

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

**Sistemi a base di Pt/ossido di grafene
per la riduzione catalitica del
5-idrossimetilfurfurale**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Christian Landini

RELATORE

Prof. Giuseppe Fornasari

CORRELATORE

Dott.ssa. Patricia Benito Martin

Dott.ssa Alice Lolli

Prof.ssa Stefania Albonetti

Sessione I

Anno Accademico 2014-2015

Parole chiave

ossido di grafene

ossido di grafene ridotto

platino

titania

idrossimetilfurfurale

bisidrossimetilfurano

idrogenazione

Sommario

1	Scopo della tesi	1
2	Introduzione	3
2.1	Bioraffineria	3
2.1.1	Utilizzo delle biomasse.....	6
2.1.2	5-idrossimetilfurfurale (HMF).....	12
2.1.3	Applicazioni dell'HMF	14
2.2	Ossido di grafene.....	20
2.2.1	Sintesi dell'ossido di grafene.....	21
2.2.2	Struttura dell'ossido di grafene.....	23
2.2.3	Proprietà dell'ossido di grafene	27
2.2.4	Applicazioni	29
3	Parte sperimentale	42
3.1	Preparazione dei campioni	42
3.1.1	Catalizzatori in polvere	42
3.1.2	Catalizzatori in pellets	42
3.1.3	Deposizione di ossido di grafene su lastre di Pt.....	44
3.2	Caratterizzazione.....	45
3.2.1	Diffrazione ai raggi X.....	45
3.2.2	Spettroscopia IR.....	46
3.2.3	Spettroscopia Raman.....	48
3.2.4	Adsorbimento/desorbimento di N ₂ a -196°C.....	50
3.2.5	Analisi SEM-EDS (Microscopio elettronico a scansione – Spettroscopia a Raggi X a dispersione di energia).....	51
3.2.6	HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)	53
3.2.7	Analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR).....	53
3.3	Prove catalitiche	54

3.3.1	Analisi della miscela di reazione	56
4	Risultati e discussione	59
4.1	Ottimizzazione delle condizioni di reazione	59
4.1.1	Caratterizzazione dei catalizzatori	59
4.1.2	Catalizzatori freschi.....	60
4.1.3	Catalizzatori ridotti	64
4.1.4	Prove catalitiche.....	67
4.1.5	Caratterizzazione dei catalizzatori scaricati	71
4.1.6	Scelta delle condizioni di reazione	74
4.2	Catalizzatori strutturati con ossido di grafene	77
4.2.1	Scelta del supporto strutturato	77
4.2.2	Influenza dell'area superficiale e del trasferimento di materia	78
4.2.3	Campioni con l'ossido di grafene	84
4.2.4	Confronto con altri catalizzatori a base di carbone	98
	Studio dell'influenza del precursore di Pt nei catalizzatori	105
4.2.5	Caratterizzazione dei catalizzatori	106
4.2.6	Prove catalitiche.....	111
4.2.7	Caratterizzazione dei catalizzatori scaricati	114
5	Conclusioni	121

1 Scopo della tesi

Negli ultimi anni, i materiali grafenici hanno avuto uno sviluppo considerevole dovuto alle loro notevoli proprietà elettroniche, meccaniche e catalitiche. Tra questi materiali vi è l'ossido di grafene, che è la forma ossidata del grafene. L'ossido di grafene anche se non è un conduttore e non presenta proprietà meccaniche uguali a quelle del grafene, essendo caratterizzato da una elevata quantità di gruppi funzionali contenenti ossigeno sia sulla superficie (gruppi eteri, epossidici, alcoli) che sui bordi (gruppi carbonilici e carbossilici), è altamente disperdibile in acqua. Questa peculiare caratteristica permette il suo utilizzo come catalizzatore nelle reazioni in fase liquida. Infatti, questo materiale presenta numerose applicazioni nel campo della catalisi sia come catalizzatore sia come supporto di specie attive, giacché l'elevata area superficiale permette di disperdere meglio la fase attiva. Uno dei campi in cui i materiali grafenici possono essere impiegati come catalizzatori è la bioraffineria, che è un insieme di processi che trasformano le biomasse in una vasta gamma di prodotti, utilizzati come carburanti e per la produzione di prodotti chimici. Uno dei principali derivati da biomasse è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), composto ottenibile da processi di idrolisi e disidratazione di polisaccaridi come cellulosa e saccarosio. L'HMF è un reagente di partenza per la produzione di una svariata quantità di prodotti, ottenibili attraverso reazioni di riduzione, ossidazione, epossidazione ed apertura dell'anello.

