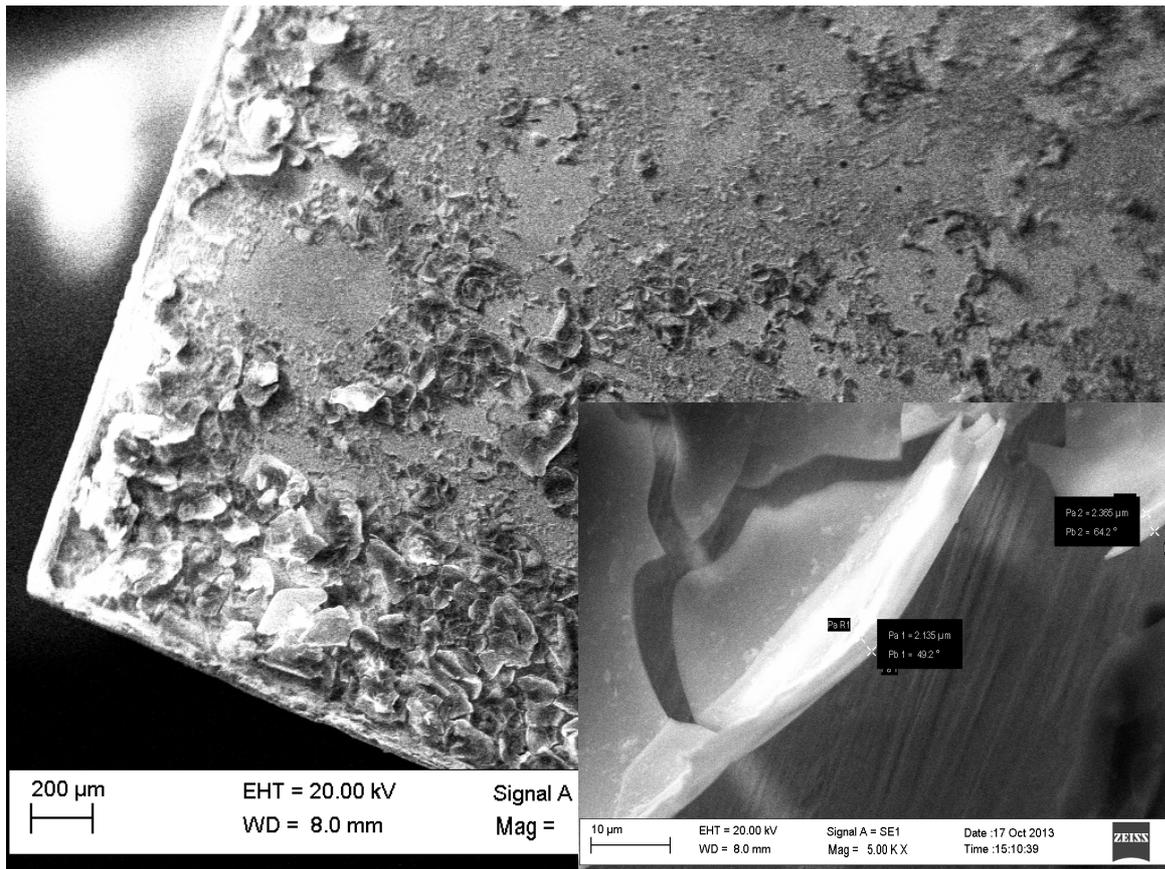


Fig. 3.15 Immagini SEM della superficie della lastrina di Pt sulla quale è stato applicato un potenziale di -1,0 V per 2000 s con un flusso di soluzione 0,03M di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ di 2 ml/min.

Anche in questo caso, le immagini SEM (Fig.3.15) mostrano che la deposizione dell'idrossido è avvenuta con successo. Il film elettrosintetizzato ha mediamente uno spessore maggiore rispetto a quello osservato nel campione precedente. Il ricoprimento di idrossido infatti, nelle zone in cui questo è maggiormente precipitato, presenta uno spessore di circa 2-3 μm . I risultati confermano, come osservato in precedenza, che il tempo di deposizione influisce positivamente sul ricoprimento del supporto.

Entrambi i campioni denotano però una scarsa adesione del film alla superficie e la presenza di alcune zone che sembrano non essere state ricoperte, come confermato dalle analisi EDS.

Questa disomogeneità nel ricoprimento potrebbe essere attribuibile alla grande quantità di bolle formate sulla superficie del Pt durante l'elettrosintesi. L'alta conducibilità elettrica del supporto infatti, oltre a favorire le reazioni di riduzione che generano gli OH^- nei pressi della superficie del catodo, porta anche ad una maggiore produzione di H_2 . Il fenomeno deriva, come descritto nella parte introduttiva, dalla riduzione delle molecole di H_2O e degli ioni H^+ presenti in soluzione e può contribuire al distacco dell'idrossido depositato sulla superficie dell'elettrodo di lavoro.

3.2.2. Elettrodeposizione su schiume metalliche

Dopo le prove effettuate sulle lastre di Pt, si è passati all'elettrodeposizione del film di $\text{Al}(\text{OH})_3$ sulle schiume FeCrAlY usando la cella in flusso. Come descritto in precedenza, il potenziale applicato durante la sintesi è strettamente legato al materiale elettrodico (che può essere più o meno conduttivo).

In lavori precedenti è stato determinato, tramite voltammetria ciclica, che la schiuma è caratterizzata da una sovratensione al trasferimento di carica maggiore rispetto al Pt e pari ad un valore di $-0,2\text{V}$ (Fig.3.16). In altre parole la reazione di riduzione degli NO_3^- decorrerà, sulla superficie dell'elettrodo costituito dalla lega FeCrAlY, ad un valore più catodico rispetto a quanto osservato per il Pt.

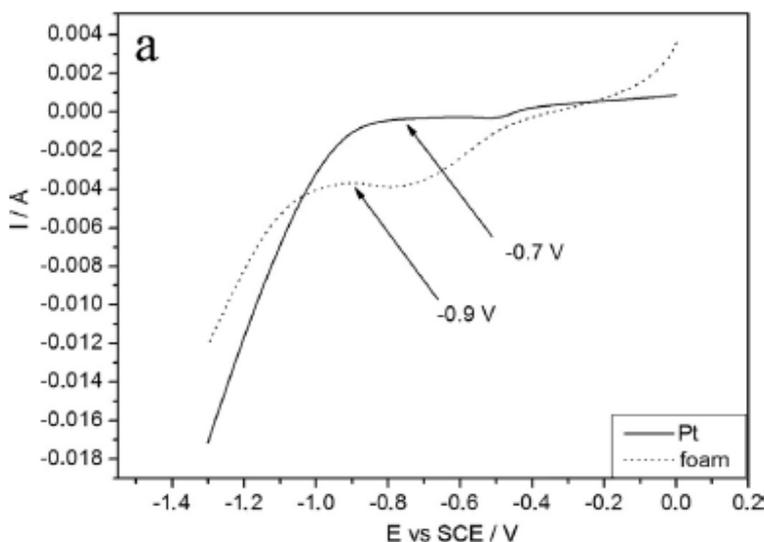


Fig. 3.16. Voltammogramma registrato usando come elettrodo di lavoro una lastrina di Pt (linea continua) e una schiuma di FeCrAlY (linea tratteggiata) utilizzando una soluzione $0,3\text{M}$ di KNO_3 e uno scan rate di $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Partendo da queste considerazioni e dai risultati ottenuti sulle le lastre di Pt, le elettrodeposizioni sulle schiume sono state condotte applicando un potenziale di sintesi pari a $-1,2\text{V}$, partendo da soluzioni con concentrazione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ $0,03\text{M}$ e mantenendo un flusso di soluzione elettrolitica di $2,0 \text{ ml}/\text{min}$.

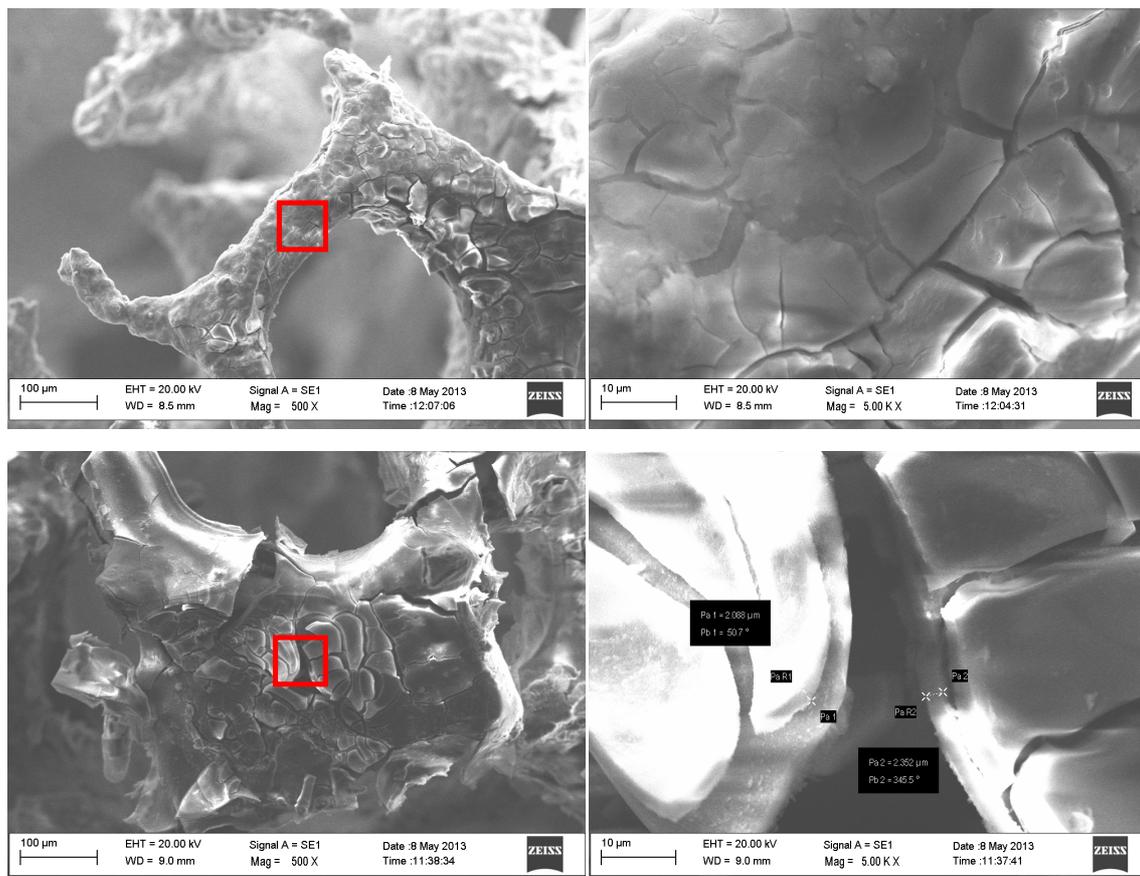


Fig. 3.17. Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a -1,2V per un tempo di 1000 s, partendo da una soluzione 0,03M di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e fatta fluire nella cella a 2ml/min. Un braccio della schiuma (in alto) e una zona piatta (in basso). I riquadri in rosso evidenziano le zone ingrandite (sulla destra)

Le immagini SEM della superficie della schiuma ottenuta applicando un potenziale di -1,2V per un tempo di sintesi di 1000 s, (Fig. 3.17) mostrano che la schiuma risulta, nel suo complesso, scarsamente ricoperta dal film di idrossido. Solamente in poche zone della superficie infatti è apprezzabile un aumento nello spessore e nel grado ricoprimento rispetto ai campioni sintetizzati nella cella a singolo comparto. In queste zone, è stata inoltre riscontrata, in alcuni casi, la formazione di un doppio strato di idrossido, con uno spessore complessivo che si aggira attorno ai 4-5 μm . I valori di composizione misurati dalle analisi EDS non mostrano un significativo discostamento nei rapporti atomici Al/Fe nelle zone poco ricoperte rispetto a quelli registrati sui campioni sintetizzati precedentemente, ma rilevano rapporti molto elevati nelle zone dove il film depositato è visivamente più spesso, con valori che arrivano fino a 4 μm .

Dopo calcinazione a 900°C per 12 h, la morfologia del solido sulla superficie è simile a quella ottenuta nelle deposizioni effettuate nella cella a singolo comparto. Si osserva ancora una volta la formazione del film composto di allumina su una vasta area della superficie metallica, probabilmente legato, come ipotizzato in precedenza, alla deposizione di film estremamente sottili durante la sintesi su gran parte della superficie della schiuma. In questo caso, si è inoltre riscontrato che la formazione degli aghi sembra avvenire anche sulla superficie dello strato depositato, nelle zone in cui questo è molto sottile (Fig. 3.18), zone evidenziate in giallo). Rimane comunque difficile determinare se quest'ultima morfologia non evidenziata precedentemente sia legata alla sola migrazione dell'allumina dalla lega verso la superficie della schiuma, o al fatto che lo strato depositato cambi la sua morfologia formando gli aghi osservati.

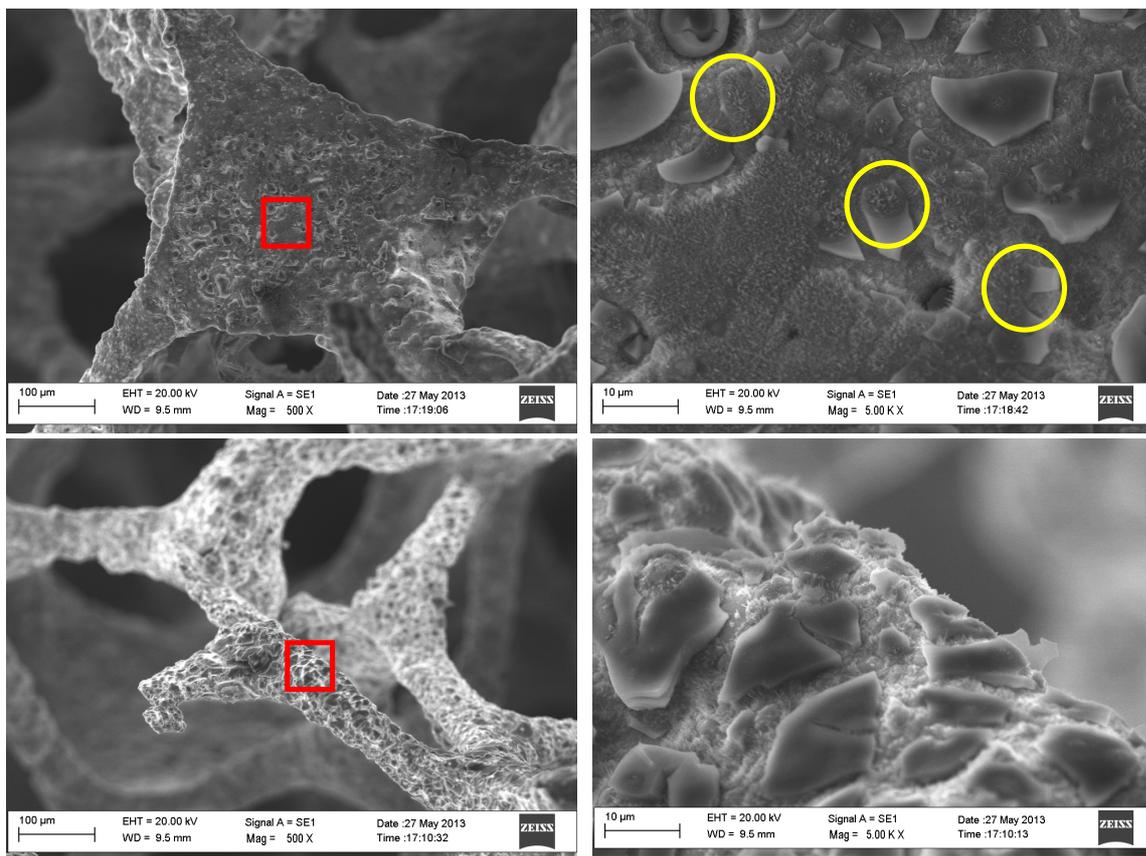


Fig. 3.18 Immagini SEM del campione sintetizzato a -1,2V con un tempo di sintesi di 1000s, $[Al(NO_3)_3]=0,03M$, flusso 2ml/min, e successivamente calcinato a 900°C per 12h. In rosso sono evidenziate le zone che sono state ingrandite (sulla destra).

Aumentando il tempo di deposizione fino a 2000s e lasciando inalterati gli altri parametri di sintesi, si osserva, come riscontrato in precedenza, un miglioramento nell'omogeneità del campione (Fig.3.19). Il tempo di sintesi sembra quindi avere influito positivamente sul ricoprimento della schiuma, che sembra presente su una maggior superficie del supporto rispetto al campione osservato in precedenza, ma sempre con spessori molto sottili. Come mostrato in Fig. (3.19, evidenziato in giallo) anche in questo caso è stata riscontrata la presenza, in preponderanza su zone piatte meno sensibili alla formazione di bolle, la deposizione di un doppio strato di idrossido di alluminio (con spessore complessivo $\sim 4\mu\text{m}$). Le analisi EDS confermano l'incremento nella quantità di alluminio nella superficie, sono stati misurati in questi punti dei valori molto elevati di Al, dando luogo anche a rapporti atomici Al/Fe superiori a 30.

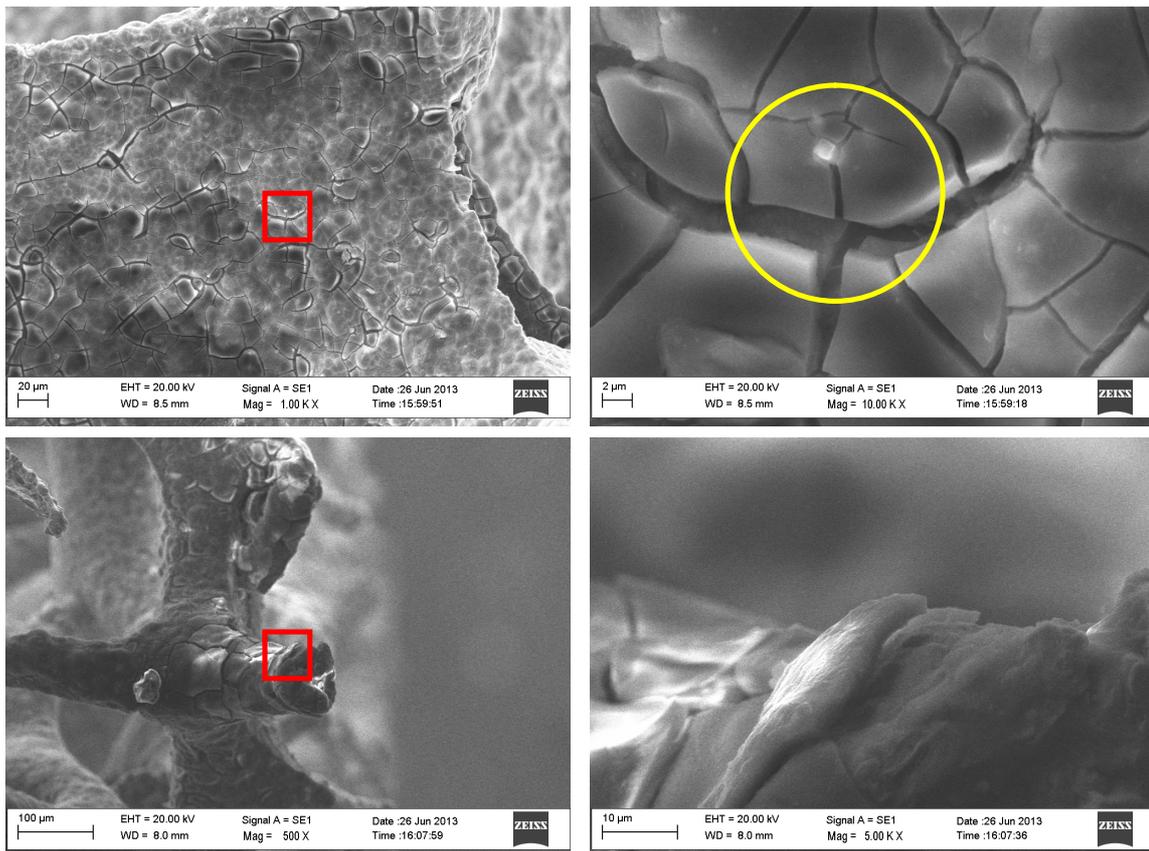


Fig. 3.19. Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a -1,2V per un tempo di 2000 s, partendo da una soluzione 0,03M di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Una zona a punta della schiuma (in basso) e una zona piatta (in alto). I riquadri in rosso evidenziano le zone ingrandite (sulla destra).

Le immagini SEM e l'analisi EDS del campione calcinato a 900°C (Fig. 3.20), confermano che il film è stato depositato con spessori maggiori. Anche in questo caso però, il trattamento termico sembra aver favorito la formazione di crepe e il distacco del film depositato che è risultato quindi, poco compatto e scarsamente adeso alla superficie della schiuma.

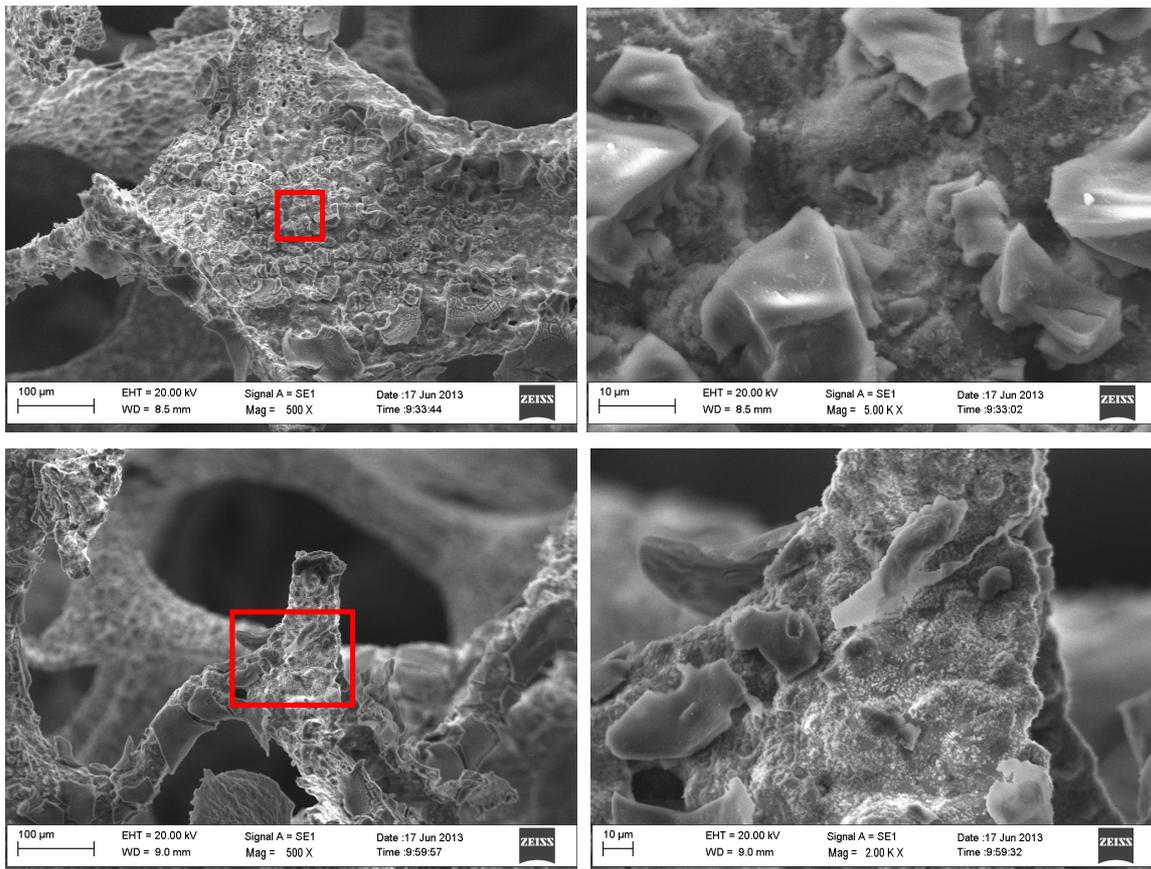


Fig. 3.20 Immagini SEM del campione sintetizzato a -1,2V con un tempo di sintesi di 2000s e $[Al(NO_3)_3]=0,03M$, e successivamente calcinato a 900°C per 12h. In rosso sono evidenziate le zone che sono state ingrandite (sulla destra).

Come fatto in precedenza con i campioni sintetizzati usando la cella a singolo comparto, sono state condotte delle prove variando la concentrazione di $Al(NO_3)_3$ in soluzione, e incrementando il flusso della soluzione elettrolitica all'interno della cella, cercando di massimizzare sia la quantità di ioni che un maggior rinnovo della soluzione elettrolitica nelle vicinanze della superficie dell'elettrodo di lavoro.

Conducendo una sintesi con una concentrazione di precursore pari a 0,03M, applicando un potenziale di -1,2 V per un tempo di 2000s e impostando un flusso di 4 ml/min, le immagini SEM (Fig 3.21) dimostrano che l'aumento del flusso all'interno della cella non ha influito positivamente sul processo di deposizione, che ha portato invece all'ottenimento di un peggior ricoprimento del supporto.

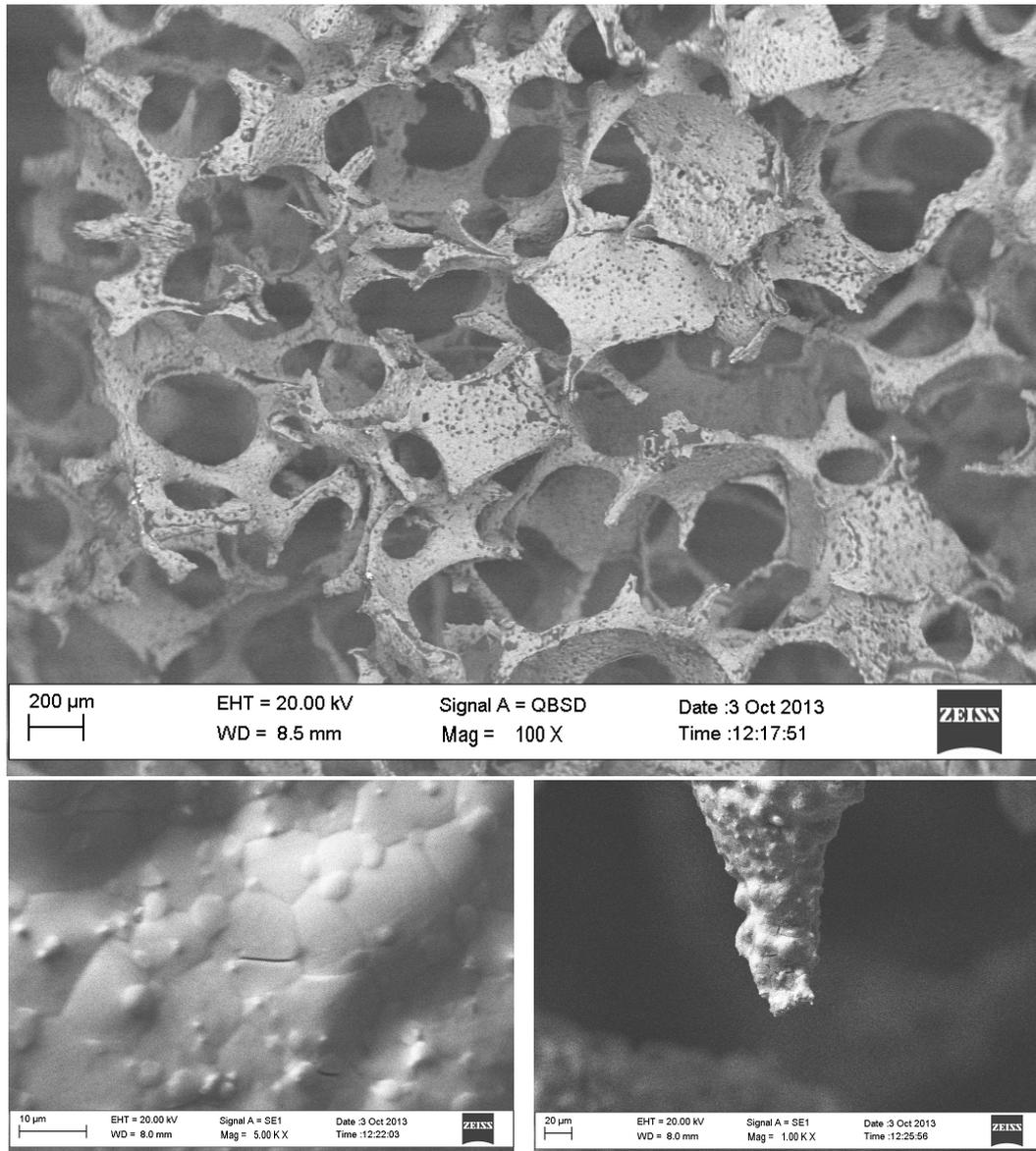


Fig. 3.21 Immagini SEM di ricoprimenti ottenuti a -1,2V per un tempo di 2000 s, partendo da una soluzione 0,03M di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ impostando un flusso di soluzione di 4 ml/min. In alto un immagine a bassi ingrandimenti della schiuma registrata in backscattering.

Il dato è confermato dai risultati delle analisi EDS, che rivelano lungo la superficie della schiuma dei rapporti atomici Al/Fe molto bassi, anche nelle zone che dalle immagini SEM mostrano un ricoprimento maggiore ($\geq 1\mu\text{m}$).

E' stata poi effettuata una sintesi lasciando inalterati i parametri imposti nella prova precedente, ma aumentando la concentrazione del precursore nella soluzione elettrolitica, fino ad un valore di 0,06M. Si è cercato in questo modo di aumentare ulteriormente, la quantità di specie riducibile e di cationi Al^{3+} disponibili sulla superficie della schiuma.

Come dimostrato però dalle analisi della superficie del supporto (Fig. 3.22), i risultati ottenuti non sono stati anche in questo caso quelli sperati. La schiuma, analogamente al campione precedente, è scarsamente ricoperta dal film di idrossido, che è precipitato solo su poche zone della superficie, mostrando uno spessore di circa $1\mu\text{m}$.

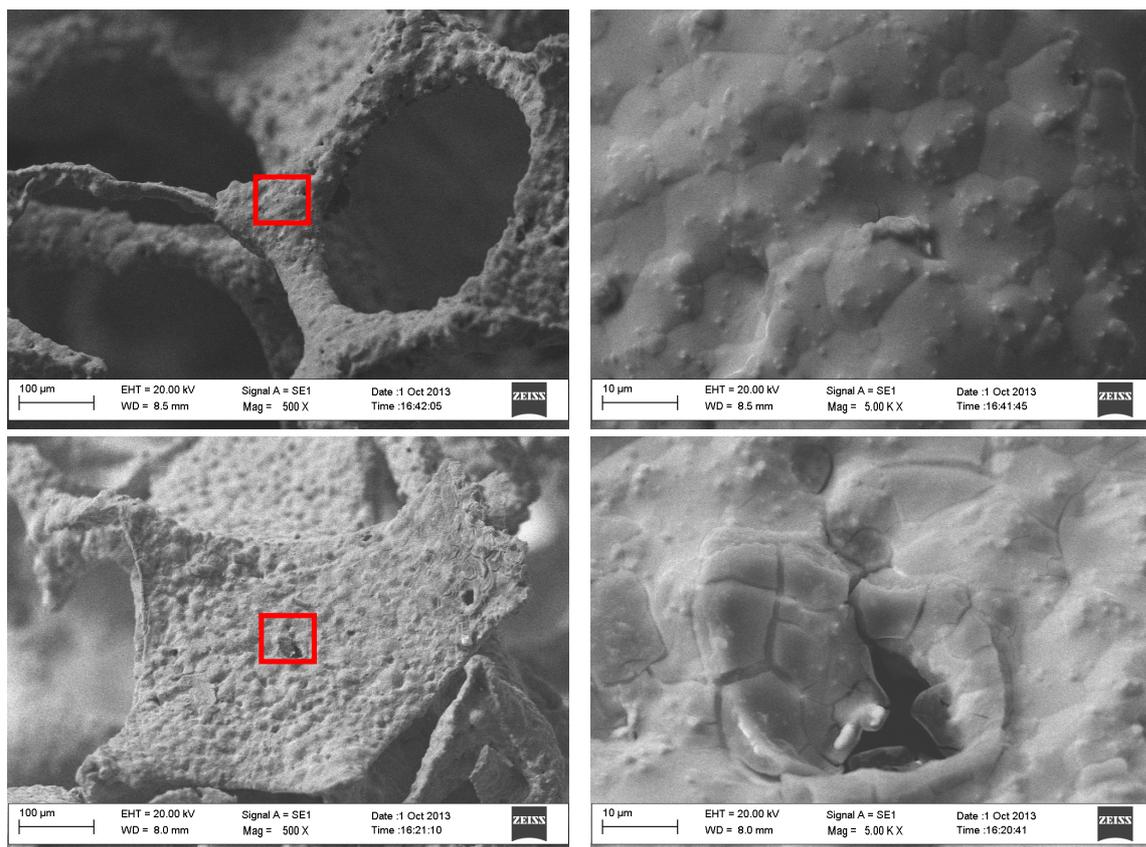


Fig. 3.22. Varie zone della schiuma sulla quale è stato applicato un potenziale di -1,2V per 2000s con $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]=0,06\text{M}$ e flusso imposto dalla pompa peristaltica di 4 ml/min. Le zone ingrandite sulla destra sono evidenziate in rosso.

E' chiaro quindi che né un incremento della concentrazione di specie riducibile e Al^{3+} , né un maggior flusso di soluzione all'interno della cella migliorino il ricoprimento e la deposizione dell'idrossido sulla schiuma. Gli scarsi risultati ottenuti dagli ultimi due campioni potrebbero essere attribuibili all'applicazione di un flusso della soluzione troppo elevato, che può portare all'allontanamento degli OH^- formati o al distacco dell'idrossido sintetizzato dalla superficie della schiuma una volta depositato.

I campioni caratterizzati hanno dimostrato che la formazione del film di idrossido di alluminio sulla superficie della schiuma è possibile, e che sono stati raggiunti dei miglioramenti utilizzando la cella in flusso anziché il sistema a singolo comparto. I migliori risultati ottenuti sono stati quelli relativi al campione sintetizzato applicando un potenziale di -1,2 V per un tempo di 2000s, utilizzando una concentrazione di precursore in soluzione di 0,03 M.

Anche se questa sintesi è stata caratterizzata da una maggiore quantità di ricoprimento rispetto a tutti gli altri campioni osservati finora, le varie deposizioni condotte mostrano, in generale, che il film di idrossido formato supera solo in poche zone uno spessore di 3-4 μm arrivando però a misurare nella maggior parte della superficie della schiuma, spessori molto sottili (1-2 μm), non raggiungendo i risultati sperati.

Una possibile interpretazione dei risultati ottenuti, è che la formazione del film di idrossido di alluminio (elettricamente isolante) sulla superficie del supporto, anche se con spessori molto sottili, sia sufficiente ad aumentare sensibilmente la resistività elettrica al passaggio della corrente, sfavorendo di conseguenza il processo di riduzione degli ioni nitrato. La resistività del sistema potrebbe relazionarsi alla viscosità del film di idrossido generato che può dipendere dal pH raggiunto sulla superficie dell'elettrodo di lavoro durante la precipitazione del film.

Misurando il pH della soluzione elettrolitica contenente $Al(NO_3)_3$ con concentrazione 0,03M, si riscontra un valore pari a ~3,2. Cercando allora di diminuire la viscosità del prodotto formato durante l'elettrosintesi si è deciso di condurre una sintesi aggiustando il pH iniziale della soluzione elettrolitica ad un valore di 3,8. E' stato scelto questo preciso valore considerando che un pH maggiore innescherebbe la precipitazione dell'idrossido di

alluminio in soluzione (pH~4), rendendo l'elettrosintesi inapplicabile. L'accorgimento dovrebbe favorire la formazione sulla superficie della schiuma di un film di idrossido meno viscoso e che possa quindi produrre una minor resistività elettrica all'elettrodo di lavoro durante le sintesi, migliorando la deposizione sul supporto.

Perciò le ultime sintesi sono state condotte aggiustando il pH della soluzione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,03M ad un valore di 3,8, a -1,2V e un tempo di 3000 s (il cui aumento è stato confermato influire positivamente sulla deposizione).

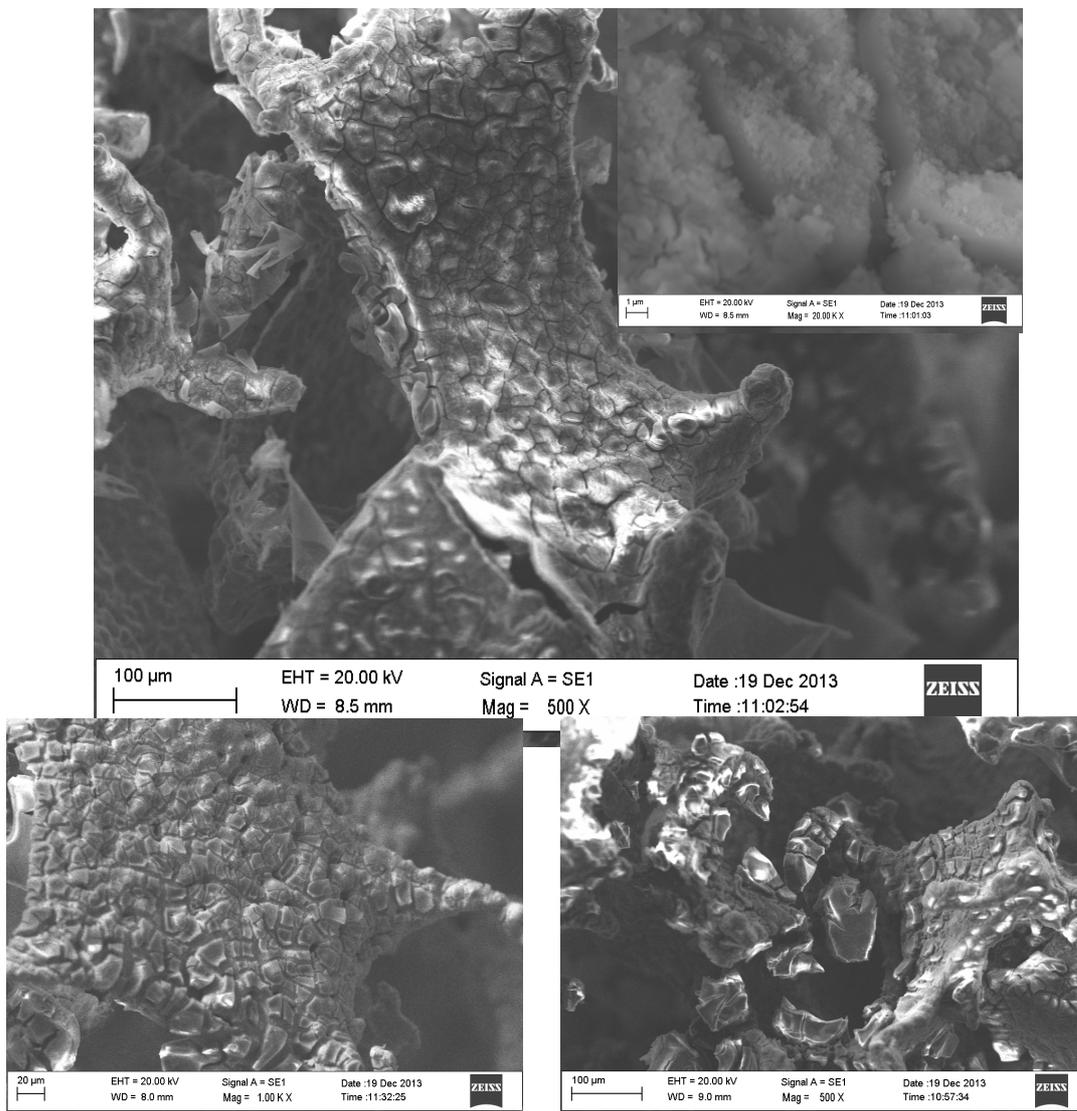


Fig. 3.23 Immagini del ricoprimento ottenuto aggiustando il pH della soluzione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,03M a 3,8. Il potenziale applicato è stato di -1,2V per un tempo di sintesi di 3000s.

Le immagini SEM (Fig 3.23). mostrano che le proprietà del ricoprimento sono migliorate. Come mostrato in Fig. 3.23 infatti, sulla superficie della schiuma è avvenuta la formazione di un film di idrossido caratterizzato mediamente da spessori maggiori ($\sim 4\mu\text{m}$) rispetto a quelli ottenuti dalle sintesi precedenti, arrivando, in alcune zone più esposte all'ambiente di reazione, ad un valore di circa $15\mu\text{m}$. Il rapporto atomico Al/Fe, registrato in queste zone dalle analisi EDS arriva fino a valori di circa 80.