In questa tesi è stata investigata la reazione di riduzione selettiva del gruppo aldeidico di HMF per ottenere 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF), utilizzato per la produzione di schiume poliuretatiche, poliesteri e come intermedio per la produzione di acido adipico ed esametilediammina. Attualmente, per la produzione industriale di BHMF, vengono utilizzati catalizzatori Ni-Raney o catalizzatori supportati aventi come fase attiva Cu, Pt, Pd, Co, Cr, Mo che operano ad elevate temperature ed elevate pressioni di H₂. Per questo motivo, nel mio lavoro di tesi si è cercato di sviluppare un catalizzatore in grado di operare a bassa temperatura e con basse pressioni di H₂, utilizzando acqua come solvente.

Lo scopo di questo lavoro è stato quindi lo studio e la caratterizzazione di catalizzatori eterogenei in pellet a base di Pt/ossido di grafene/ossidi ceramici (TiO₂, Al₂O₃) e la loro applicazione nella reazione di riduzione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF) in fase liquida.

Per lo sviluppo del catalizzatore sono state indagate diverse vie di sintesi (codeposizione e deposizione sequenziale di GO e sale metallico) e diversi precursori di Pt, H₂PtCl₆ ed

Scopo della tesi

$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, aventi diversa carica superficiale e quindi diversa interazione con l'ossido di grafene.

Per conoscere le condizioni ottimali di reazione, selezionare il supporto ottimale (Al_2O_3 o TiO_2) e studiare l'influenza dell'area superficiale sono stati preparati catalizzatori tradizionali di riferimento in polvere. Le prestazioni dei catalizzatori in polvere sono state inoltre confrontate con i catalizzatori analoghi in pellet per verificare l'influenza del trasferimento di materia.

Infine, si è studiata l'influenza del GO nell'attività catalitica utilizzando due diverse forme cristalline di titania (anatase e rutilo). I dati catalitici ottenuti sono stati confrontati con dei catalizzatori convenzionali in polvere di Pt supportato su carbone (grafene e carbone attivo).

Le proprietà dei catalizzatori preparati sono state messe in relazione con la loro attività catalitica.

2 Introduzione

2.1 Bioraffineria

Durante lo scorso secolo, la nascita e la successiva espansione del settore automobilistico e di quello dei trasporti hanno determinato un incremento elevato del consumo del petrolio. Infatti, l'85% del consumo del petrolio grezzo è destinato ai carburanti, mentre solamente il 10% è rivolto alla produzione di prodotti chimici.¹

Attualmente, l'aumento della richiesta energetica in particolare da parte dei paesi in via di sviluppo, la diminuzione delle risorse disponibili, i rischi geopolitici connessi alla distribuzione non omogenea di queste fonti nel mondo e la presenza di più severe politiche ambientali hanno portato il tema energetico al centro del dibattito scientifico.² Infatti, la criticità della situazione ha portato ad un cambiamento delle politiche energetiche globali, al fine di ricercare tecnologie alternative e fonti di energia sostenibili.³ Risulta quindi necessario sviluppare un'economia basata sulle risorse rinnovabili per la produzione di carburanti e prodotti chimici.⁴ A questo proposito la bioraffineria, ovvero l'insieme di processi che trasformano le biomasse in una vasta gamma di prodotti utilizzabili in chimica e come carburanti, risulta essere una valida alternativa per la diversificazione delle fonti energetiche.⁵ Il principale problema nell'utilizzo delle biomasse in chimica rimane tuttora l'elevato costo di lavorazione perché i nuovi processi che sono stati sviluppati devono essere ancora ottimizzati dal punto di vista economico. Questo implica che il costo del prodotto finale sia elevato e rende questo tipo di prodotti meno competitivi rispetto ai prodotti derivanti da processi che sfruttano fonti non rinnovabili, da tempo ottimizzati.

Uno schema di bioraffineria è riportato in Figura 1. L'obiettivo principale della bioraffineria è lo sviluppo di processi più efficienti dal punto di vista energetico e più sostenibili dal punto di vista ambientale ed economico, valorizzando coprodotti e sottoprodotti ed ottimizzando gli ingressi (energia, acqua, materie prime) e le uscite (energia, prodotti, trattamento dei rifiuti). Esistono diversi processi (Figura 2) per la conversione delle biomasse, tra cui si possono trovare la gassificazione (producendo syngas), la pirolisi (bio-olio) e la fermentazione

Introduzione

(bio-gas). Inoltre, le biomasse possono essere convertite mediante processi di idrolisi, fermentazione e reazioni catalitiche per ottenere le molecole piattaforma, che sono molecole a basso peso molecolare dalle quali si possono ottenere numerosi prodotti ad alto valore aggiunto.⁶