La formazione del film ha interessato una superficie maggiore della schiuma rispetto ai campioni precedenti, diminuendo inoltre la differenza di ricoprimento rilevata tra zone piatte e zone più reattive che è stata riscontrata nella maggioranza dei casi analizzati in precedenza. Un'altra caratteristica riscontrata dalle immagini del SEM è che l'idrossido depositato sembrerebbe mostrare una porosità maggiore sulla sua superficie come mai era stato notato in precedenza (Fig. 3.23, in alto a destra).

Sulla superficie del campione è stata comunque riscontrata la presenza di film sottili di idrossido, ma i generali miglioramenti ottenuti sembrerebbero poter confermare che il maggiore pH iniziale della soluzione abbia influito positivamente sul processo di elettrosintesi, portando probabilmente alla formazione di uno strato di $\text{Al}(\text{OH})_3$ meno viscoso e di conseguenza meno isolante.

Dalle immagini SEM del campione calcinato a 900°C per 12 h (Fig. 3.24), si osserva ancora la formazione del film composto da aghi di allumina che sembra ricoprire, in questo caso, la totalità della superficie della schiuma e contenere una quantità di allumina maggiore rispetto ai campioni analizzati precedentemente. Il dato è stato confermato dalle analisi EDS che hanno mostrato, in queste zone, rapporti atomici Al/Fe maggiori se confrontati con quelli ottenuti sui vari supporti calcinati in precedenza, rilevando dei valori tendenzialmente di 3-4 e arrivando fino a rapporti di 30 nelle zone che mostrano uno spessore dello strato depositato attorno ai $2\mu\text{m}$. Anche in questo caso è stato però riscontrato che lo stadio di calcinazione ha portato ad una diminuzione nell'adesione tra film depositato (soprattutto dove più spesso) e la superficie del supporto, portando inoltre ad una diminuzione nello spessore.

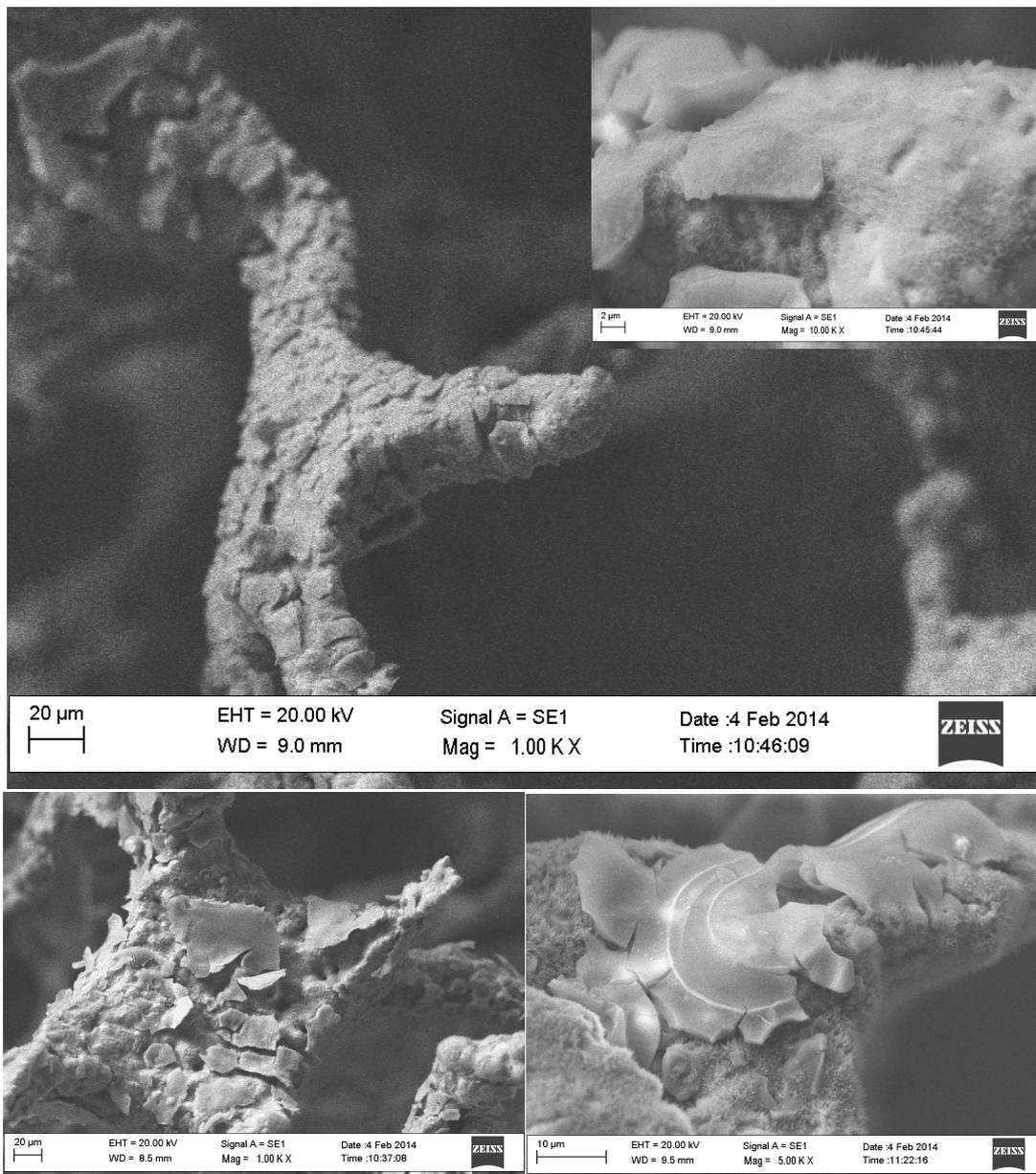


Fig. 3.24 Immagini SEM del campione calcinato a 900°C per 12 h dopo elettrodeposizione e un aggiustamento del pH della soluzione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,03M a 3,8. Il potenziale applicato è stato di -1,2V per un tempo di sintesi di 3000s

3.3 Washcoating su schiume metalliche

Per avere un confronto con i risultati ottenuti depositando il substrato catalitico tramite elettrosintesi, sono state condotte delle deposizioni di allumina sotto forma di Disperal sulle schiume metalliche utilizzando il metodo più usato per ricoprire supporti strutturati: il washcoating. Come spiegato nella parte introduttiva, uno dei parametri fondamentali per ottenere un adeguato ricoprimento del supporto è ottenere un'adeguata viscosità della dispersione colloidale. Questa è funzione della quantità di solido disperso nella sospensione colloidale (nella quale viene immersa la schiuma, *dip-coating*), sia della quantità di stabilizzante presente in soluzione. Per valutare le migliori condizioni di deposizione sono state quindi preparate delle dispersioni acquose con percentuali in peso di Disperal crescente (e quindi a viscosità crescente), del 7-10-15%^{w/w} usando come stabilizzante acido nitrico concentrato. I migliori risultati ottenuti dalle prove preliminari, in termini di ricoprimento del campione, sono stati quelli relativi all'utilizzo di una dispersione con una percentuale di solido del 10%^{w/w}, che è quindi stata scelta per condurre le successive deposizioni.

Conducendo il washcoating sulla *bare foam*, le immagini SEM (Fig.3.25) mostrano che, anche se il peso del supporto aumenta, grazie alla formazione del film di allumina sulla sua superficie, di una percentuale pari al ~20%, il ricoprimento del campione non avviene in modo omogeneo. In particolare si è riscontrato che il film di allumina si deposita in maggior misura sulle zone piatte e nelle concavità presenti lungo la superficie del supporto, rivestendo invece le altre zone che fanno parte del network della schiuma (punta, braccia) con un film molto sottile. Le analisi EDS confermano quanto osservato misurando degli elevati rapporti atomici Al/Fe (anche superiori a 100) nelle zone in cui si riscontra una maggior quantità di prodotto depositato, e dei rapporti molto bassi (~1) nelle zone in cui il film misura ~1µm di spessore. Le immagini mostrano inoltre che una grande quantità di allumina, rimane intrappolata all'interno dei pori che compongono la schiuma, occludendoli.

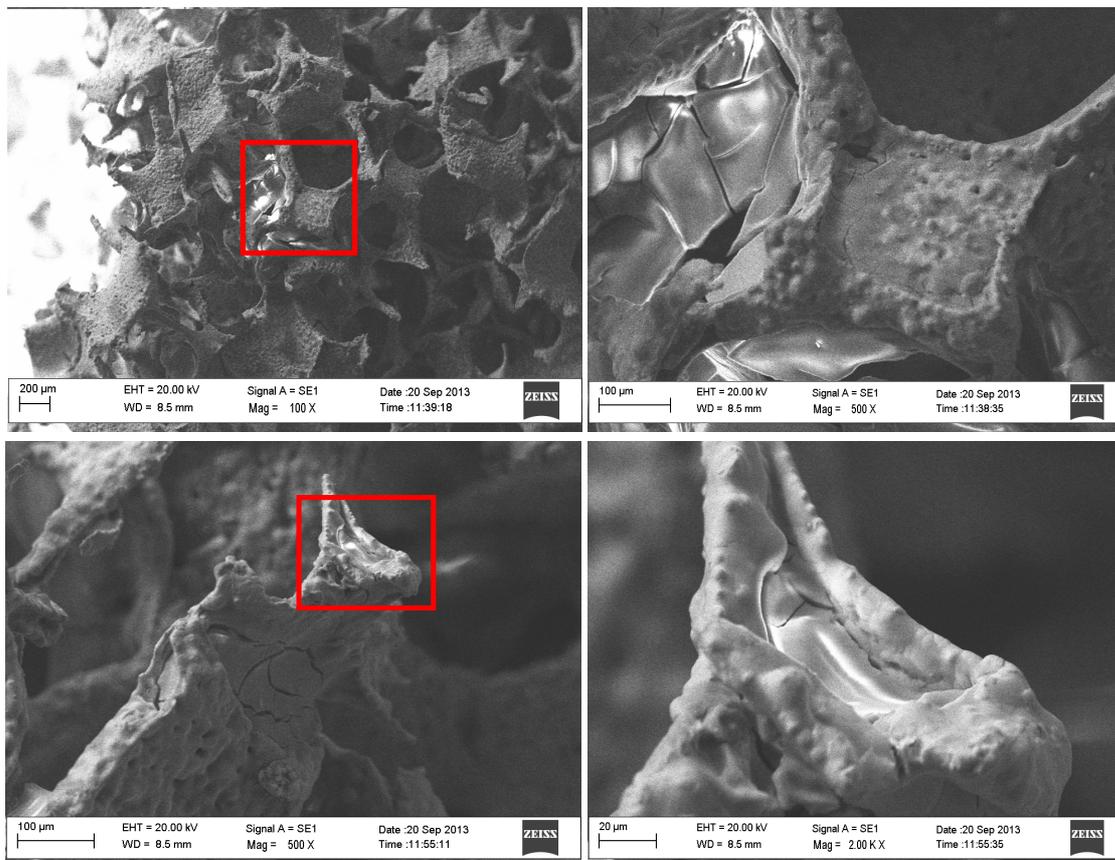


Fig. 3.25. Immagini SEM della superficie della bare foam dopo il washcoating con una sospensione acquosa di Disperal 10%^{w/w}, le zone ingrandite (sulla destra) sono evidenziate in rosso.

Una volta calcinato a 500°C per 3h, la schiuma ricoperta perde circa il 5% del proprio peso, e il fenomeno è attribuibile alla perdita di acqua dal film depositato, che avviene durante il processo. I valori Al/Fe misurati dalle analisi EDS non si differenziano significativamente da quelli osservati sul campione non calcinato e le immagini SEM (Fig.3.26), mostrano che il trattamento termico determina l'aumento delle crepe sul ricoprimento, ma non diminuisce l'occlusione dei pori della schiuma.

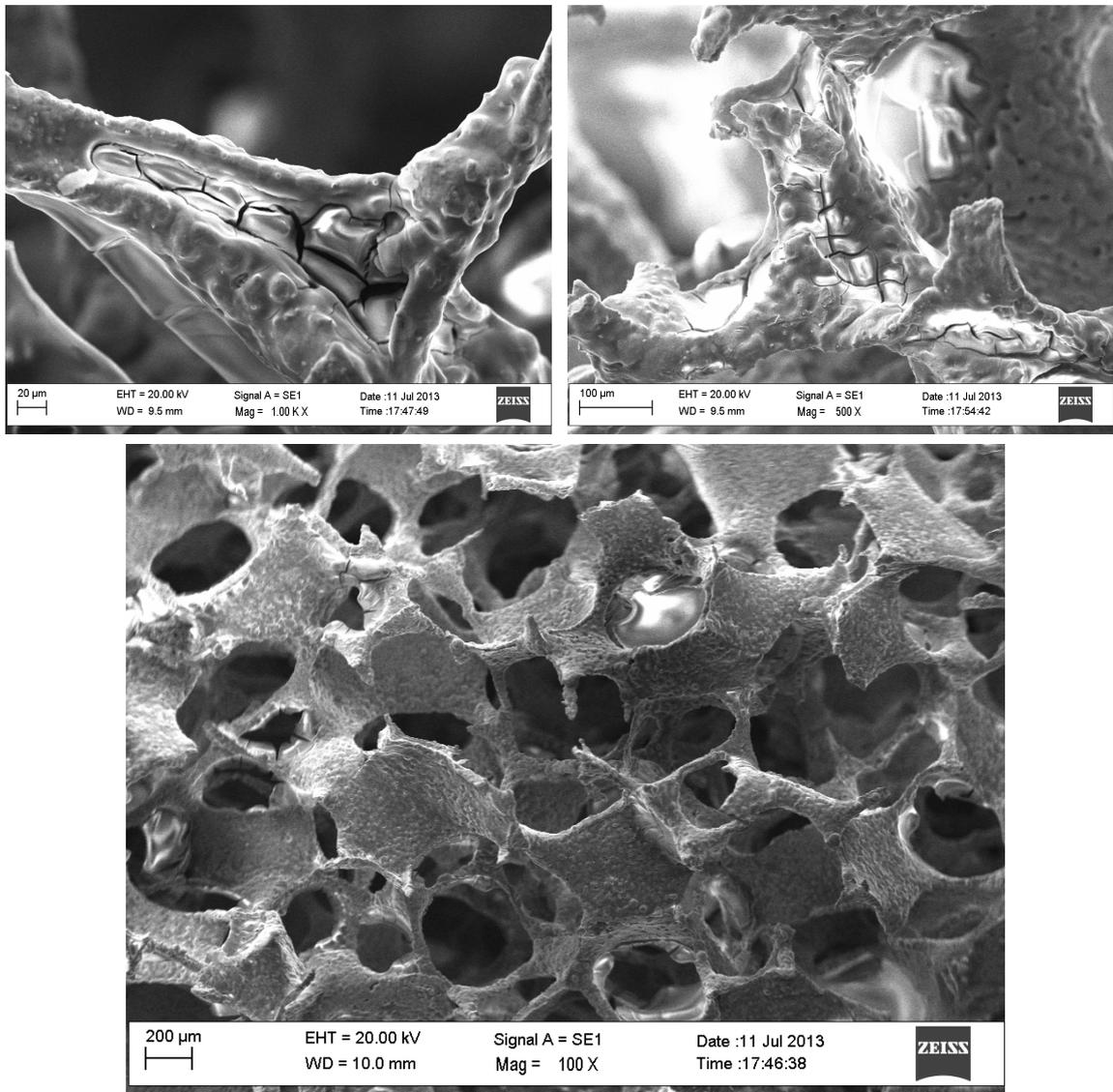


Fig. 3.26. Immagini SEM della superficie della schiuma calcinata a 500°C, dopo il washcoating con una sospensione acquosa di Disperal 10%^{w/w}.

Cercando di migliorare la distribuzione e la qualità del film di allumina sulla superficie del supporto, è stata condotta una deposizione sequenziale su una schiuma calcinata a 500°C e sulla quale era già stato depositato il film di allumina. Le immagini SEM (Fig.3.27), mostrano che non si ottiene un'apprezzabile miglioramento nel ricoprimento del campione. Anche in questo caso infatti, il film di allumina sembra essersi depositato maggiormente nelle depressioni della superficie della schiuma e sulle zone piatte, rivestendo di un film molto sottile le superficie più esposte, come braccia e punte.

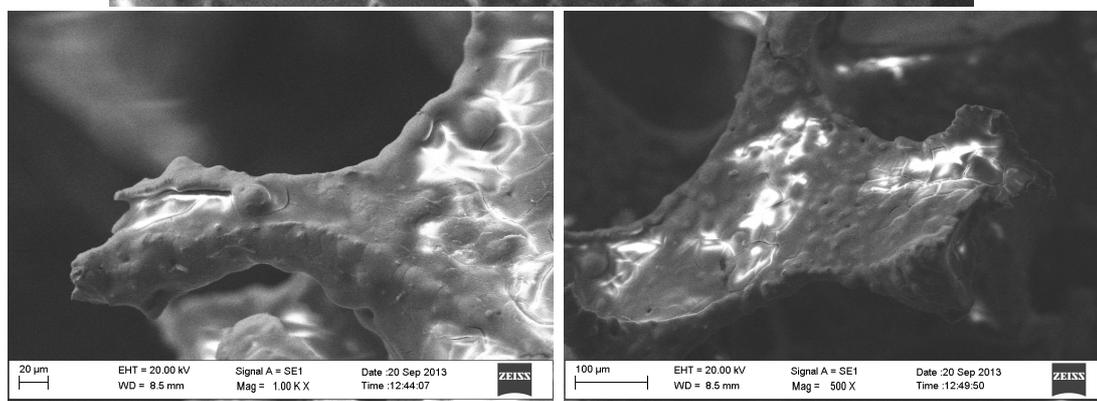
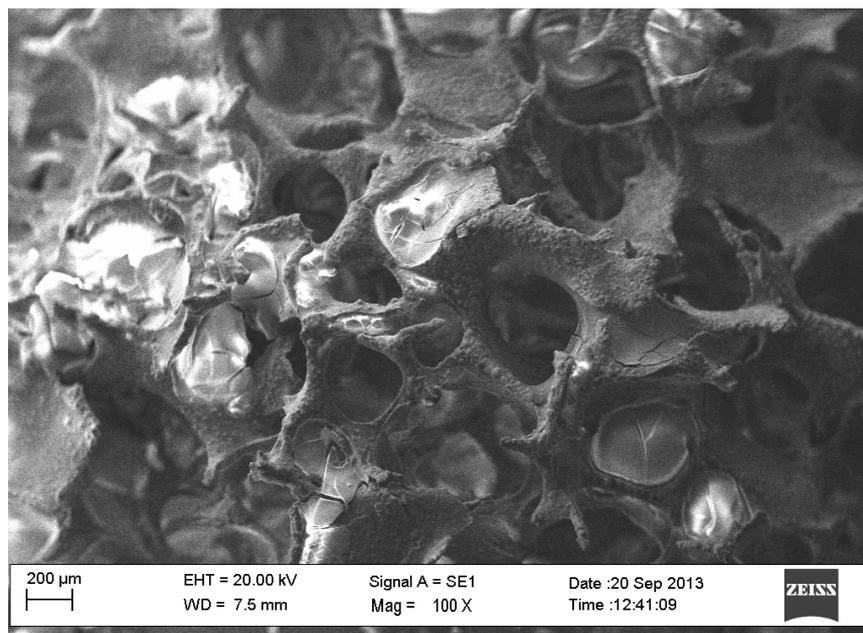


Fig. 3.27 Immagini SEM della superficie della schiuma sulla quale è stata condotta una seconda deposizione.

Il dato è confermato dalle rapporti atomici Al/Fe che non si discostano molto da quelli ottenuti sulla superficie della schiuma sulla quale è stata condotta un'unica deposizione, con valori elevati (>30) per le zone più ricoperte e rapporti significativamente più bassi per le zone ricoperte da un film sottile. Anche se il guadagno in peso della schiuma, dovuto alla seconda deposizione, si attesta attorno ad un valore del 16%, la maggior parte del prodotto depositato sembra essere presente nelle porosità che compongono la schiuma, che risulta quindi maggiormente occlusa rispetto ai campioni precedentemente analizzati.

Una caratteristica che incide sulla qualità del ricoprimento ottenuto tramite washcoating è la rugosità superficiale del supporto. Come esposto nella parte introduttiva, un metodo per

aumentare l'adesione del ricoprimento, sfruttando questo principio, è quello di calcinare la lega FeCrAlY ad alte temperature.

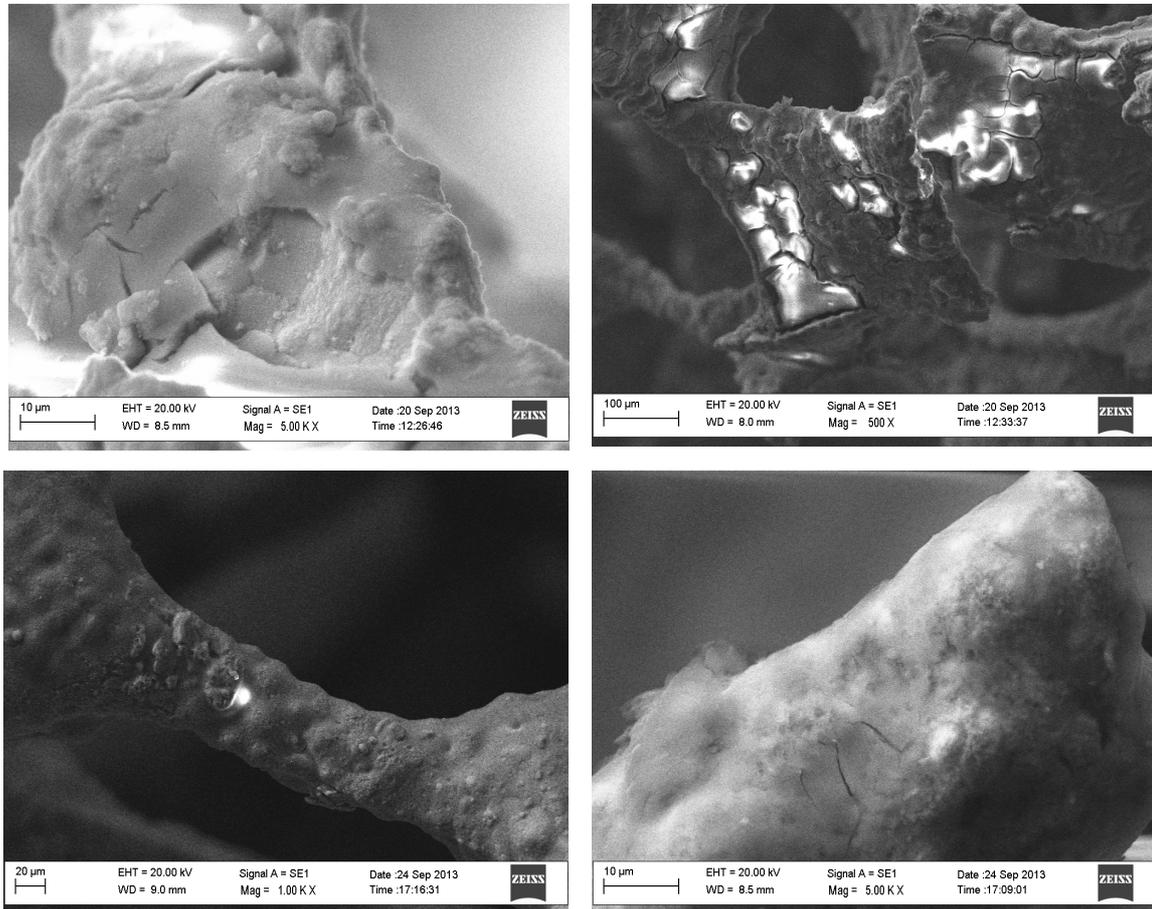


Fig. 3.28. Immagini SEM di diverse zone della superficie della schiuma che prima di subire il washcoating è stata calcinata a 900°C, in basso è apprezzabile il ricoprimento osservato in una punta (a destra) e in un braccio (a sinistra).

E' stata quindi condotta una deposizione su una schiuma calcinata a 900°C. Le immagini SEM (Fig.3.28) mostrano che il ricoprimento della schiuma è avvenuto con una distribuzione omogenea sulla sua superficie. Il film è principalmente presente nelle zone piatte, ma ricopre in maggior misura, rispetto agli altri campioni analizzati, anche superfici più esposte come le zone a punta. Il guadagno in peso del campione dopo la deposizione (~21% del suo peso iniziale), non si discosta significativamente da quello ottenuto sulla schiuma non calcinata, ma la formazione degli aghi di allumina sulla superficie della

schiuma ha favorito l'ancoraggio del film lungo una maggiore superficie del supporto. Il dato è confermato dalle analisi EDS, che misurano valori di rapporto atomico Al/Fe più elevati (in alcune zone fino a valori >20) se condotte su zone della schiuma che nei campioni precedenti non mostravano un notevole rivestimento di allumina. Anche pre-trattando il supporto, non si riscontra però una diminuzione nel grado di occlusione dei pori.

Dai risultati ottenuti, si osserva bene come il ricoprimento del supporto tramite washcoating, possa portare alla deposizione di grandi quantità di prodotto sulla superficie della schiuma. Come riscontrato per l'elettrosintesi, il ricoprimento del supporto catalitico sembra avvenire in maggior misura su certe zone della superficie rispetto ad altre. Se nelle sintesi elettrochimiche, è stata mediamente riscontrata una maggiore formazione del film nelle zone più esposte all'ambiente di reazione, come le punte, dovuta alla formazione di gradienti di potenziale lungo le diverse zone della schiuma, nel caso delle deposizioni per washcoating il comportamento sembra essere opposto. Si è infatti osservato un maggior ricoprimento nelle zone piatte del supporto e in quelle che presentano delle concavità sulla loro superficie. La differenza nell'accumulo nelle diverse zone, è attribuibile alla maggior quantità di acqua inglobata nel film depositato tramite washcoating, che rende la distribuzione del prodotto molto più sensibile alla fase di asciugatura rispetto al ricoprimento ottenuto per elettrosintesi. Inoltre, il washcoating, a differenza delle sintesi condotte per via elettrochimica, può portare, come è stato osservato, all'occlusione dei pori della schiuma, necessitando quindi di un più accurato controllo delle fasi del processo successive alla deposizione.

3.4 Elettrosintesi di nanoparticelle di Pt

Come spiegato nella parte sperimentale, durante il lavoro di tesi si è cercato di depositare la fase attiva sotto forma di nanoparticelle (NPs) di Pt direttamente sulle schiume ricoperte dal supporto di allumina. La formazione delle NPs, così come la deposizioni, sono state condotte tramite elettrosintesi (one step-electrosynthesis), riducendo il Pt^{4+} presente nella soluzione elettrolitica sulla superficie del supporto conduttivo.

Come illustrato nella parte introduttiva, il processo di formazione delle nanoparticelle è caratterizzato da tre distinte fasi: nucleazione, accrescimento e aggregazione. Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato di massimizzare la fase di nucleazione, cioè quella che permetterebbe di ottenere un ricoprimento composto da nanoparticelle di Pt di piccole dimensioni e distribuite in modo omogeneo sulla schiuma. Per fare ciò, la sintesi elettrochimica è stata condotta per brevi tempi utilizzando una soluzione elettrolitica contenente basse concentrazioni di precursore H_2PtCl_6 . Anche il potenziale applicato deve essere naturalmente modulato al fine di massimizzare la fase di nucleazione.

Per valutare il potenziale al quale decorre la riduzione del Pt^{4+} in soluzione, è stata condotta un'analisi del sistema usato nelle deposizioni, tramite scansione lineare del potenziale nell'intervallo catodico ($0\text{V} < E < 0,6\text{V}$).

Per stimare il potenziale al quale inizia il processo riduttivo (cambio di pendenza della funzione) è stato studiato l'andamento delle derivate prime della curva che descrive la variazione della corrente generata al catodo in funzione del potenziale applicato. Il giusto valore è risultato di difficile determinazione (la curva decresce inizialmente molto gradualmente) ed è stato stimato un valore al quale condurre le sintesi potenziostatiche compreso tra $-0,1\text{V}$ e $-0,25\text{V}$. A questi potenziali, dovrebbe essere infatti possibile sfavorire le fasi indesiderate di accrescimento e aggregazione delle particelle, che diventano invece le predominanti a potenziali applicati più catodici, quando il processo di riduzione avviene in modo più consistente. Essendo infatti il platino un metallo nobile, il precursore tenderà a ridursi facilmente alla sua forma elementare e basterà quindi l'applicazione di un potenziale catodico molto basso per fare avvenire la nucleazione sul supporto.

Partendo da queste considerazioni e cercando di trovare le migliori condizioni operative, le sintesi sono state inizialmente condotte su schiume di FeCrAlY non ricoperte dal film di allumina (bare foams). Le bare foams mostrano infatti una maggiore conduttività elettrica rispetto a quelle ricoperte dallo strato di Al_2O_3 (che è un composto elettricamente isolante), rendendo il processo di elettrosintesi più semplice nella parte iniziale dello studio.

Per tutte le prove è stato scelto un tempo di deposizione di 5s, e l'elettrosintesi potenziostatica è stata condotta in soluzione di H_2SO_4 0,1M variando la concentrazione del precursore del platino metallico (0,1mM o 0,2mM), e il potenziale applicato (nell'intervallo -0,1V, -0,25V). Inoltre, si è scelto di lavorare senza l'ulteriore aggiunta di agenti stabilizzanti in soluzione, in quanto la loro presenza sulla superficie del catalizzatore, una volta messo in uso, può sia contaminare l'ambiente di reazione che diminuire la superficie esposta di fase attiva, diminuendone le prestazioni catalitiche.

Per condurre le analisi al SEM e osservare la formazione delle nanoparticelle sulla superficie del supporto, è stato necessario l'utilizzo del *backscatter detector*. Questo permette di visualizzare le piccole particelle di Pt che, essendo composte da un elemento con un numero atomico superiore rispetto a quelli presenti sulla superficie della schiuma, risulteranno più luminose rispetto al resto all'ambiente osservabile.

3.4.1 Elettrosintesi su bare foams

Le immagini SEM della schiuma sottoposta ad un potenziale applicato di $-0,2V$, con concentrazione di precursore $0,2mM$ (Fig. 3.29), mostrano che la formazione delle nanoparticelle sulla superficie del supporto è avvenuta solo in poche zone della schiuma. Il diametro di tali particelle varia da circa 160 nm , arrivando fino ad un diametro di 350 nm per gli agglomerati più grandi.

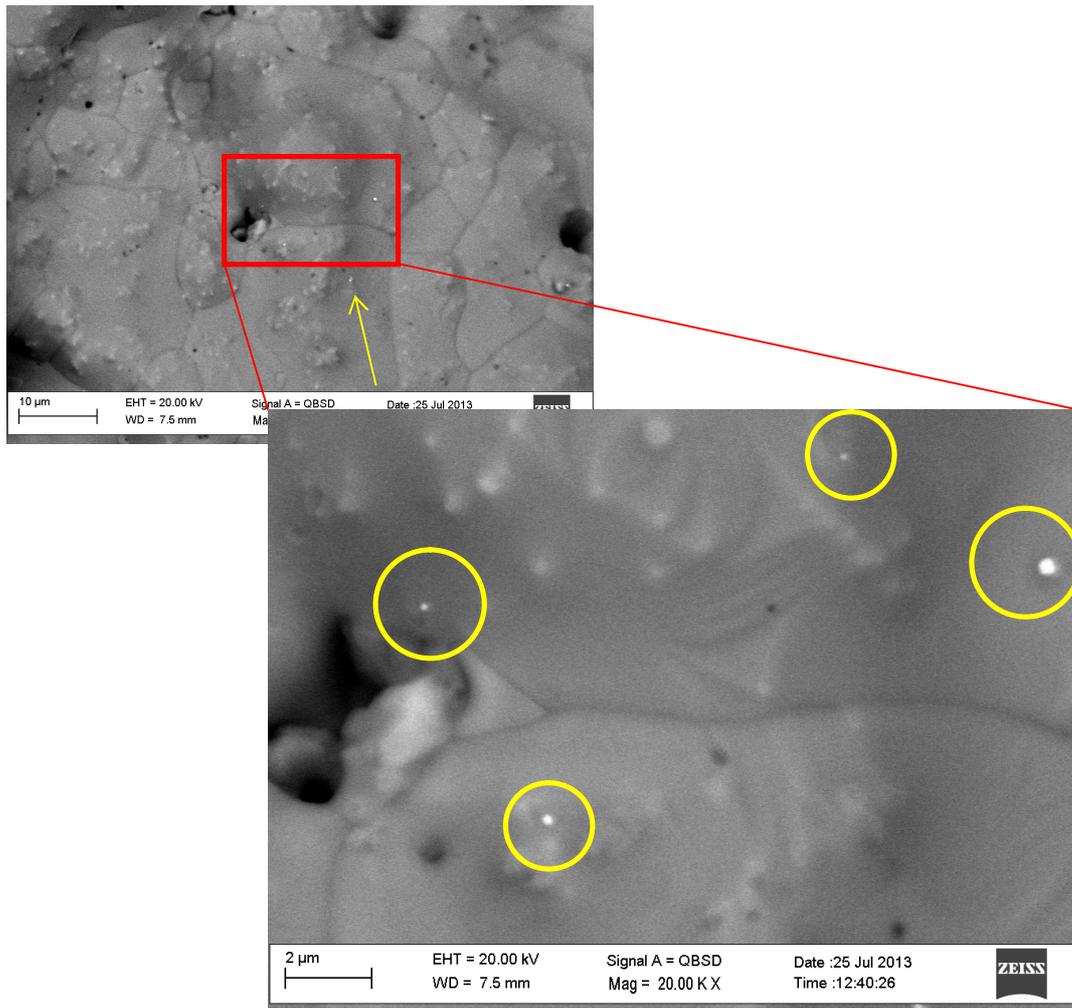


Fig.3.29. Immagini SEM del campione sintetizzato applicando un potenziale di $-0,2V$ per 5s, con una concentrazione di precursore in soluzione di $0.2mM$.

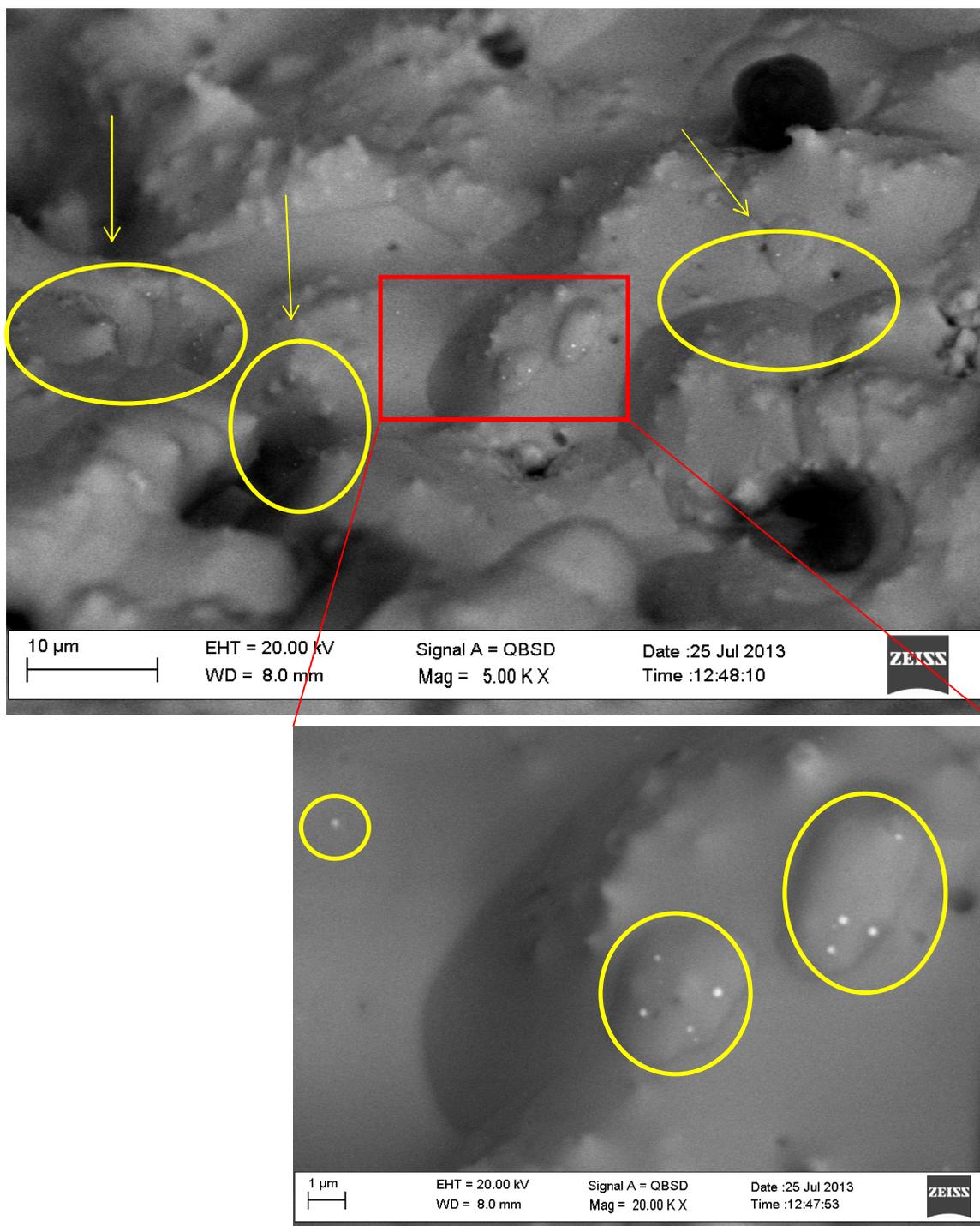


Fig.3.30. Immagini SEM del campione sintetizzato applicando un potenziale di $-0,25\text{V}$ per 5s, con una concentrazione di precursore in soluzione di $0,2\text{mM}$.

Aumentando il potenziale di sintesi a $-0,25\text{V}$ e mantenendo gli altri parametri di sintesi costanti, cioè tempo di sintesi di 5s e soluzione di H_2PtCl_6 $0,2\text{mM}$, le immagini SEM (Fig

3.30) mostrano un maggior grado di ricoprimento del supporto. Le dimensioni delle particelle sono in generale minori rispetto a quelle ottenute dal campione precedente. Si è riscontrata infatti una maggiore formazione di nanoparticelle con un diametro inferiore ai 100 nm, arrivando in casi isolati ad un grandezza di 49 nm. Tuttavia sono ancora presenti degli agglomerati con un diametro di circa 350-400 nm, e quindi, i risultati ottenuti non sono comunque soddisfacenti in termini di omogeneità del campione e quantità di nanoparticelle sintetizzate sulla sua superficie, che mostrano ancora in media dei diametri maggiori rispetto a quelli desiderati.

Allo scopo di diminuire la formazione degli aggregati e di particelle di grandi dimensioni si è deciso di condurre la sintesi ad un potenziale meno catodico, cioè -0,1V.

Le immagini SEM relative a un tempo di sintesi di 5s e concentrazione di precursore in soluzione di 0,2 mM (Fig. 3.31), mostrano notevoli miglioramenti sia nella distribuzione che nella quantità di nanoparticelle depositate sulla superficie della schiuma.

Il grado di ricoprimento del supporto è maggiore rispetto alle deposizioni condotte a potenziali più catodici ed è stata riscontrata una maggiore quantità di particelle di grandezza paragonabile a quelle ottenute, nelle migliori condizioni in precedenza (diametri attorno ai ~40-60 nm). Tuttavia non è stato possibile sopprimere la formazione di qualche aggregato di platino di grandi dimensioni (200-400 nm). I risultati confermano l'ipotesi che, in queste condizioni di sintesi, la fase di aggregazione abbia fornito un minore contributo nel processo di formazione delle nanoparticelle.