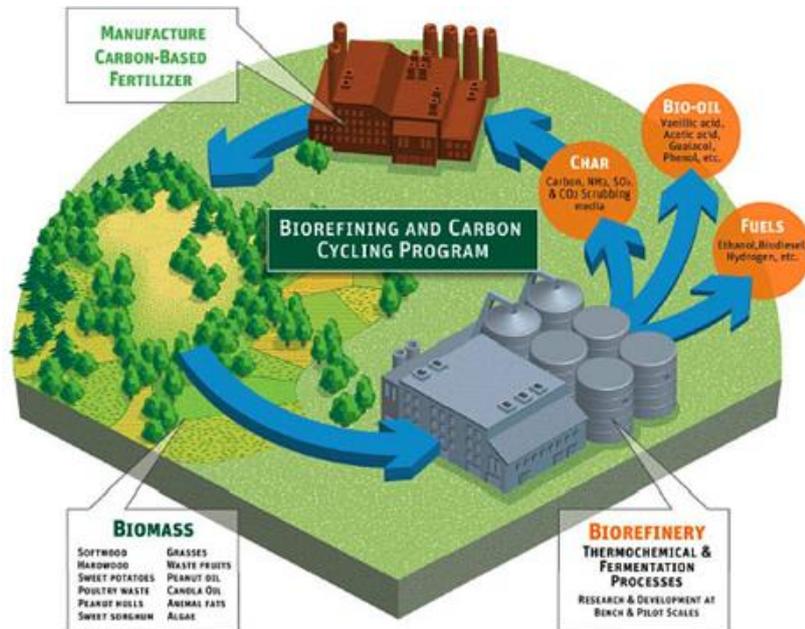


Figura 1 Schema di una bioraffineria.⁷

Ultimamente, il costo delle molecole piattaforma ottenute tramite l'utilizzo di biomasse ha dimostrato una riduzione progressiva nel tempo e si è rivelato inferiore rispetto ai processi che utilizzano risorse non rinnovabili.⁶ Questo significa che l'utilizzo di fonti rinnovabili per la produzione di combustibili e prodotti chimici, risulta effettivamente una valida alternativa che in futuro potrà essere più competitiva a livello economico. Inoltre per ottimizzare maggiormente questi processi, lo sfruttamento industriale delle biomasse è stato incentivato, anche economicamente, da agenzie governative ed organizzazioni industriali. Tra i principali vantaggi dell'utilizzo di biomasse vi è la riduzione della produzione di rifiuti e di sottoprodotti, dovuta alla diminuzione del numero di stadi dei processi perché nelle molecole ottenute sono già presenti diversi gruppi funzionali. Inoltre le biomasse essendo biodegradabili e biocompatibili portano un vantaggio economico perché i prodotti ottenuti possono essere venduti come biologici e/o naturali. Un ulteriore vantaggio legato allo sfruttamento delle biomasse è la riduzione dell'immissione di gas serra nell'atmosfera: la CO₂ prodotta viene consumata dalle altre biomasse che nel frattempo crescono,

Introduzione

contrariamente a quanto accade utilizzando combustibili fossili che sono i principali responsabili dell'aumento della CO₂ nell'atmosfera.