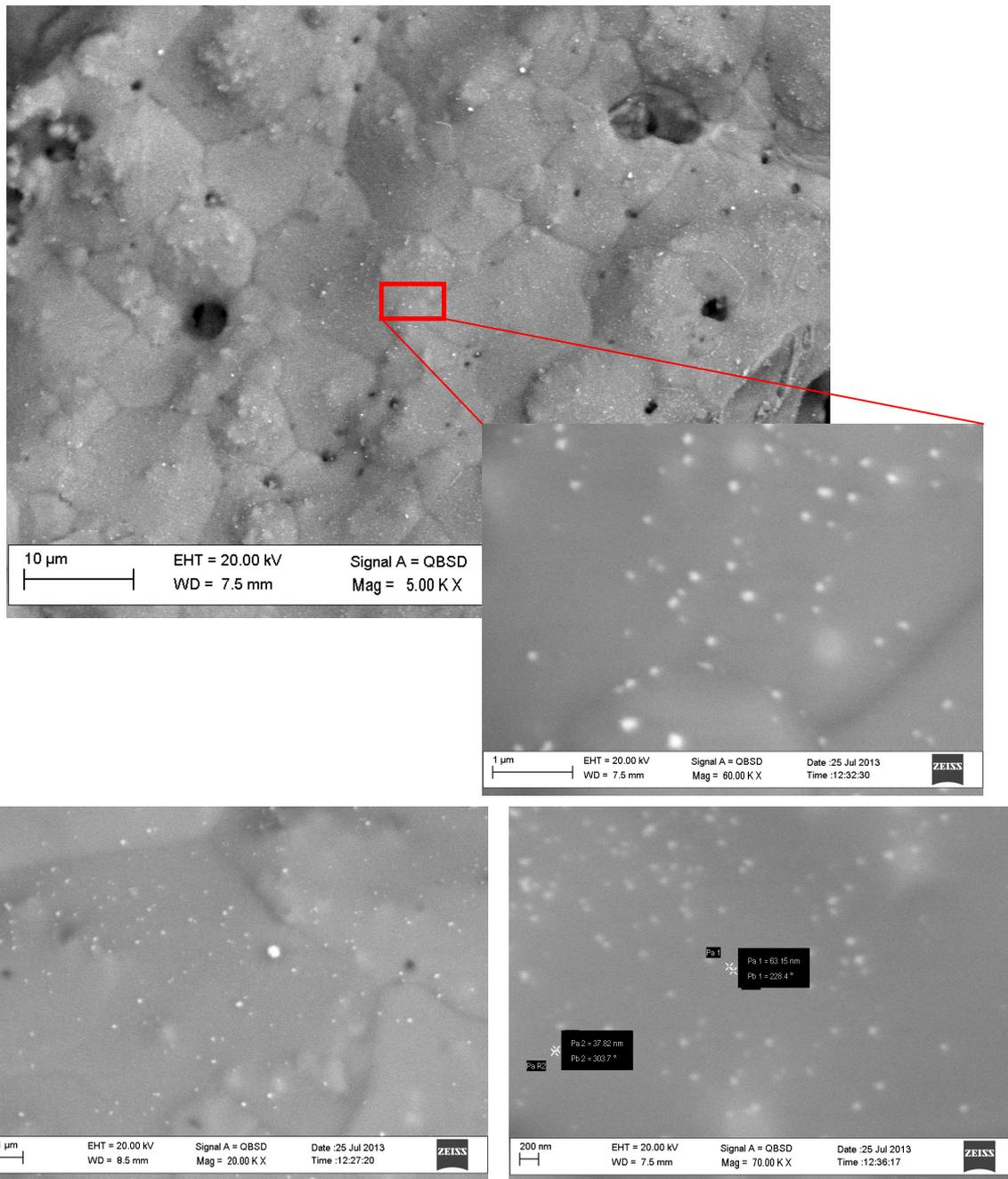


Fig.3.31 Immagini SEM di diverse zone superficiali del campione sintetizzato applicando un potenziale di -0,1V per 5s, con una concentrazione di precursore in soluzione di 0.2mM.

Cercando poi di diminuire ulteriormente la grandezza delle nanoparticelle sulla superficie del supporto sono state condotte delle prove utilizzando le stesse condizioni di sintesi usate in precedenza, ma dimezzando la concentrazione del precursore nella soluzione elettrolitica, portandola a 0,1mM.

I risultati ottenuti non sono stati soddisfacenti e, in generale, è stato riscontrato che la diminuzione della concentrazione di precursore in soluzione non porta a significativi miglioramenti sia nella distribuzione che nella quantità di nanoparticelle depositate. In particolare, prendendo ad esempio in considerazione le immagini SEM relative al campione sintetizzato applicando un potenziale di -0,2V per un tempo di 5 s (Fig. 3.32 e 3.33), si riscontra, che le nanoparticelle risultano meno distribuite sulla superficie della schiuma e più aggregate, anche se confrontate a quelle osservate sulla superficie del campione preparato in precedenza applicando un potenziale più catodico (-0,25V) e partendo da una soluzione con una concentrazione di precursore doppia (Fig.3.32).

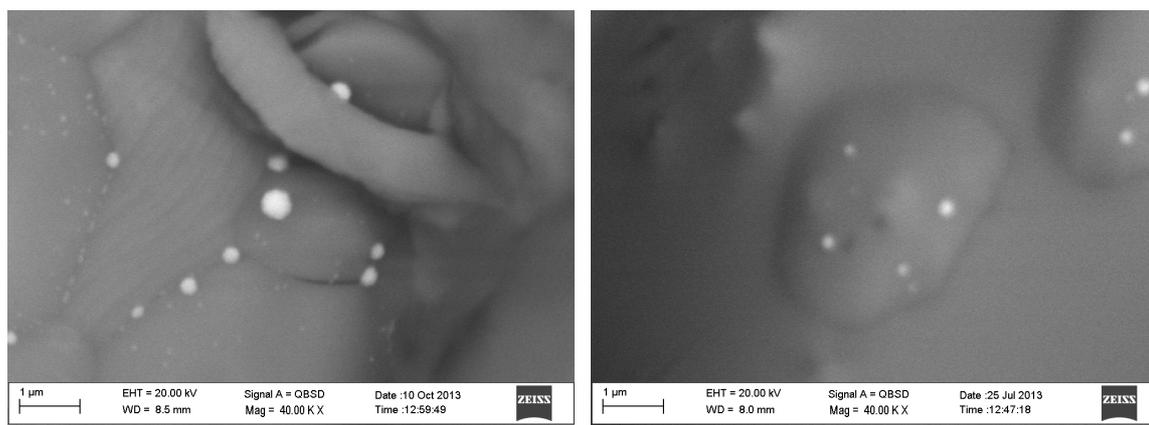


Fig. 3.32. Immagini SEM, a stessi ingrandimenti, della superficie dei campioni sintetizzati con differente concentrazione di precursore: -0,2V, 5s, [Pt⁴⁺] 0,1mM (sulla sinistra); -0,25V, 5s, [Pt⁴⁺] 0,2mM (sulla destra).

Il risultato potrebbe essere attribuibile ad una disomogenea diffusione del precursore sulla superficie della schiuma, dovuta alla sua concentrazione in soluzione troppo bassa, che ne provoca la riduzione non omogenea sulla superficie del supporto.

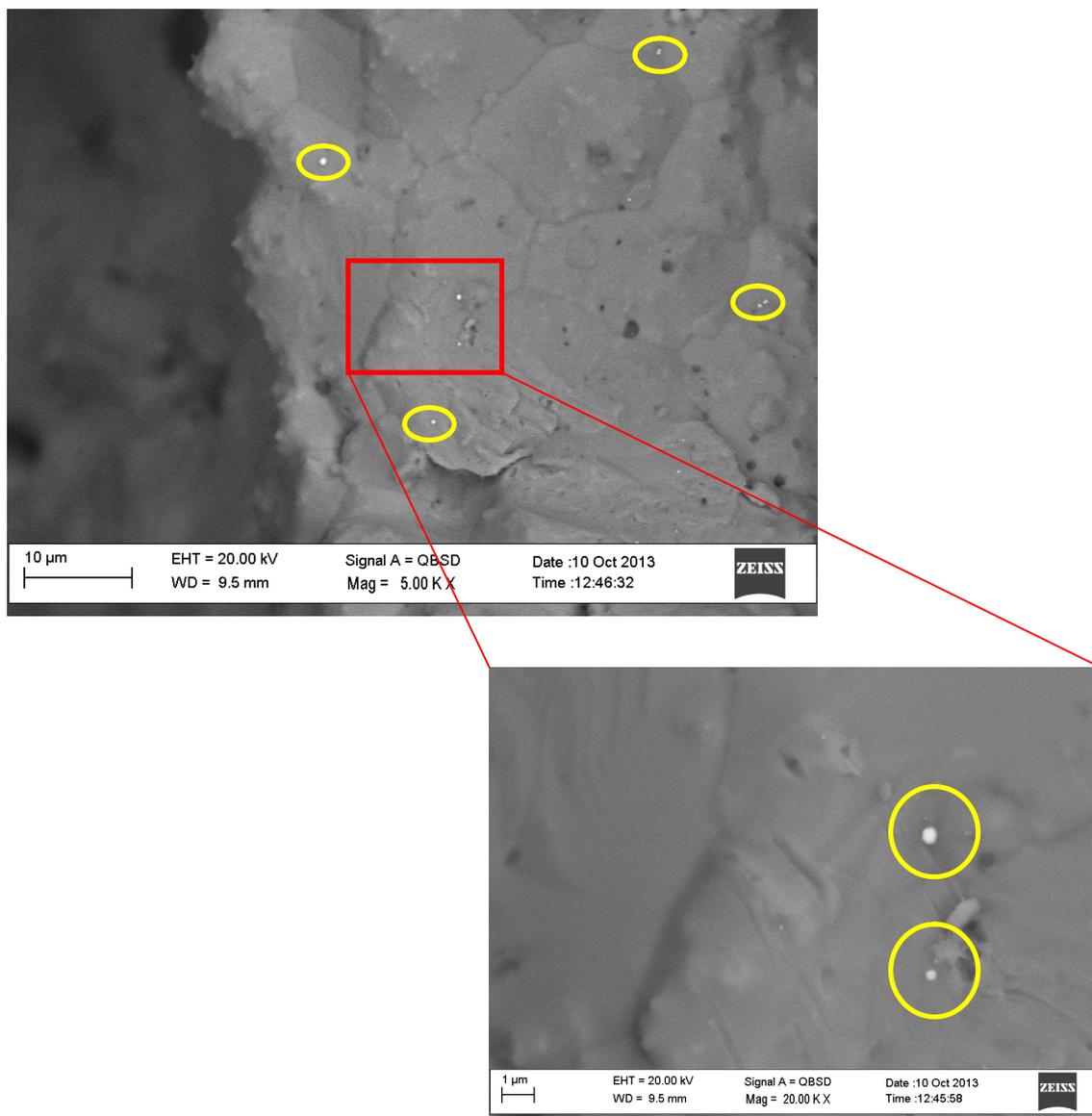


Fig. 3.33. Immagini SEM del campione sintetizzato applicando un potenziale di $-0,2\text{V}$ per 5s, con una concentrazione di precursore in soluzione di 0.1mM .

L'utilizzo di un potenziale più catodico ($E = -0,25\text{V}$) porta ad un ulteriore peggioramento dei risultati. Le immagini SEM della superficie del campione (Fig.3.34) mostrano che, se da una parte si riscontrano delle nanoparticelle depositate in superficie di diametro minimo confrontabile con i migliori campioni ottenuti precedentemente ($\sim 50\text{ nm}$), dall'altra, si

riscontra la maggiore formazione di aggregati di Pt, che in certi casi raggiungono anche un diametro di circa $2\mu\text{m}$.

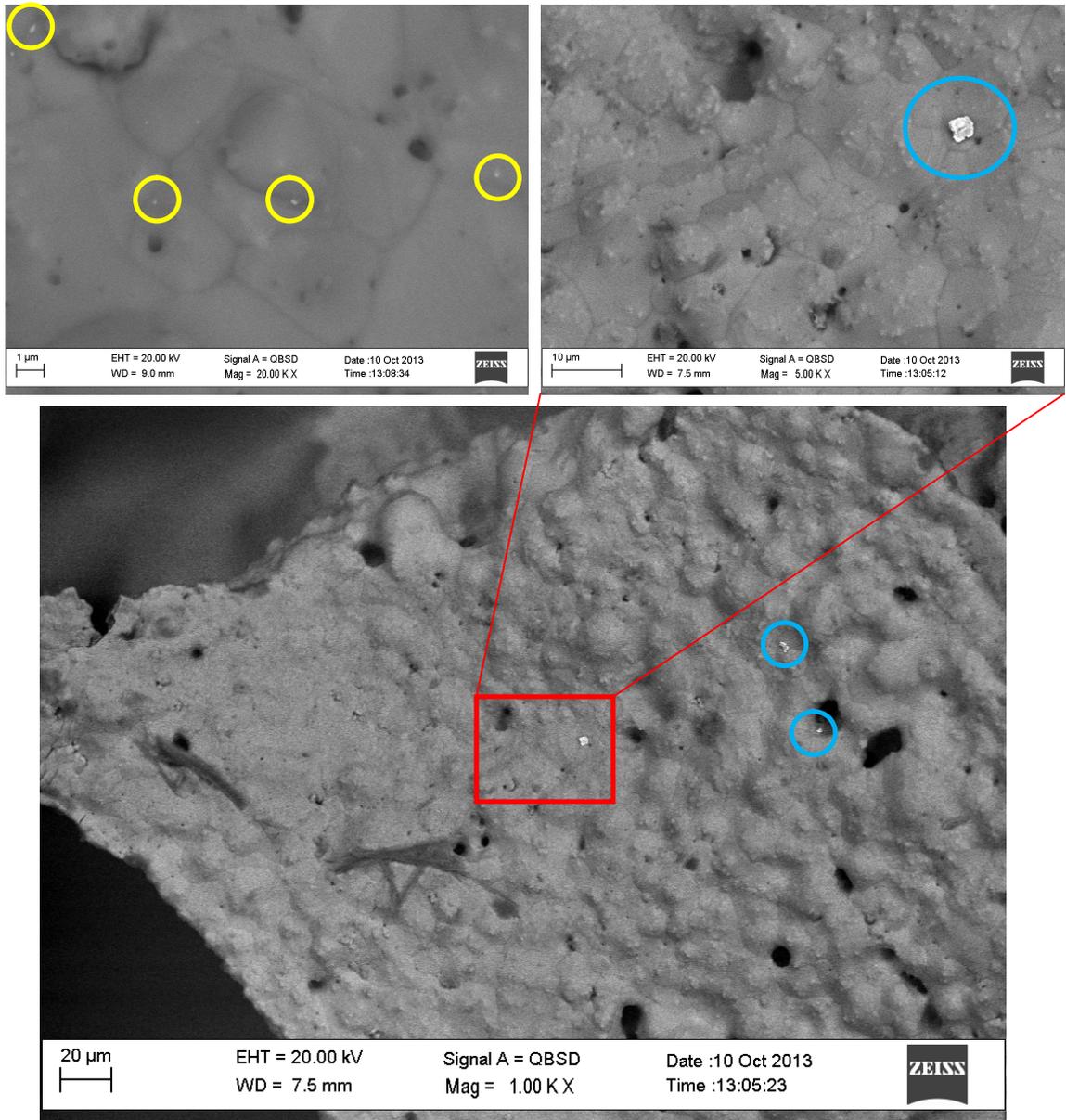


Fig.3.34. Immagini SEM del campione sintetizzato applicando un potenziale di $-0,25\text{V}$ per 5s , con una concentrazione di precursore in soluzione di 0.1mM . In azzurro sono stati evidenziati gli aggregati osservati sulla superficie della schiuma..

3.4.2 Elettrosintesi su schiume ricoperte da allumina

In seguito alle prove preliminari, si è passati all'elettrosintesi delle nanoparticelle sulle schiume, precedentemente ricoperte di allumina usando la tecnica del washcoating. Si è provato di fatto a depositare la fase attiva allo scopo di formare il catalizzatore vero e proprio. In seguito ai risultati conseguiti sulle bare foams, l'elettrosintesi è stata condotta con una concentrazione in soluzione di H_2PtCl_6 di 0,2 mM, per un tempo di sintesi in tutte le prove di 5s. Considerando inoltre la natura isolante del film di allumina che ricopre la superficie della schiuma, è stato deciso di applicare un potenziale più catodico rispetto a quello utilizzato nella sintesi sulla bare foam che ha dimostrato i migliori risultati (-0,1V), scegliendo perciò di condurre la sintesi a -0,2V.

Le immagini SEM, hanno mostrato un notevole peggioramento nella qualità e nella quantità di nanoparticelle depositate rispetto a quelle osservate sulla superficie dei campioni analizzati in precedenza. In particolare la formazione di particelle di piccole dimensioni, è avvenuta in modo molto scarso. Inoltre né le immagini SEM, né le caratterizzazioni tramite analisi EDS (anche se condotte su vaste aree della superficie) mostrano la presenza di Pt in quantità apprezzabili sulla maggior parte della superficie della schiuma. Le uniche tracce della fase attiva (dato confermato dall'analisi EDS) sono apprezzabili in ristrette zone della superficie, dove il prodotto si è formato in maniera massiccia, formando agglomerati di dimensioni notevoli, osservabili anche a bassi ingrandimenti

Il risultato potrebbe essere attribuibile all'elevato spessore dello strato di allumina depositato sulla schiuma, che rende scarsamente conduttivo l'elettrodo di lavoro. Di conseguenza, come si può osservare dalla Fig.3.35, la riduzione del precursore presente in soluzione ha luogo soltanto nelle zone ricoperte da uno spessore del film di allumina molto sottile e che dimostrano quindi una resistenza elettrica minore.

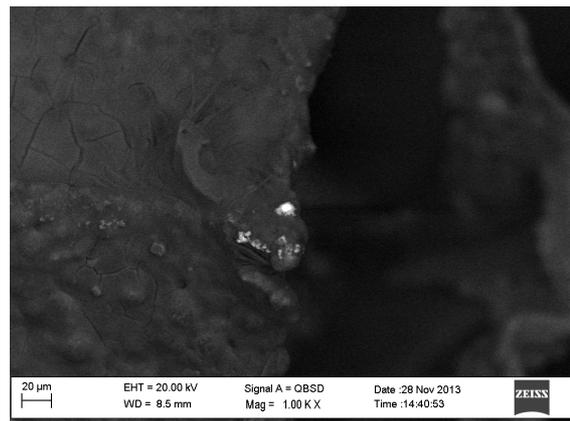
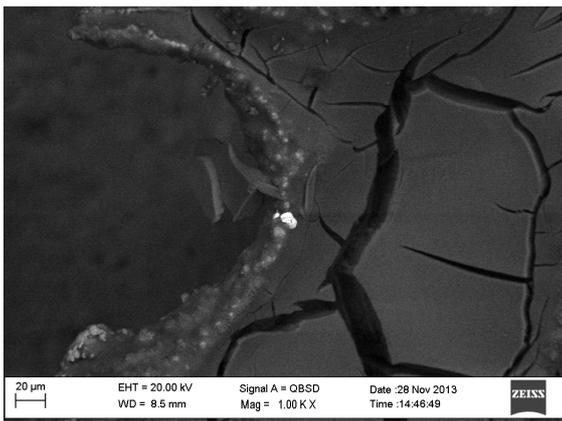
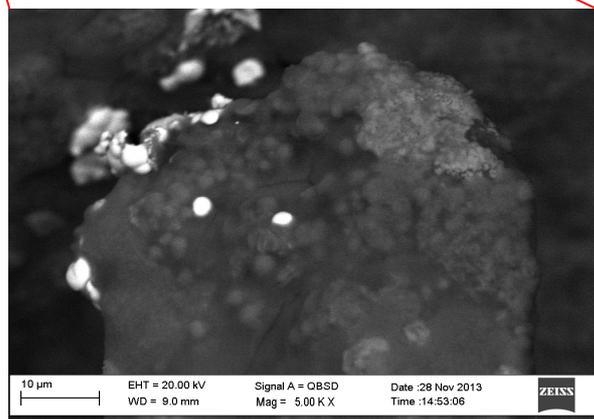
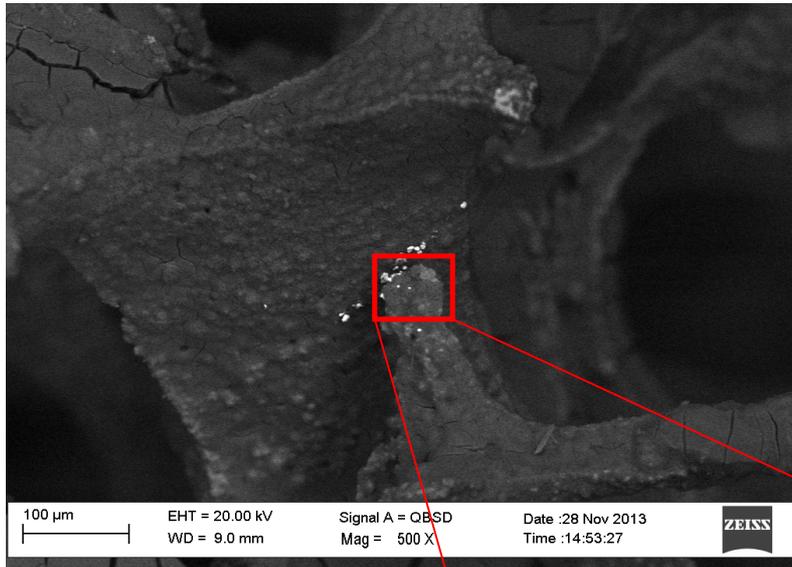


Fig. 3.35. Immagini SEM di diverse zone della schiuma dove è evidente la formazione di particelle aggregate, relative al campione ricoperto di allumina e sintetizzato applicando un potenziale di $-0,2V$ per 5s con una concentrazione di precursore in soluzione di 0,2 mM.

Provando ad aumentare il potenziale applicato fino a $-0,25$ V e mantenendo invariati gli altri parametri del processo, ancora una volta le immagini registrate dal SEM (Fig. 3.36) non mostrano risultati soddisfacenti e non si riscontrano significativi discostamenti nella morfologia superficiale della schiuma rispetto al campione precedente.

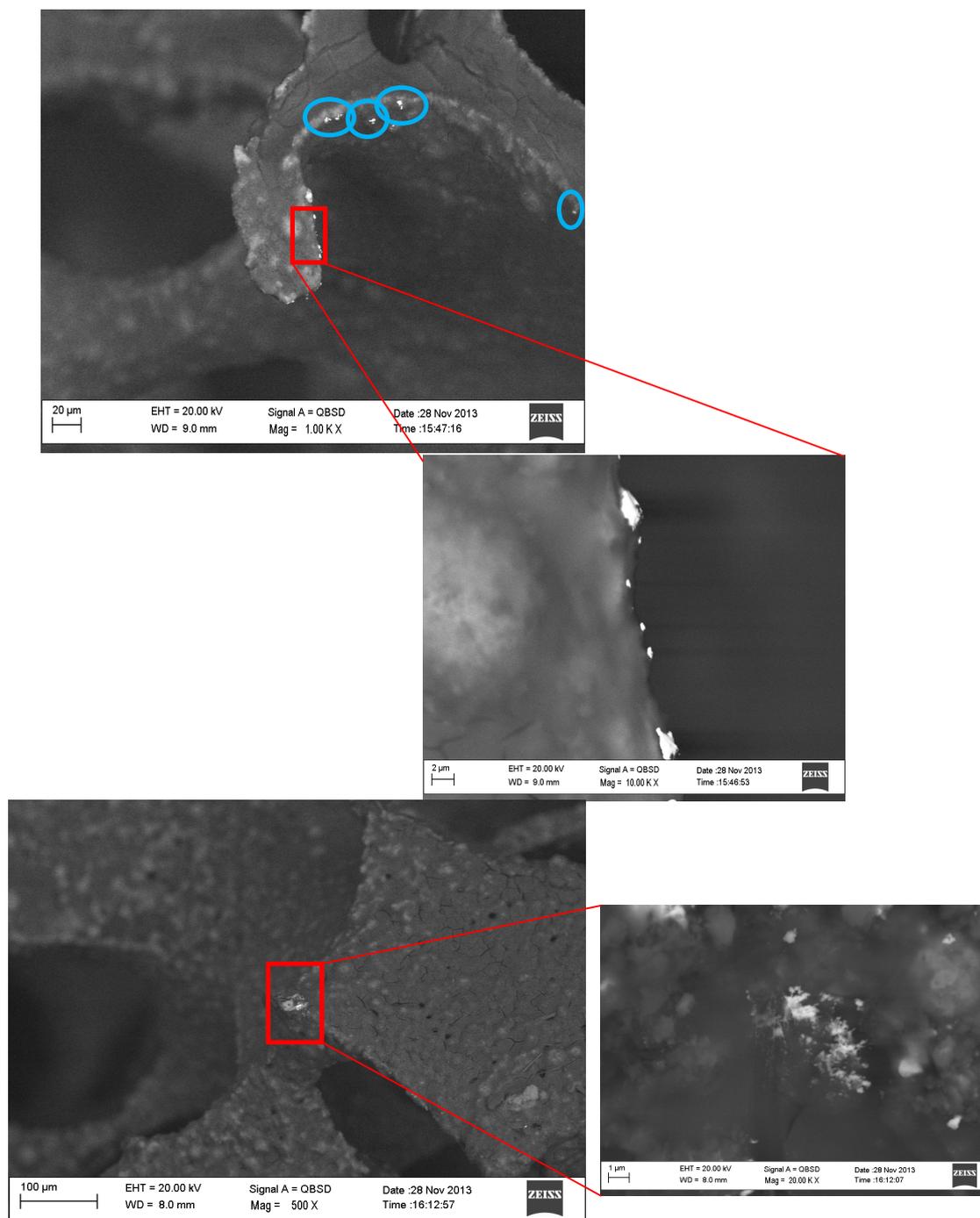


Fig. 3.36. Immagini SEM del campione ricoperto di allumina, sintetizzato applicando un potenziale di $-0,25$ V per 5s, con una concentrazione di precursore in soluzione di 0.2mM.

Anche in questo casi infatti, è stata osservata la formazione di grandi agglomerati di platino, in zone preferenziali simili a quelle riscontrate sul campione precedente. L'applicazione di un potenziale più catodico quindi, non ha permesso di ottenere un ricoprimento omogeneo di nanoparticelle sulla superficie del supporto.

La complicata geometria della schiuma, assieme alla disomogeneità del ricoprimento di allumina isolante, comportano la formazione di gradienti di potenziale che hanno reso il processo di nucleazione e crescita delle particelle di difficile controllo.

Infine, è stato possibile apprezzare come l'elettrosintesi delle nanoparticelle di Pt sia un processo molto sensibile rispetto alle minime variazioni dei parametri operativi. Questo, assieme alla scelta di non utilizzare agenti stabilizzanti che contribuiscano a migliorare la qualità della deposizione della fase attiva sul supporto, ha complicato il processo di sintesi soprattutto se applicato a supporti scarsamente conduttivi. I poco incoraggianti risultati ottenuti, assieme all'impossibilità di poter applicare, a queste condizioni, un adeguato potenziale catodico per permettere la formazione delle nanoparticelle su una superficie più ampia della schiuma e che coinvolga anche le zone più ricoperte dallo strato di allumina, senza riscontrare la formazione sul supporto catalitico di grandi aggregati metallici, ci ha fatto desistere dal proseguire nell'applicare questo tipo di sintesi per formare le nanoparticelle metalliche.

3.5 Elettrosintesi dei catalizzatori

Dopo la deposizione del supporto catalitico sulla superficie delle schiume, si è passati alla sintesi del precursore del catalizzatore vero e proprio. Le prove sono state condotte utilizzando la cella in flusso in quanto questo sistema sembra portare a migliori risultati sia in termini di ricoprimento del supporto, che di quantità di prodotto depositato.

3.5.1 Elettrosintesi del catalizzatore Rh-Al₂O₃

Per la sintesi del film contenente il precursore del catalizzatore Rh-Al₂O₃ è stata condotta un'elettrosintesi sulle schiume metalliche basandosi sulla co-precipitazione degli idrossidi degli ioni metallici (Rh³⁺ e Al³⁺) presenti nella soluzione elettrolitica (0,03M) con rapporto molare Rh/Al = 2,5/97,5. L'elettrosintesi è stata condotta utilizzando le condizioni che in precedenza, hanno portato ai migliori risultati in termini di ricoprimento della superficie delle schiume e omogeneità del film di idrossido depositato.

In lavori precedenti, il gruppo di ricerca, svolgendo l'elettrosintesi di composti idrotalcitici contenenti Rh, ha riscontrato che la reazione di riduzione del Rh³⁺ può entrare in competizione con la riduzione dei nitrati sulla superficie dell'elettrodo, portando alla deposizione di Rh sotto forma di aggregati metallici sulla schiuma, non consentendo la desiderata dispersione della fase attiva sul supporto. Per evitare ciò è stato necessario aumentare il pH iniziale della soluzione elettrolitica, portandolo ad un valore di 3,8. Il Rh ha infatti un potenziale di riduzione formale di -0,76V in soluzione acida, che decresce però, all'aumentare del pH, sfavorendo quindi la sua riduzione e permettendo la formazione dell'idrossido del metallo.

La sintesi sulla schiuma metallica è stata condotta applicando un potenziale vs SCE di -1,2 V per un tempo di 3000 s e con un flusso di soluzione all'interno della cella di 2 ml/min. Le immagini della superficie osservate al SEM (Fig.3.37), mostrano che il film depositato non ricopre in modo omogeneo la schiuma e, nelle zone in cui è presente, misura uno spessore inferiore ai 2 µm, mostrando quindi un peggioramento rispetto al ricoprimento di idrossido di alluminio ottenuto sulla schiuma alle stesse condizioni di sintesi (paragrafo 3.2.2.). Le

analisi composizionali EDS mostrano dei rapporti atomici Rh/Al molto variabili lungo il ricoprimento.

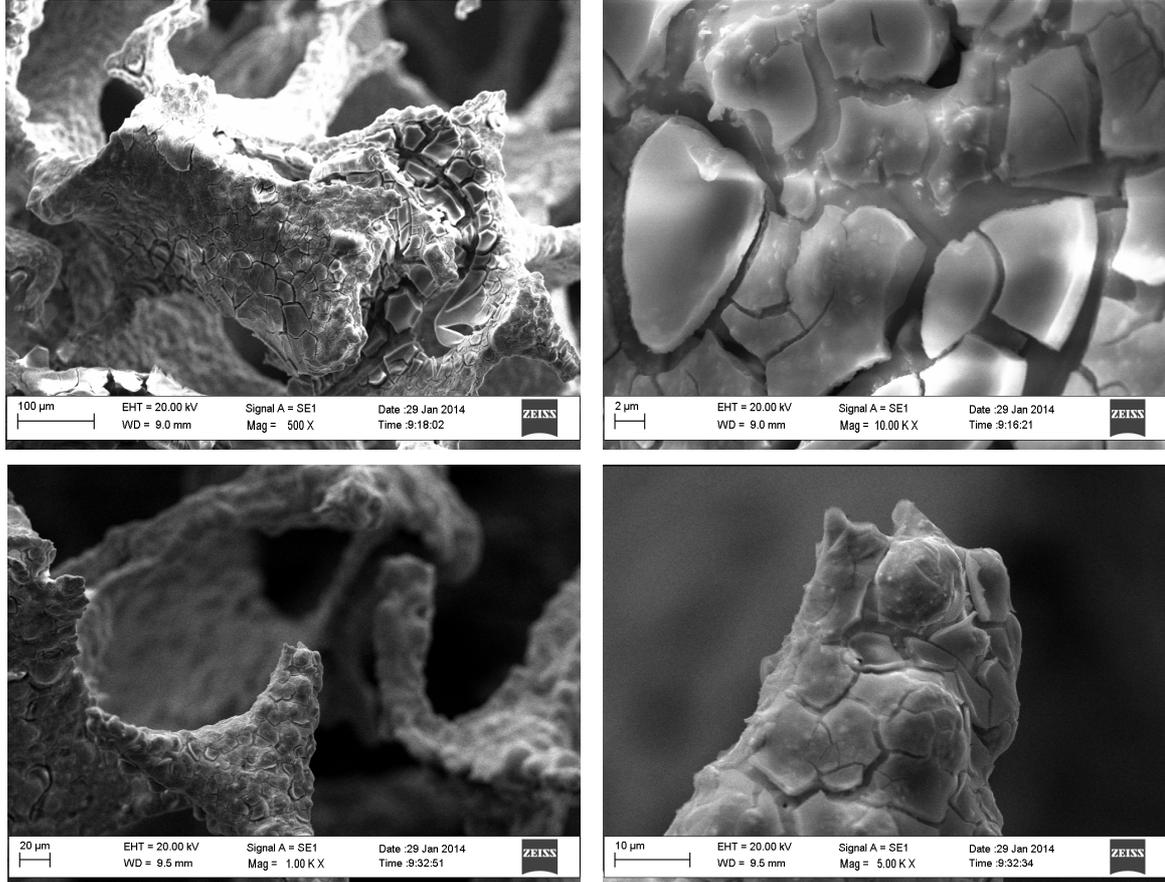


Fig. 3.37. Immagini SEM di diverse zone della superficie della schiuma ottenuta partendo da una soluzione 0,03M di $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3=0,025$ (-1,2V, 3000s, flusso 2ml/min) .

Se in alcune zone si misura infatti un rapporto Rh/Al che si discosta poco da quello della soluzione elettrolitica (0,022 – 0,031) in altre, i valori registrati oscillano da rapporti molto bassi (0,007) per le zone scarsamente ricoperte, a valori sensibilmente maggiori (0,040) rispetto al rapporto in soluzione, nel caso di superfici dove la deposizione è avvenuta in maggior quantità. Data la disomogeneità del ricoprimento ottenuto, anche i rapporti atomici tra gli ioni metallici precipitati e il Fe presente in lega mostra un andamento variabile. Questi arrivano nelle zone più ricoperte a valori $\text{Al/Fe} > 50$, $\text{Rh/Fe} > 1$, e a rapporti molto bassi (< 1) nelle zone dove il film depositato è molto sottile. I valori misurati dalle analisi EDS sono di difficile interpretazione, e i dati ottenuti non permettono di determinare se avvenga o meno

una precipitazione preferenziale di un idrossido rispetto all'altro sulla superficie della schiuma.

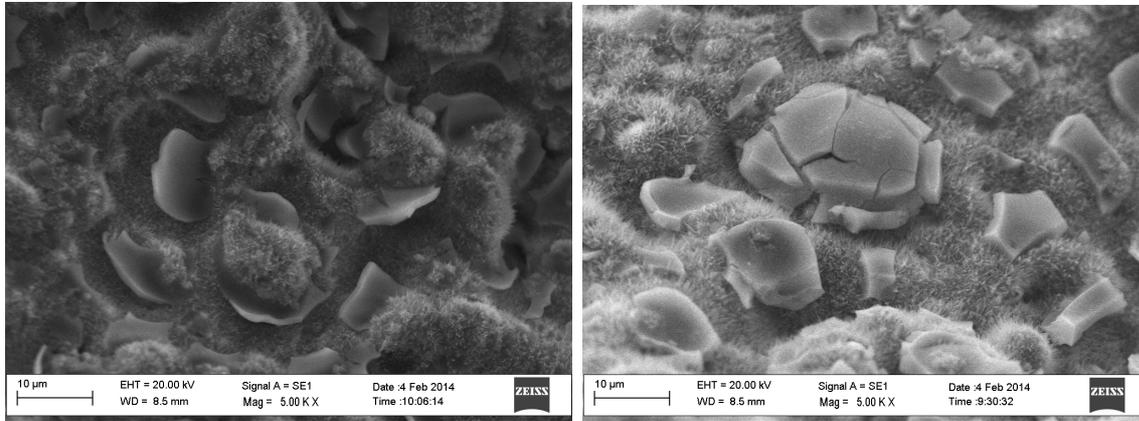


Fig. 3.38. Immagini SEM del campione $Rh_{2,5}Al_{97,5}$ calcinato a $900^{\circ}C$ (-1,2V, 3000s, flusso 2ml/min), sulla sinistra un'immagine che mostra la formazione degli aghi di allumina sulla superficie del film.

Dopo calcinazione a $900^{\circ}C$, il ricoprimento risulta meno compatto e più sottile; inoltre, la superficie del supporto mostra ancora una volta la formazione di un film composto di aghi di allumina (Fig.3.38). Le analisi EDS condotte sulle zone che mostrano questa particolare morfologia, non hanno riscontrato infatti quantità apprezzabili di Rh, che risulta invece essere ancora presente nelle zone più ricoperte. Come successo in precedenza, è stata riscontrata inoltre la formazione degli aghi di allumina anche sulla superficie del ricoprimento, dove questo è molto sottile ($< 1\mu m$).

Non avendo ottenuto i risultati sperati, per valutare la fattibilità del processo è stata condotta un'ulteriore sintesi nella cella in flusso, usando però come supporto conduttivo una lastrina di Pt. La più alta conducibilità e la più semplice conformazione geometrica dell'elettrodo di lavoro dovrebbe infatti favorire la deposizione nel prodotto desiderato.

Considerando il valore della sovratensione al trasferimento di carica misurato sulle schiume metalliche usate nel corso del lavoro di tesi, è stata condotta una sintesi applicando un potenziale meno catodico di -1,0V per un tempo di 2000s e con un flusso alla pompa peristaltica di 2 ml/min.

Dalle immagini SEM (Fig.3.39), si è osservato che la deposizione è avvenuta con successo, anche se non tutta la superficie della lastrina di Pt è stata ricoperta dal film contenente gli idrossidi di Rh e Al; il film sembra essersi depositato in maggior misura rispetto a quello osservato in precedenza sulla superficie della schiuma, arrivando in certe zone a misurare uno spessore di circa 7 μm .

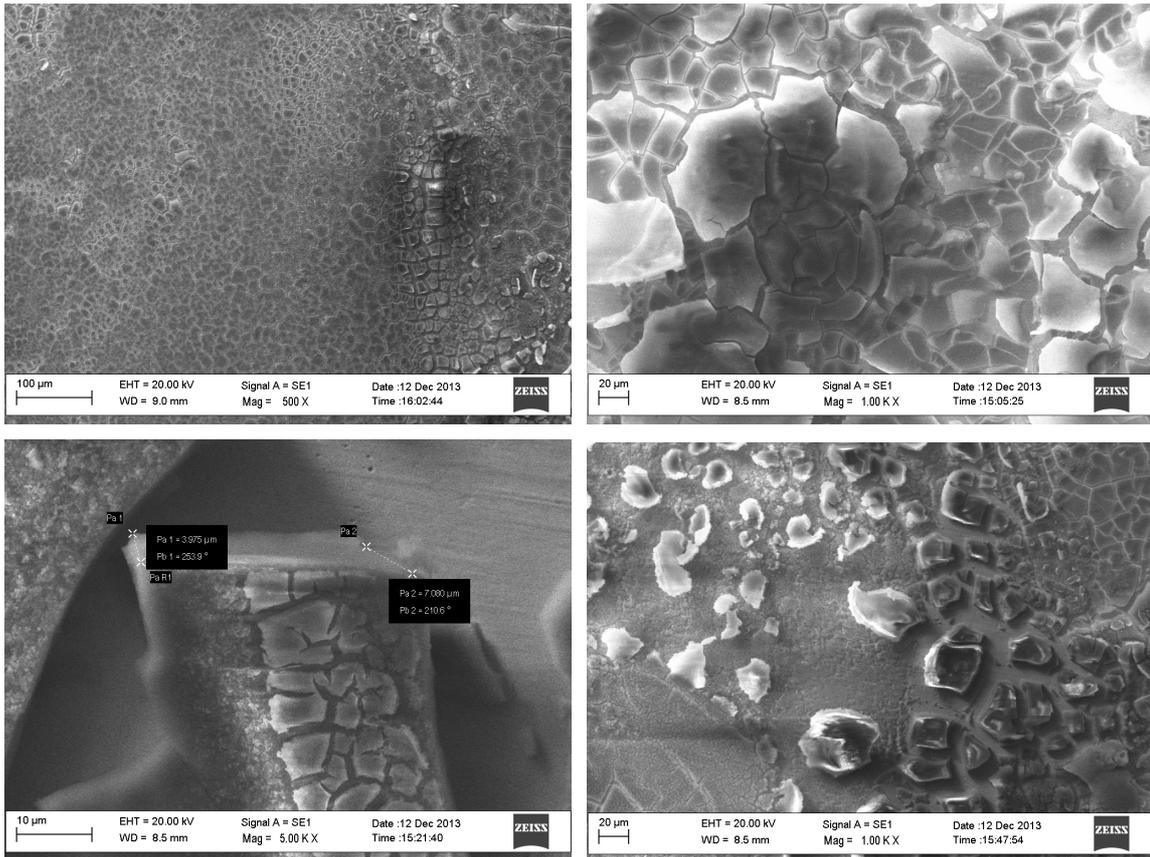


Fig. 3.39. Immagini SEM di diverse zone della superficie della lastrina di Pt su cui è stata condotta l'elettrodeposizione partendo da una soluzione 0,03M di $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3=0,025$ (-1,0V, 2000s, flusso 2 ml/min) .

Anche in questo caso, le analisi EDS, hanno mostrato rapporti atomici Rh/Al variabili lungo la superficie del supporto, ma è possibile affermare che, in media, i valori riscontrati non si discostano molto dal rapporto presente nella soluzione elettrolitica. Non è stato possibile misurare un profilo della composizione lungo lo spessore del film depositato, ma è stato notato che, in alcuni casi, la quantità di Rh sembra crescere (fino a valori di $\sim 0,040$) nelle zone ricoperte da un film più sottile mentre si riscontrano dei rapporti atomici Rh/Al molto bassi ($\sim 0,005$) sulle zone che mostrano un ricoprimiento avente spessore maggiore. I dati

ottenuti non sono comunque sufficienti a determinare il preciso meccanismo con il quale avviene la co-precipitazione degli idrossidi sulla superficie del supporto.

3.5.2 Elettrosintesi del catalizzatore Pt -Al₂O₃

Dopo gli scarsi risultati ottenuti nell'elettrosintesi delle nanoparticelle di platino sulle schiume ricoperte di allumina, si è cercato di depositare il precursore del catalizzatore Pt/Al. A differenza del rodio però, non è possibile condurre la precipitazione del platino sotto forma di idrossido in modo quantitativo, in quanto questa forma dei complessi solubili in acqua.

Cercando allora di sfruttare il principio che sta alla base dei catalizzatori incorporati (embedded catalysts), cioè materiali che contengono la fase attiva sotto forma di particelle metalliche incorporate in un guscio composto dal supporto catalitico, sono state condotte delle elettrosintesi cercando di formare e inglobare le nanoparticelle di Pt, nel film composto da idrossido di alluminio, mentre questo viene depositato sul supporto metallico (one-step synthesis).