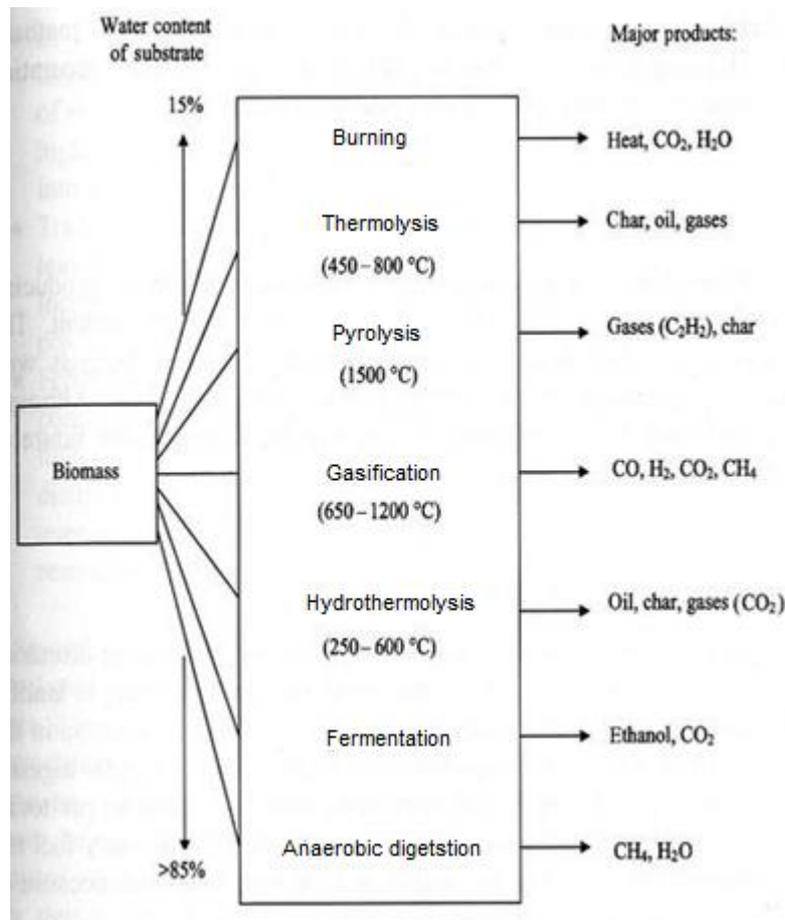


Figura 2 Conversione della biomassa in diverse condizioni.⁸

La bioraffineria del futuro sarà simile alla attuale petrolchimica perché si costruiranno dei processi integrati, ottimizzando così sia l'efficienza energetica che l'utilizzo delle risorse, come già avviene per la petrolchimica dato che si ha una completa comprensione del processo di conversione. Analogamente a quanto è avvenuto per i processi petrolchimici di raffineria anche per la bioraffineria sarà possibile avere una conoscenza più approfondita di tutti i processi coinvolti.⁹

Lo sviluppo della bioraffineria richiede una valutazione di tutte le tecnologie possibili per ottenere il prodotto finale, come processi enzimatici, catalitici e termochimici. Queste tipologie di processo possono essere condotte sia in fase gassosa, come per la gassificazione delle biomasse, sia in fase liquida, dove si può lavorare a più basse temperature, come per l'isomerizzazione di carboidrati. Sono stati individuati dodici prodotti chimici ad alto valore aggiunto, come

Introduzione

mostrato in Tabella 1, che vengono sintetizzati sia da carboidrati che da gas di sintesi.¹⁰ I composti, che sono stati scelti, sono oggetto di studio in numerosi articoli in letteratura e sono considerati importanti molecole piattaforma per la sintesi di numerosi composti utilizzabili in diversi settori.

1,4 succinic, fumaric and malic acids
2,5 furan dicarboxylic acid
3 hydroxy propionic acid
aspartic acid
glucaric acid
glutamic acid
itaconic acid
levulinic acid
3-hydroxybutyrolactone
glycerol
sorbitol
xylitol/arabinitol

Tabella 1 Dodici prodotti chimici ad alto valore aggiunto derivanti dalle biomasse¹¹

2.1.1 Utilizzo delle biomasse

Le biomasse possono essere suddivise in tre tipologie:

- 1) rifiuti dell'agricoltura, della foresta, dell'industria alimentare (contengono principalmente sostanza lignocellulosiche);
- 2) coltivazioni usate per l'alimentazione (contengono principalmente oli, grassi, carboidrati e proteine);
- 3) coltivazioni dedicate alla chimica ed all'energia (contengono principalmente materiale lignocellulosico).

Un'altra classificazione in uso suddivide le biomasse in tre generazioni:

- 1) biomasse derivanti dall'alimentazione;
- 2) biomasse provenienti dagli scarti di attività;
- 3) biomasse derivanti da modifiche genetiche di coltivazione energetiche o alimentare per facilitarne l'uso in chimica.¹²

In bioraffineria le principali biomasse utilizzate sono quelle lignocellulosiche perché non competono con il cibo e si stima che la loro produzione mondiale sia di 10¹⁰ milioni di tonnellate.¹³ I materiali lignocellulosici hanno numerosi vantaggi come il loro basso costo rispetto a quello delle materie prime agricole perché non richiedono terreni coltivabili e fertilizzanti per crescere, e non sono in

concorrenza con il settore alimentare.^{14,15} I materiali lignocellulosici sono costituiti da cellulosa, da emicellulosa e da lignina come si vede in Figura 3.

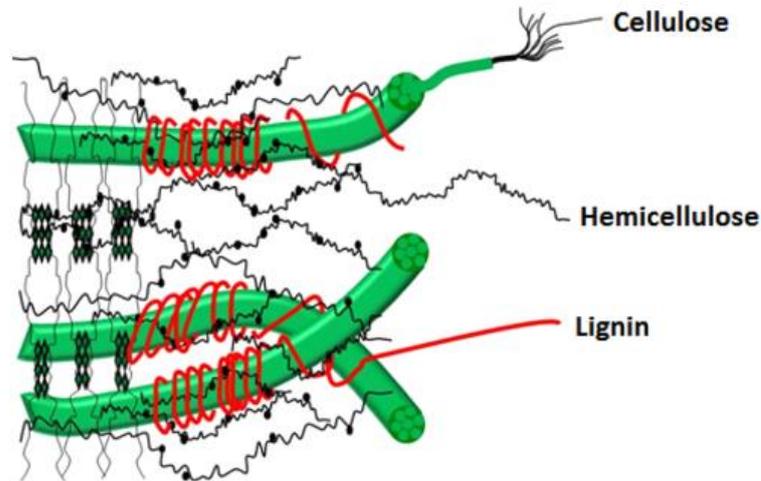


Figura 3 Struttura della biomassa lignocellulosica²

La cellulosa è uno dei principali componenti presenti nella biomassa ed è anche il biopolimero maggiormente presente nel mondo. Essa è un polisaccaride composto da unità di glucosio legate tra di loro da legami β -1,4-glicosidici, dove i gruppi idrossili sono orientati in modo tale da avere dei legami ad idrogeno intra- ed intermolecolari.¹⁶ Quest'ordine nella struttura permette alla cellulosa di cristallizzare e quindi conferisce una maggiore forza meccanica alle piante.

L'emicellulosa è un etero polimero composto da vari monosaccaridi, incluso il D-glucosio, il D-xylosio ed il D-mannosio. Il grado di idratazione che la rende più idrolizzabile rispetto alla cellulosa, dipende dal tipo di zuccheri e diminuisce nel seguente ordine: xylosio, mannosio e glucosio.

La lignina è una complessa rete di tre differenti unità di fenilpropani: p-idrossimetilfenile, guaiacile e siringile. ed è attaccata all'emicellulosa da legami covalenti che formano la rigida matrice dei materiali lignocellulosici.²

Tuttavia, poiché le biomasse lignocellulosiche possono derivare da diverse piante, è possibile trovare assieme ai tre principali componenti precedentemente elencati, anche altre sostanze. Ad esempio, alcune frazioni di biomasse prodotte dagli scarti industriali possono presentare grandi quantità di amido che derivano da lavorazioni di mais e patata.² L'amido è un polisaccaride con legami α caratterizzato da due componenti: 20-30% di amilosio lineare ed un 70-80% di amilopectina. L'idrolisi dell'amido, come per la cellulosa, porta alla formazione

Introduzione

del D-glucosio ed ad altri prodotti di degradazione come l'HMF, l'acido levulinico e l'acido formico.¹⁷

La diversa composizione della biomassa (Tabella 2) determina l'esistenza di diverse interazioni tra le varie frazioni che possono rendere la struttura molto complessa e resistente ai pretrattamenti necessari per separare i materiali lignocellulosici nei suoi componenti; questo determina la scelta di metodi più o meno aggressivi e costosi.¹⁸

lignocellulosic material	cellulose (%)	hemicellulose (%)	lignin (%)
hardwood stems	40–55	24–40	18–25
softwood stems	45–50	25–35	25–35
nut shells	25–30	25–30	30–40
corn cobs	45	35	15
grasses	25–40	35–50	10–30
paper	85–99	0	0–15
wheat straw	30	50	15
sorted refuse	60	20	20
leaves	15–20	80–85	0
cotton seed hairs	80–95	5–20	0
newspaper	40–55	25–40	18–30
waste papers from chemical pulps	60–70	10–20	5–10
primary wastewater solids	8–15		
solid cattle manure	1.6–4.7	1.4–3.3	2.7–5.7
coastal bermudagrass	25	35.7	6.4
switchgrass	45	31.4	12
swine waste	6.0	28	na

Tabella 2 Contenuto di cellulosa, emicellulosa e lignina nei vari residui dell'agricoltura e nei rifiuti¹⁹

Gli obiettivi dei processi di pretrattamento sono di rimuovere la lignina e l'emicellulosa e di ridurre la cristallinità della cellulosa ed aumentare la porosità del materiale lignocellulosico. I pretrattamenti, però, devono soddisfare alcuni requisiti come ad esempio facilitare la formazione di zuccheri mediante idrolisi, evitare la degradazione o la perdita di carboidrati, evitare la formazione di sottoprodotti che possono inibire i successivi processi di idrolisi e di fermentazione; inoltre, devono avere costi bassi. I metodi di pretrattamento si possono suddividere in varie categorie:

- metodi fisici (macinazione e pirolisi);
- fisico-chimici (steam-explosion, Ammonia Fiber Explosion, Carbon dioxide explosion);
- chimici (ozonolisi, idrolisi acida, idrolisi basica, Organosolv process);
- biologici;
- elettrici.¹⁹

Introduzione

La macinazione della biomassa è un metodo fisico che distrugge la lignina però richiede un consumo energetico molto elevato. Invece, la pirolisi decompone rapidamente la cellulosa in prodotti gassosi; è possibile abbassare i costi di processo e lavorare a temperature più basse anche se il processo di decomposizione alle basse temperature richiede tempi di degradazione più lunghi. Tuttavia, è possibile favorire la decomposizione aumentando il contenuto di ossigeno.¹⁹