Come prova preliminare per la deposizione mono-stadio è stata condotta una sintesi potenziostatica utilizzando come elettrodo di lavoro nella cella in flusso una lastrina di Pt. In particolare, il potenziale applicato deve essere abbastanza catodico da permettere la riduzione del Pt⁴⁺ e promuovere contemporaneamente l'elettrogenazione di basi sulla superficie della schiuma metallica.

Per favorire la deposizione dell'idrossido di alluminio, il pH della soluzione elettrolitica con concentrazione dei precursori del prodotto da depositare 0,03M e proporzione molare dei precursori Pt/Al= 0,5/99,5, è stato aggiustato ad un valore di 3,8. La bassa concentrazione di Pt⁴⁺ serve, come spiegato in precedenza, a favorire la fase di nucleazione delle nanoparticelle rispetto a quelle non desiderate di accrescimento e aggregazione, che portano alla formazione di particelle di grandi dimensioni sulla superficie del supporto. In questo caso, essendo stata in precedenza dimostrata la sensibilità del processo di formazione delle nanoparticelle alle minime variazioni delle condizioni operative, si è scelto di non

aggiungere un'ulteriore variabile al processo, e non è stato quindi applicato nessun flusso di soluzione all'interno della cella.

Le immagini SEM (Fig.3.40) mostrano che l'elettrodeposizione, condotta ad un potenziale applicato vs SCE di -1,0V per un tempo di 2000s e aggiustando il pH della soluzione iniziale a 3,8, porta alla precipitazione del film di idrossido di alluminio che, anche se con spessori un valore medio di 70-80 nm. Anche in questo caso è stata riscontrata la formazione di aggregati, che raggiungono dei diametri di circa 800 nm, ma è stata osservata anche la presenza di particelle più piccole, con un diametro di circa 50 nm. Bisogna inoltre considerare che il limite posto dalla risoluzione del SEM, potrebbe non rendere osservabile sulla superficie del campione la presenza di nanoparticelle con un diametro al di sotto di un certo valore. inferiori ai 2 μ m, ricopre una vasta area della superficie della lastrina. Le nanoparticelle prodotte si trovano lungo tutta la superficie ricoperta, con diametri che si aggirano attorno ad Anche analizzando alcune zone del film che sono poco adese al supporto, e osservando i punti "arricciati" del ricoprimento, che mostrano quindi la parte del film che era attaccata al supporto (Fig.4, in basso a sinistra), è possibile notare la presenza delle nanoparticelle di Pt. Questo potrebbe dimostrare il fatto che la deposizione delle NPs, non avviene solo sulla superficie del film precipitato, ma anche lungo il suo spessore. Anche se i dati ottenuti non sono sufficienti a dimostrare quest'ipotesi, grazie all'uso di un elettrodo di lavoro più conduttivo e con geometria semplice è stato possibile dimostrare la fattibilità del processo.

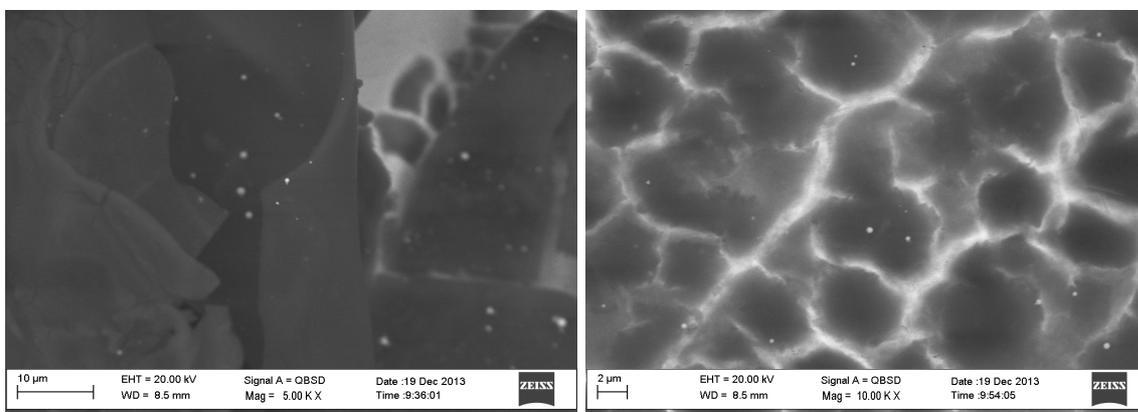
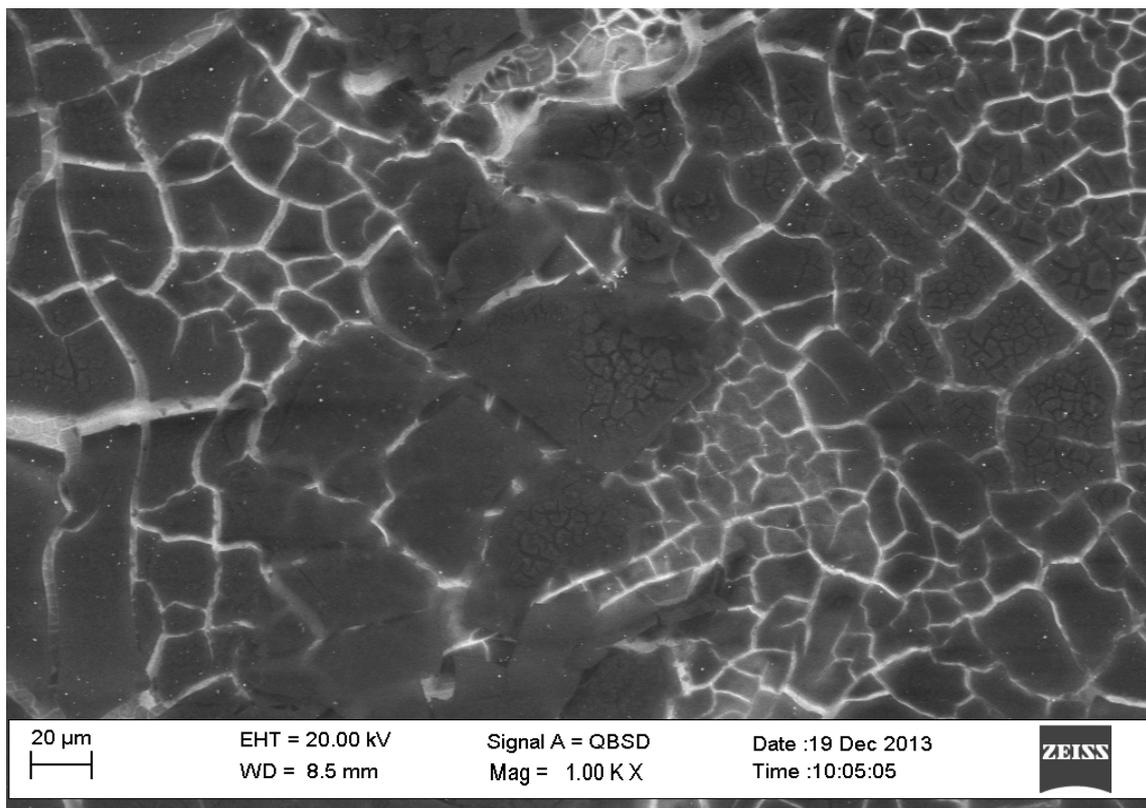


Fig. 3.40. Immagini SEM di diverse zone della superficie della lastrina di Pt su cui è stata condotta l'elettrodeposizione partendo da una soluzione 0,03M di $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{Al}(\text{NO}_3)_3=0,005$ (-1,0V, 2000s, flusso 0 ml/min ml/min).

Passando a condurre le sintesi sulle schiume FeCAIY, è stato scelto di applicare un potenziale vs SCE di -1,2V per un tempo di 3000s. Le immagini SEM (Fig. 3.41), mostrano che la formazione del film di idrossido di alluminio è avvenuta in modo scarso e con una distribuzione sulla superficie della schiuma non omogenea, misurando nei casi

migliori uno spessore di circa 2µm. La formazione delle particelle di platino, ha interessato invece una vasta area superficiale del supporto. E' stata riscontrata però la formazione di grandi aggregati (con diametro > 300nm) lungo tutte le zone della schiuma, soprattutto in quelle in cui si è depositato anche il film di idrossido.

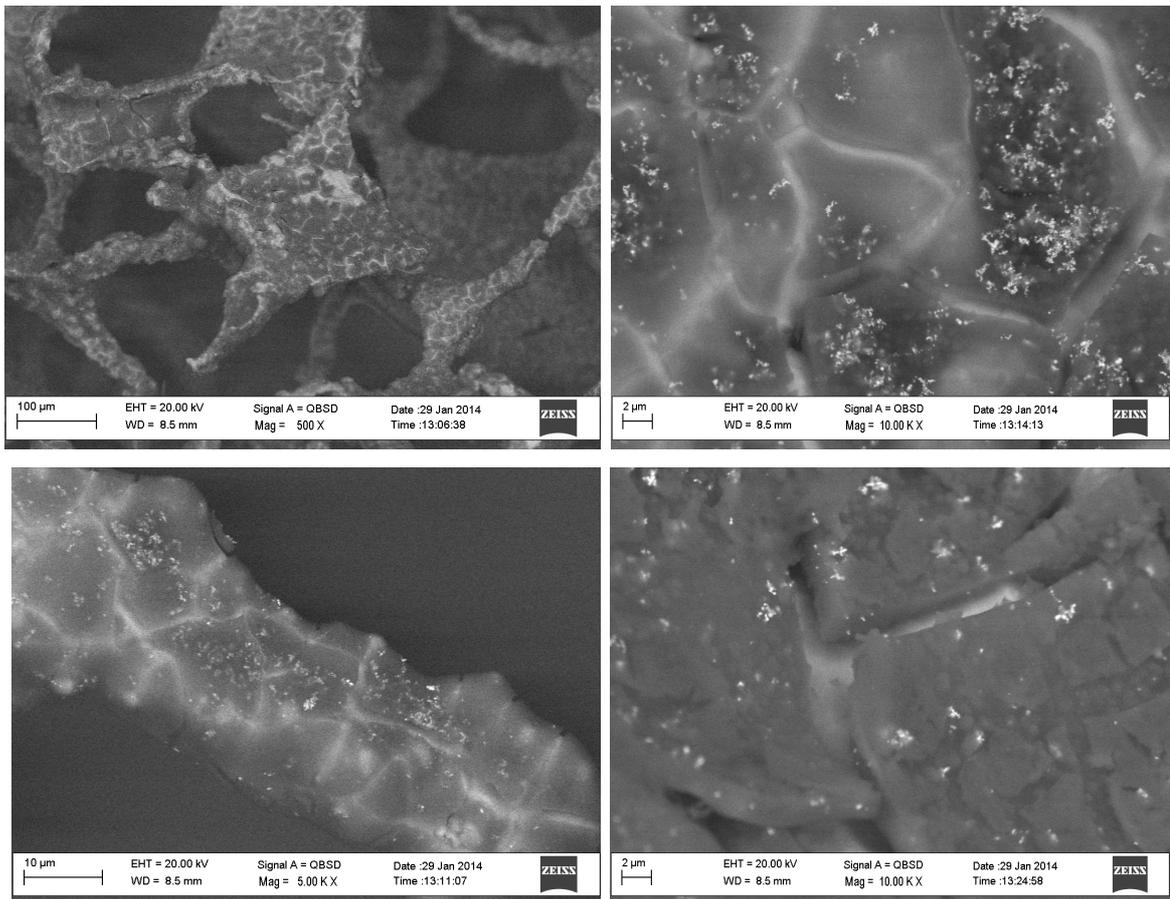


Fig. 3.41. Immagini SEM di diverse zone della superficie della schiuma ottenuta partendo da una soluzione 0,03M di $H_2PtCl_6/Al(NO_3)_3=0,005$ (-1,2V, 3000s, flusso 0 ml/min).

Provando a condurre la sintesi lasciando i parametri invariati rispetto alla precedente ma applicando un flusso di soluzione all'interno della cella di 2 ml/min, si sono osservati dei miglioramenti. Come mostrato dalle immagini SEM (Fig. 3.42), se anche in questo caso è riscontrabile la formazione degli aggregati sulla superficie della schiuma, è stata però osservata anche la presenza di particelle di piccole dimensioni, che in molti casi, raggiungono un diametro paragonabile (e a volte inferiore, ~29 nm), a quello misurato

precedentemente nelle sintesi descritte al paragrafo 3.4.1, condotte a potenziali meno catodici (-0,1V/-0,25V) e a tempi di deposizione notevolmente minori (5s).

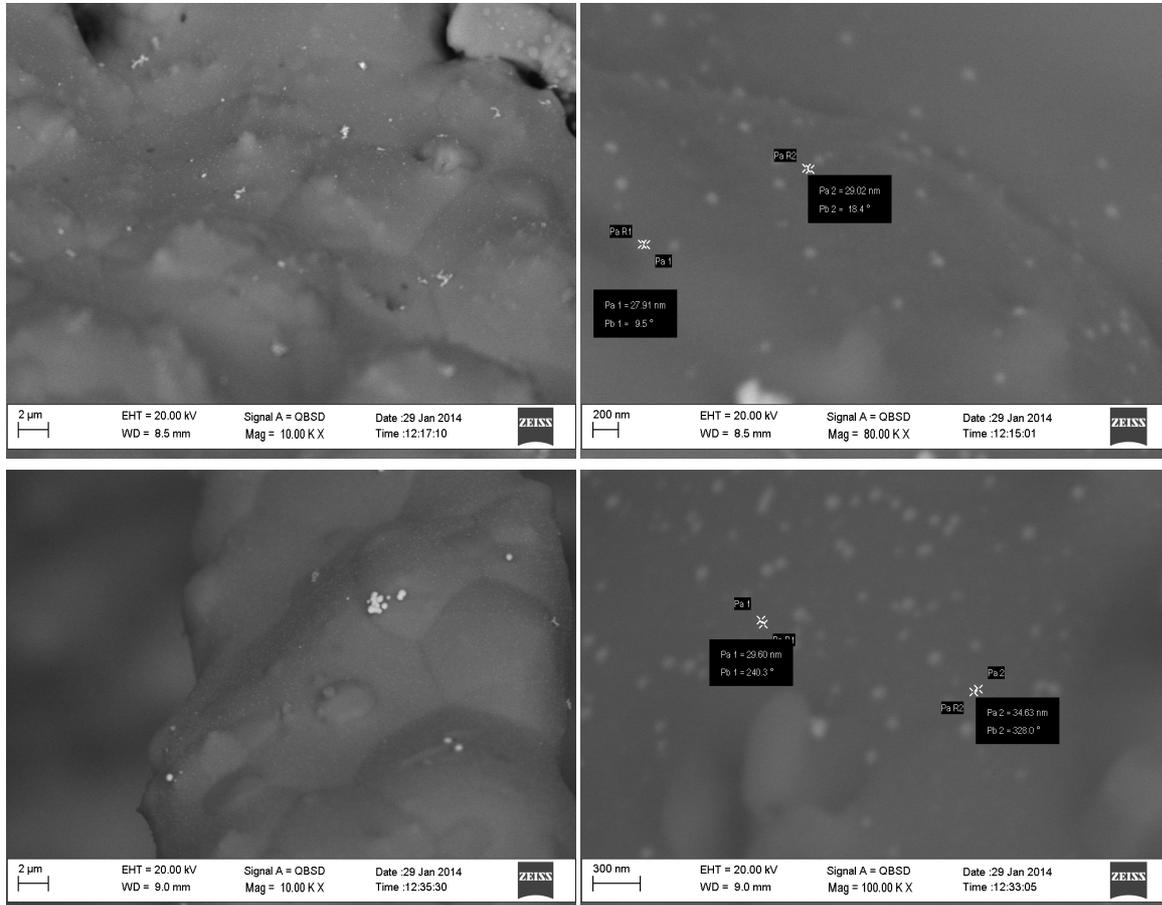


Fig. 3.42. Immagini SEM di diverse zone della superficie della schiuma ottenuta partendo da una soluzione 0,03M di $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{Al}(\text{NO}_3)_3=0,005$ (-1,2V, 3000s, flusso 2 ml/min).

D'altra parte però, il ricoprimento del film di idrossido di alluminio sulla schiuma non è stato ottenuto con i risultati sperati. Il film è presente sulla superficie del supporto in modo non omogeneo e con spessori molto sottili ($<1\mu\text{m}$). I risultati sono di difficile interpretazione: se da una parte ci si aspettava infatti la formazione di aggregati metallici sulla superficie del ricoprimento a questi valori di potenziale e tempo di sintesi, la distribuzione nelle dimensioni delle particelle riscontrata sulla superficie scoperta della schiuma, è un comportamento non facile da spiegare. I migliori risultati osservati in questa sintesi, potrebbero essere attribuibili al fatto che il flusso applicato all'interno della cella riesca a rimuovere dalla superficie della schiuma le particelle aventi delle dimensioni più

grandi. Il risultato è che queste, seppur probabilmente prodotte durante l'elettrosintesi, non sono osservabili dalle immagini SEM condotte sulla superficie del supporto.

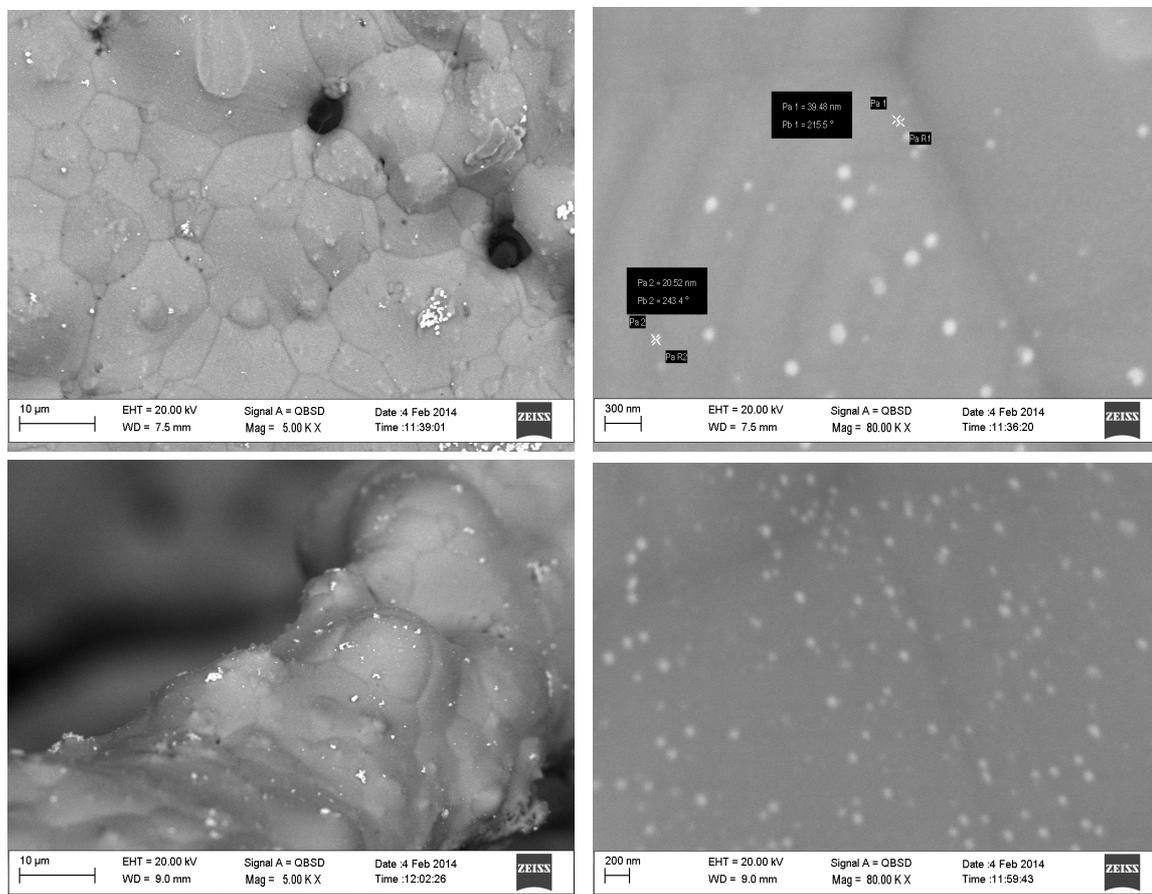


Fig. 3.43. Immagine SEM della superficie della schiuma ottenuta partendo da una soluzione 0,03M di $H_2PtCl_6/Al(NO_3)_3=0,005$ (-1,2V, 3000s, flusso 2 ml/min), dopo calcinazione a 500°C

Dopo la calcinazione a 500°C del campione, le immagini SEM (Fig.3.43), mostrano che il trattamento termico ha portato in alcune zone ad un aumento nella quantità e nelle dimensioni degli aggregati presenti sulla superficie della schiuma. Il risultato non sorprende se si considera che le nanoparticelle, soprattutto quando sottoposte a processi ad alta temperatura, tendono termodinamicamente a diminuire la loro area superficiale aggregandosi tra loro. E' stata però osservata anche la presenza di nanoparticelle che misurano un diametro che si aggira attorno ai 30-40 nm, e che non sembrano quindi aver subito un sostanziale cambiamento nelle dimensioni rispetto a quelle riscontrate sul campione fresco. Il risultato ottenuto potrebbe essere un segno dell'avvenuta formazione del film di idrossido

sulla superficie della schiuma che seppur avente degli spessori non apprezzabili dalle immagini SEM, potrebbe inibire la formazione degli aggregati lungo la superficie del supporto.