Tra i pretrattamenti chimico-fisici, il processo più utilizzato è lo steam-explosion, che consiste nel trattare la biomassa con vapore saturo ad alta pressione, seguito da una rapida riduzione della pressione che genera un'esplosione per decompressione. Questo permette di degradare l'emicellulosa e la lignina e di idrolizzare la cellulosa. Questo processo però, non rompe completamente la lignina e genera composti che possono inibire i microrganismi che vengono utilizzati nei processi successivi.²⁰ Invece, il processo Ammonia Fiber Explosion (AFEX) è un processo molto simile allo steam-explosion però al posto di utilizzare vapore saturo ad alta pressione, sfrutta ammoniaca liquida ad alta temperatura e pressione, che viene drasticamente ridotta proprio come accade nello Steam Explosion. Il limite di questo processo è che non è utilizzabile in presenza di biomasse che hanno un elevato contenuto di lignina.¹⁹ È stato sviluppato anche un altro metodo di pretrattamento fisico-chimico, il Carbon Dioxide Explosion che sfrutta lo stesso procedimento degli altri due metodi ma utilizza CO₂ supercritica. La CO₂ disciolta in acqua forma H₂CO₃ che ne aumenta l'acidità e quindi incrementa anche l'idrolisi. Tuttavia, le rese che sono state ottenute mediante questo sistema sono minori rispetto a quelle ottenute sia con lo steam-explosion che con il processo AFEX.²¹

Sono stati messi a punto anche processi chimici come l'ozonolisi, che sfrutta l'ozono per degradare principalmente la lignina; l'emicellulosa invece viene leggermente degradata mentre la cellulosa rimane tal quale. Per questo motivo sono stati sviluppati altri metodi come l'idrolisi acida e basica che consiste nel trattare la biomassa con acidi inorganici come H₂SO₄, HCl oppure con basi come NaOH, KOH. Va inoltre sottolineato che il processo di idrolisi acida richiede tempi minori per degradare la biomassa rispetto a quello basico. Comunque, questi processi sono costosi perché necessitano di apparecchiature resistenti alla corrosione; inoltre gli acidi utilizzati sono tossici e pericolosi e devono essere

Introduzione

neutralizzati alla fine del processo.¹⁹ Un altro processo utilizzato è Organosolv, che consiste nell'impiegare un solvente organico (metanolo, etanolo, acetone) che in presenza di un catalizzatore acido come l'acido ossalico o l'acido salicilico rompe i legami tra la lignina e l'emicellulosa. Il vantaggio di questo processo è che il solvente può essere riciclato riducendo i costi; tuttavia occorre tener presente che è necessario rimuovere attentamente il solvente perché inibisce l'azione dei microrganismi che vengono impiegati successivamente.¹⁹

I processi biologici, utilizzano i microrganismi per degradare la lignina e l'emicellulosa, portando ad un minor consumo di energia ed all'utilizzo di condizioni di reazione blande, anche se le rese dell'idrolisi sono piuttosto basse.¹⁹

Per quanto riguarda i processi elettrici, è stato messo a punto il metodo Pulse-electric-field. Con questo sistema, il campione viene posizionato tra due elettrodi e viene colpito da un elevato voltaggio per pochi microsecondi. Con questo sistema si possono creare dei pori nelle membrane cellulari che facilitano il successivo attacco acido o enzimatico che rompe la cellulosa negli zuccheri che la costituiscono.¹⁹

Dato che le biomasse sono strutture molto complesse, non è semplice decidere quale pretrattamento sia migliore; è necessario prendere in considerazione i vantaggi e gli svantaggi di ogni metodologia che si ha a disposizione come è raffigurato in Tabella 3.

pretreatment process	advantages	limitations and disadvantages
mechanical comminution	reduces cellulose crystallinity	power consumption usually higher than inherent biomass energy
steam explosion	causes hemicellulose degradation and lignin transformation; cost-effective	destruction of a portion of the xylan fraction; incomplete disruption of the lignin-carbohydrate matrix; generation of compounds inhibitory to microorganisms
AFEX	increases accessible surface area, removes lignin and hemicellulose to an extent; does not produce inhibitors for downstream processes	not efficient for biomass with high lignin content
CO ₂ explosion	increases accessible surface area; cost-effective; does not cause formation of inhibitory compounds	does not modify lignin or hemicelluloses
ozonolysis	reduces lignin content; does not produce toxic residues	large amount of ozone required; expensive
acid hydrolysis	hydrolyzes hemicellulose to xylose and other sugars; alters lignin structure	high cost; equipment corrosion; formation of toxic substances
alkaline hydrolysis	removes hemicelluloses and lignin; increases accessible surface area	long residence times required; irrecoverable salts formed and incorporated into biomass
organosolv	hydrolyzes lignin and hemicelluloses	solvents need to be drained from the reactor, evaporated, condensed, and recycled; high cost
pyrolysis	produces gas and liquid products	high temperature; ash production
pulsed electrical field	ambient conditions; disrupts plant cells; simple equipment	process needs more research
biological	degrades lignin and hemicelluloses; low energy requirements	rate of hydrolysis is very low

Tabella 3 Processi usati per il pretrattamento dei materiali lignocellulosici.¹⁹

Introduzione

Per questo motivo, la trasformazione delle materie prime in sostanze che possono essere utilizzate come building blocks per combustibili e composti chimici è molto difficile.²² La produzione di biocombustibili o di altri prodotti ad alto valore aggiunto richiede diversi passaggi come l'idrolisi di polisaccaridi immobilizzati, la loro successiva trasformazione, separazione della lignina dai residui ed infine la purificazione del prodotto finale.³

Le molecole piattaforma che si possono ottenere sono molteplici tra cui sono presenti diversi polioli come il glicerolo ed acidi carbossilici come l'acido citrico, tartarico e succinico. Il glicerolo, che è sempre stato utilizzato nell'industria farmaceutica, cosmetica, ora sta trovando largo impiego per la produzione di prodotti chimici e biocarburanti visto che è ottenuto in grandi quantità come sottoprodotto nel processo industriale per la produzione di biodiesel. In aggiunta, si stanno sviluppando processi di polimerizzazione che utilizzano il glicerolo come monomero per ottenere degli oligliceroli che servono nella produzione di cosmetici, lubrificanti, additivi per i cibi.

Un'altra famiglia di molecole piattaforma molto importante è quella dei furani perché dai composti furanici di prima generazione si possono ottenere svariati prodotti con strategie sintetiche simili a quelle dei derivati del petrolio. Il principale composto di questa famiglia è il furfurale, che si ottiene dalla disidratazione degli zuccheri che derivano dalla depolimerizzazione idrolitica acido catalizzata dell'emicellulosa derivante dagli scarti dell'agricoltura e della lavorazione del legno. Il furfurale principalmente viene convertito in alcol furfurilico, precursore per la sintesi di resine. L'altro capostipite della famiglia dei furani è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF). Quest'ultimo si sintetizza idrolizzando la cellulosa a glucosio, che successivamente isomerizza formando il fruttosio, che viene disidratato in catalisi acida.¹ L'idrossimetilfurfurale può essere convertito in numerosi prodotti d'interesse industriale come mostrato in Figura 4. Alcuni dei principali prodotti di riduzione sono il dimetilfurano (DMF) ed il bisidrossimetilfurano (BHMF).

Introduzione

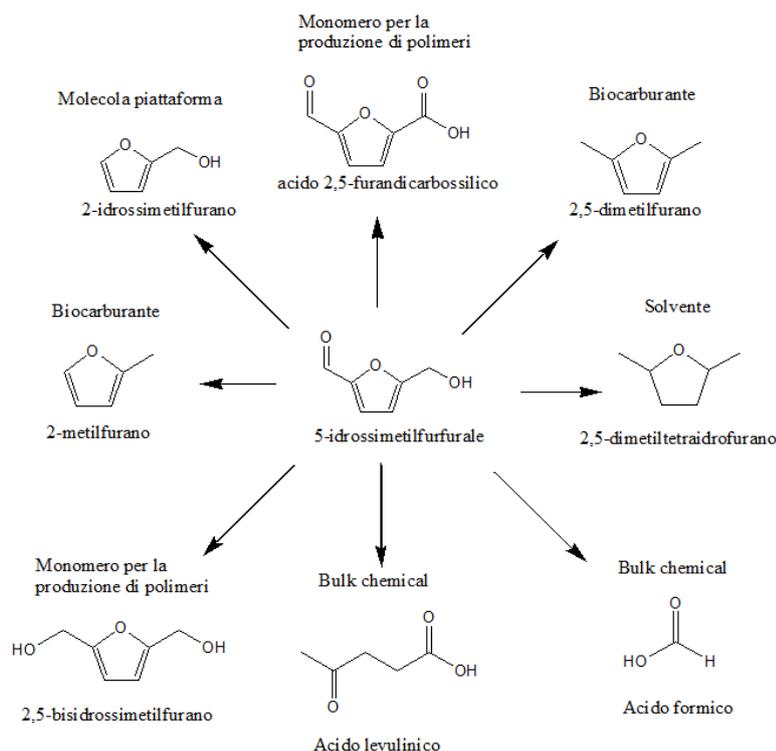


Figura 4 Principali prodotti derivanti dall'HMF

2.1.2 5-idrossimetilfururale (HMF)

Il 5-idrossimetilfururale (HMF) si sintetizza idrolizzando polisaccaridi come la cellulosa ed il saccarosio per ottenere i monosaccaridi, che vengono successivamente disidratati perdendo tre molecole d'acqua; il catalizzatore utilizzato in entrambi gli stadi è acido.