CONCLUSIONI

Durante il lavoro di tesi è stata condotta l'elettrosintesi di catalizzatori contenenti Rh e Pt su schiume metalliche di FeCrAlY. Le elettrosintesi sono state condotte in due diversi set-up di cella elettrochimica sfruttando la tecnica dell'elettrogenazione di basi al catodo. Dalle analisi morfologiche e composizionali (SEM/EDS) condotte sulla superficie dei supporti, è stato possibile osservare come i diversi set-up di cella, il potenziale applicato, il tempo di sintesi, assieme alla composizione e al pH della soluzione elettrolitica, determinano le caratteristiche del ricoprimento ottenuto sulla superficie del supporto.

Le elettrosintesi dell'idrossido di alluminio, che una volta calcinato forma il supporto catalitico composto di allumina, sono state inizialmente condotte in una cella elettrochimica a tre elettrodi e a singolo comparto. I ricoprimenti ottenuti con questa geometria di cella non sono stati soddisfacenti in termini di distribuzione e quantità di precursore depositato, e hanno portato alla formazione di film sottili di idrossido con spessori di circa $\sim 1\mu\text{m}$ nelle zone più ricoperte della schiuma. Passando poi all'utilizzo di una cella in flusso è stato possibile ottimizzare i parametri dell'elettrosintesi. Questo tipo di set-up di cella, grazie ad un continuo rinnovo della soluzione di sintesi sulla superficie del supporto da ricoprire, ha permesso di ottenere dei migliori risultati in termini di ricoprimento del supporto metallico e spessore del film di idrossido depositato ed è stato quindi utilizzato per tutte le sintesi successive. In particolare è stato riscontrato come controllando il pH della soluzione elettrolitica e applicando un potenziale catodico di $-1,2\text{ V}$ per lunghi tempi di sintesi (2000s-3000s), si raggiungono delle condizioni di sintesi che permettono un migliore ricoprimento di idrossido di alluminio sul supporto, anche se con spessori ancora sottili ($2\text{-}3\mu\text{m}$).

Sono state svolte parallelamente delle deposizioni di allumina sotto forma di Disperal tramite washcoating delle schiume metalliche. La tecnica è la più utilizzata per ottenere la deposizione di catalizzatori su supporti strutturati e ha permesso quindi un confronto diretto con i risultati ottenuti per via elettrochimica. Dalle analisi morfologiche e composizionali condotte sulla superficie delle schiume è stato possibile osservare come i film depositati tramite washcoating ricoprono in maggior misura le zone piatte della superficie rispetto alle

zone a punta. Il dato è opposto a quello osservato nelle deposizioni condotte per elettrosintesi dove, la formazione di gradienti di potenziale lungo la superficie del supporto, porta ad una maggiore precipitazione del film nelle zone più esposte all'ambiente di reazione come punte e braccia del network tridimensionale della schiuma.

Per le elettrosintesi dei precursori che compongono il catalizzatore Rh-Al₂O₃ è stata sfruttata la co-precipitazione degli idrossidi di Rh e Al sulla superficie del supporto. Se la fattibilità del processo è stata dimostrata grazie all'utilizzo di un supporto più elettricamente conduttivo fatto di platino, i risultati ottenuti in termini di ricoprimento e distribuzione del catalizzatore sulle schiume metalliche non sono stati soddisfacenti. In particolare si è osservato come la formazione del film contenente il precursore abbia interessato, con degli spessori < 2µm, una scarsa area della superficie della schiuma. Le analisi EDS hanno registrato dei rapporti atomici Rh/Al molto variabili lungo il ricoprimento, non permettendo di determinare se avvenga o meno una precipitazione preferenziale di uno dei due idrossidi.

Per la sintesi del catalizzatore Pt-Al₂O₃, non essendo possibile condurre la precipitazione del platino sotto forma di idrossido, si è scelto di sintetizzare la fase attiva per via elettrochimica nella forma di nanoparticelle. Inizialmente è stato scelto di condurre delle sintesi monostadio direttamente sul supporto ricoperto di allumina, ma gli scarsi risultati ottenuti in termini di distribuzione, grandezza delle nanoparticelle prodotte e quantità di aggregati formati, causato dal carattere isolante del ricoprimento di allumina e dalla formazione di gradienti di potenziale sulla superficie della schiuma, ci hanno fatto desistere dal proseguire l'applicazione di questo metodo di sintesi.

Si è cercato allora di sintetizzare la fase attiva, per via elettrochimica, sotto forma di nanoparticelle incorporate nello strato di idrossido di alluminio mentre questo viene depositato sulla superficie della schiuma sfruttando l'elettrogenazione di basi al catodo. Dopo aver ottimizzato i parametri operativi conducendo delle prove con una lastrina di Pt, utilizzata come catodo, si è passati all'elettrosintesi del precursore del catalizzatore sulle schiume metalliche. Le analisi morfologiche e composizionali dei campioni prodotti utilizzando i parametri di sintesi precedentemente ottimizzati per la deposizione dell'idrossido di alluminio, hanno mostrato uno scarso ricoprimento di idrossido di alluminio

sulla schiuma e la formazione di particelle con dei diametri compresi in un intervallo di 30-800 nm, rivelando un'alta polidispersità nella grandezza delle particelle prodotte. Le analisi morfologiche condotte sul campione calcinato a 500°C dopo essere stato sintetizzato ad un potenziale di -1,2V vs SCE per un tempo di 3000s applicando il flusso di soluzione all'interno della cella, hanno mostrato che l'aggregazione delle nanoparticelle (favorita alle alte temperature) non è avvenuta nella quantità prevista. Sulla schiuma sono state infatti osservate delle nanoparticelle che non sembrano aver subito un sostanziale cambiamento nelle dimensioni rispetto a quelle riscontrate sul campione fresco. Il risultato ottenuto potrebbe essere un segno dell'avvenuta formazione di un sottilissimo film di idrossido sulla superficie della schiuma che ha inibito la formazione degli aggregati.

BIBLIOGRAFIA

- ¹A. Cybulski, J.A. Moulijn Structured Catalysts and Reactors, Taylor & Francis, 2006.
- ²R.M. Heck, S.Gulati, R.J. Farrauto, Chemical Engineering Journal 82 (2001) 149-156.
- ³W.M. Carty, P.W. Lednor, Current Opinion in Solid State & Materials Science 1 (1996), 88-95.
- ⁴P. Heidebrecht, M. Pfafferodt, K Sundmacher, Chemical Engineering Science 66 (2011) 4389-4402
- ⁵M.T. Kreutzer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Catalysis Today, 111 (2006) 11-118.
- ⁶K. Pangarkar, T.J. Schildhauer, J.R. van Ommen, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, J.A. Mouljin, Industrail & Engineering Chemistry Research 47 (2008) 3720-3751.
- ⁷F. Kapteijn, T.A. Nijhuis, J.J. Heiszwolf, J.A. Moulijn, Catalysis Today 66 (2001) 133-144.
- ⁸V. Tomasic, F. Jovic, Applied Catalysis A:General 311 (2006) 112-121.
- ⁹J.A. Moulijn, F. Kapteijn, Current Opinion in Chemical Engineering 2 (2013) 346-353.
- ¹⁰P.Avila, M.Montes, E.E. Mirò, Chemical Engineering Journal 109 (2005) 11-36.
- ¹¹J.L. Williams, Catalysis Today, 69 (2001) 3-9.
- ¹²D. Belmonte, G. Ottonello, M. Vetuschi Zuccolini, The Journal of Chemical Physics 138 (2013) 064-507
- ¹³J. Blanco, M. Yates, P. Avila, A. Bahamonde, Journal of Material Science 29 (1994) 5927-5933.
- ¹⁴G. Saracco, N. Russo, M. Ambrogio, C. Badini, V. Specchia, Catalysis Today 60 (2000) 33-41.
- ¹⁵E. Roncari, C. Galassi, C. Bassarello, Journal of the American Society 83 (2000) 2993-2998.
- ¹⁶L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi, Industrail & Engineering Chemistry Research 44 (2005) 4993-5002.
- ¹⁷J. Frauhammer, G. Eigenberger, L.v. Hippel, D. Arntz, Chemical Engineering Science 54 (1999) 3661-3670.
- ¹⁸J. Banhart, Progress in Materials Science 46 (2001) 559-632.

- ¹⁹Y. Diaz, A. Sevilla, A. Mònaco, F.J. Méndez, P. Rosales, L.García, J.L. Brito, *Fuel*, 110 (2013) 235-248.
- ²⁰J.R. Nicholls, W.J. Quadackers, *Materials Aspects in Automotive Catalytic Converters* Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 31.
- ²¹M.P. Brady, J.L. Smialek, J. Smith, D.L. Humphrey, *Acta Materialia* 45 (1997) 2357-2369.
- ²²L.M. Martínez T., O.Sanz, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 191-200.
- ²³D.M. Frías, S. Nouisit, I. Barrio, M. Montes, L.M. Martínez T, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Applied Catalysis A: General*. 325 (2007) 205-212.
- ²⁴L.M. Martínez T, D.M. Frías, M.A. Centeno, A.Paul, M.Montes, J.A. Odriozola, *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 390-397.
- ²⁵O. Sanz, F. Javier Echave, M. Sanchez, A. Monzòn, M. Montes, *Applied catalysis A: General* 340 (2008) 125-132.
- ²⁶O.Sanz, L.M. Martínez, F.J. Echave, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M.Montes, *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 324-332.
- ²⁷I. Yuranov, N. Dunand, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Applied catalysis B: Environmental* 36 (2002) 183-191.
- ²⁸T.J. Schildhauer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Industral & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 9556-9560.
- ²⁹www.sulzerchemtech.com.
- ³⁰S.Cimino, C.Allouis, R. Pagliara, G.Russo, *Catalysis Today* 171 (2011) 72-78.
- ³¹Yu. M. Meytal, M. Sheituch, *Applied catalysis A: General* 231 (2002) 1-16.
- ³²J. Banhart, *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 559-632.
- ³³G. Incera Garrido, F.C Patcas, S. Lang, B. Karaushaar-Czarnetzki, *Chemical Engineering Science* 63 (2008) 5202-5217.
- ³⁴M.V. Twigg, J.T. Richardson, *Chemical Engineering Research and Design* 80 (2002) 183-189.
- ³⁵D. T. Queheillalt, D.D. Hass, D.J. Sypeck, H.N.G. Wadley, *Journal of Materials Research* 16 (2001) 1028-1036.
- ³⁶R.Smojver, U.S. Patent 5 690 900 (1997), Ammonia oxidation catalyst.

- ³⁷M. Ambrogio, G. Saracco, V. Specchia, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1613-1621.
- ³⁸S.Cimino, L.Lisi, G.Mancino, M.Musiani, L. Vasquez-Gomez, E. Verlato, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 17040-17051.
- ³⁹L.J.I. Coleman, E. Croiset, W. Epling, *Catalysis Letters*, 128 (2009) 144-153.
- ⁴⁰B.Silberova, H.J. Venvik, A. Holmen, *Catalysis Today* 99 (2005) 69-76.
- ⁴¹T. Valdès-Solis, G. Maràn, A.B. Fuertes, *Microporous and Mesoporous Materials* 43 (2011) 113-126.
- ⁴²V.Meille, *Applied Catalysis A: General*, 315 (2006) 1-17.
- ⁴³Z.Shi, G.Song, A.Atrens, *Corrosion science* 48 (2006) 1939-1959.
- ⁴⁴O.Sanz, L.M. Martinez, F.J. Echave, M.I Dominguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M.Montes, *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 324-332.
- ⁴⁵N. Burgos, M. Paulis, M. Montes, *Journal of materials chemistry* 13 (2003) 1458-1467.
- ⁴⁶L. Giani, C. Cristiani, G. Groppi, E. Tronconi, *Applied Catalysis B* 62 (2006) 121-131.
- ⁴⁷H. Inoue, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997) 584–588.
- ⁴⁸M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catalysis Today* 69 (2001) 307-314.
- ⁴⁹J.P. Reymond, *Catalys Today* 69 (2001) 343-349.
- ⁵⁰L.C. Almeida, F.J. Echave, O. Sanz, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, *Studies in Surface Science and Catalysis* 175 (2010) 25-33.
- ⁵¹C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 815-824.
- ⁵²R. Zapf, G. Kolb, H. Pennemann, V. Hessel, *Chemical Engineering & Technology* 29 (2006) 1509-1512.
- ⁵³L.C. Almeida, F.J. Echave, O. Sanz, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, *Studies in Surface Science and Catalysis* 175 (2012) 25-33.
- ⁵⁴C. Cristiani, C.G. Visconti, E. Finocchio, P. Gallo Stampino, P. Forzatti, *Catalysis Today* 1475 (2009) 524-529.
- ⁵⁵G. Lefèvre, M. Duc, M. Fédoroff, *Journal of Colloid and Interface Science* 269 (2004) 274-282.

- ⁵⁶C.R. Evanko, R.F. Delisio, D.A. Dzombak, J.W. Novak Jr., *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 125 (1997) 95-107.
- ⁵⁷C. Cristiani, M. Valentini, M. Merazzi, S. Neglia, P. Forzatti, *Catalysis Today*, 105 (2005) 492-498.
- ⁵⁸K. Prabhakaran, S. Ananthakumar, C. Pavithran, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 4827-4831.
- ⁵⁹A.V. Boix, J.M. Zamaro, E.A. Lombardo, E. E. Mirò, *Applied Catalysis* 46 (2003) 121-132.
- ⁶⁰V. Meille, S. Pallier, P. Rodriguez, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 336 (2009) 104-109.
- ⁶¹E. Tronconi, G. Groppi, *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 6021-6036.
- ⁶²G. Groppi, W. Ibashi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Chemical Engineering Journal* 82 (2001) 57-71.
- ⁶³N. Rao peela, A. Mubayi, D. Kunzru, *Catalysis Today* 147 (2009) 17-23.
- ⁶⁴A. K. Magalicherla, D. Kunzru, *Journal of Applied Ceramic Technology* 8 (2011) 430-436.
- ⁶⁵T. Vergunst, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Applied catalysis A: General* 213 (2001) 179-187.
- ⁶⁶L. Villegas, F. Masset, N. Guilhaume, *Applied Catalysis* 320 (2007) 43-55.
- ⁶⁷S. Thybo, S. Jensen, J. Johansen, T. Johannessen, O. Hansen, U.J. Quaade, *Journal of Catalysis* 223 (2004) 271-277.
- ⁶⁸Z. Shan, W.E.J. van Kooten, O.L. Oudshoorn, J.C. Jansen, H. van Bekkum, C.M. van den Bleek, H.P.A. Calis, *Microporous and Mesoporous Materials* 34 (2000) 81-91.
- ⁶⁹L. Li, B. Xue, J. Chen, N. Guan, F. Zhang, D. Liu, H. Feng, *Applied Catalysis A: General* 292 (2005) 312-321.
- ⁷⁰K.S. Yang, Z. Jiang, J.S. Chung, *Surface and Coatings Technology* 168 (2003) 103-110
- ⁷¹L. De Rogatis, M. Cargnello, V. Gombac, B. Lorenzut, T. Montini, P. Fornasiero, *ChemSusChem* 3 (2010) 24-42.
- ⁷²B. Roldan Cuenya, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3127-3150.
- ⁷³F. Zaera, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 2746-2762.
- ⁷⁴R. Narayanan, M. A. El.Sayed, *The Journal of Physical Chemistry* 109 (2005) 12663-12676.
- ⁷⁵X. Yu, S. Ye, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 133-144.

- ⁷⁶P.J. Collier, J.A Iggo, R. Whyman, *Journal of molecular Catalysis* 146 (1999) 149-157.
- ⁷⁷ Q. Wang, H. Liu, M Han, X Li, D Jiang, *Journal of Molecular Catalysis* 118 (1997) 145-151.
- ⁷⁸ H. Bonnemann, R.M. Richards, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2001 (2001) 2455-2480.
- ⁷⁹ A. Roucoux, J. Schultz, H. Patin, *Chemical Reviews*, 102 (2002) 3757-3778.
- ⁸⁰ H. Bonnemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. SchulzeTilling, K. Seevogel, K. Siepen, *Journal of Organometallic. Chemistry* 520 (1996) 143-162
- ⁸¹ G. Schmid, *Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*, VCH Publishers, 1994
- ⁸² W. Yu, H. Liu, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 1205-1207.
- ⁸³ L. Balogh, D.A Tomalia, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 7355-7356.
- ⁸⁴ M. Zhao, R. M. Crooks, *Angewandte Chemie International* 38 (1999) 364-366.
- ⁸⁵ S. Albonetti, M. B Losi, A. Migliori, L. Ortolani, V. Morandi, G. Baldi, A. Barzanti, M. Dondi, *Studies in Surface Science and Catalysis* 175 (2010) 621-624.
- ⁸⁶ S. Albonetti, T. Pasini, A. Lolli, M. Blosi, M. Piccinini, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, D.J. Morgan, A.F. Carley, G.J. Hutchings, F. Cavani, *Catalysis Today* 195 (2012) 120-126.
- ⁸⁷ D. De Caro, J.S. Bradley, *New Journal of Chemistry* 22 (1998) 1267-1273.
- ⁸⁸ M.T. Swihart, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 8 (2003) 127-133.
- ⁸⁹ C.W. Chen, T. Serizawa, M. Akashi, *Chemistry of Materials* 11 (1999), 1381-1389.
- ⁹⁰ G. Buldroni, A. Corma, *Angewandte Chemie* 118 (2006) 3406-3409.
- ⁹¹ L. De Rogatis, M. Cargnello, V. Gombac, B. Lorenzut, T. Montini, P. Fornasiero, *ChemSusChem* 3 (2010) 24-42.
- ⁹² G. H. A. Therese, P. V. Kamath, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 1195-1204.
- ⁹³ M.T. Reetz, W. Helbig, S.A. Quaiser, In *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications*; Fu¨rstner, A., Ed.; VCH: New York, 1996; pp 279-297.
- ⁹⁴ M.T Reetz, W. Helbig, *Journal of the American Chemical Society* 116 (1994) 7401-7402.
- ⁹⁵ B. Ballarin, M. Gazzano, E. Scavetta, D. Tonelli, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 15148-15154.

- ⁹⁶A. Mignani, B. Ballarin, E. Boanini, M.C. Cassani, *Electrochimica Acta* 115 (2014) 537-545.
- ⁹⁷A. Mignani, B. Ballarin, M. Giorgetti, E. Scavetta, D. Tonelli, E. Boanini, V. Prevot, C. Mousty, A. Iadecola, *Journal of Physical Chemistry* 117 (2013), 16221-16230.
- ⁹⁸E. Scavetta, S. Stipa, D. Tonelli, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 2838-2842.
- ⁹⁹W. Zhao, X. Zhou, Z. Xue, B. Wu, X. Liu, X. Lu, *Journal of Material Science* 48 (2013) 2566-2573.
- ¹⁰⁰F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, V. Rosetti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 563-572.
- ¹⁰¹F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Studies in Surface Science and Catalysis* 175 (2010) 51-58.
- ¹⁰²G.H.A. Therese, P.V. Kamath, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 539-543.
- ¹⁰³R.S. Jayashree, P.V. Kamath, *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 449-454.
- ¹⁰⁴D. Devillers, T. Baudin, M.T. Dinh Thi, E. Mahé, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2369-2377.
- ¹⁰⁵T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, *Journal of Materials Science Letters* 19 (2000) 1715-1718.
- ¹⁰⁶Y. Fu, D. Wei, M.B. Ji, L. Li, P.K. Shen, J. Zhang, *Nanoscale Research Letters* 3 (2008) 431-434.
- ¹⁰⁷S. Otani, J. Katayama, H. Umemoto, M. Matsuoka, *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) 551-556.
- ¹⁰⁸M. Monti, P. Benito, F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Electrochimica Acta* 108 (2013) 596-604.
- ¹⁰⁹F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Catalysis Today* 157 (2010) 183-190.