Il meccanismo di disidratazione del fruttosio e del glucosio può avvenire sia partendo dalla molecola lineare che dalla trasformazione del sistema ciclico come mostrato in Figura 5.¹ Il processo di formazione dell'HMF è maggiormente selettivo se si parte da fruttosio perché il glucosio, dato che si trova prevalentemente in forma ciclica, enolizza più difficilmente.²³

Introduzione

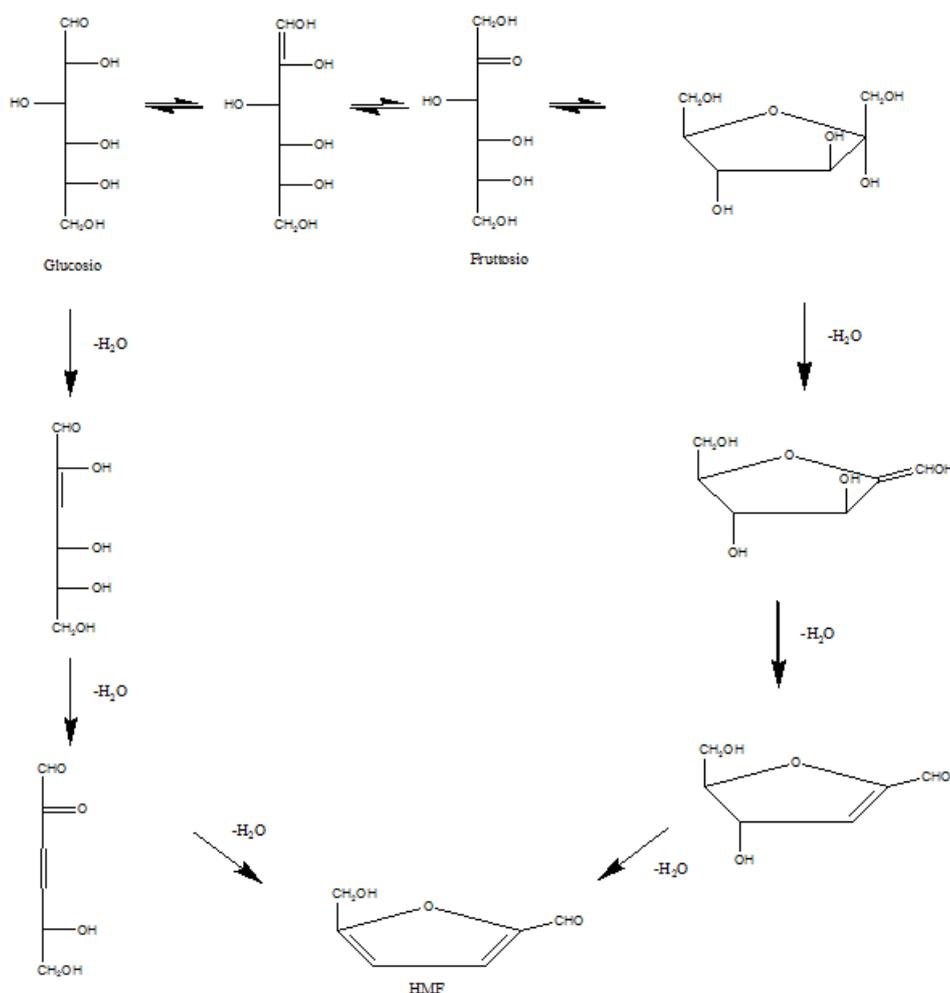


Figura 5 Meccanismo di formazione dell'HMF.¹

Sono stati studiati svariati mezzi per la disidratazione di esosi e pentosi e i processi in fase acquosa, anche se sono meno selettivi, sono i migliori dal punto di vista ambientale. Questa reazione se condotta in fase acquosa e pH acido può portare alla formazione di prodotti consecutivi come l'acido formico e l'acido levulinico.²⁴ Un'altra reazione secondaria parallela che può avvenire in presenza di un ambiente basico è l'autocondensazione dell'HMF, che forma polimeri ad alto peso molecolare. Per quanto riguarda i catalizzatori studiati per la sintesi dell'HMF è possibile notare che sono state ottenute elevate selettività partendo dal fruttosio utilizzando catalizzatori a base di vanadio fosfato in catalisi eterogenea, anche se la conversione del fruttosio è molto bassa.²⁵

Sono stati studiati anche sistemi che utilizzano solventi organici come il DMSO e come catalizzatore resine acide²⁶; questi sistemi hanno mostrato una resa più elevata, evitando la formazione di acido levulinico. Tuttavia, utilizzando questo processo la separazione dell'HMF risulta più complessa ed avviene anche la

formazione di sottoprodotti tossici a base di zolfo. Un'altra problematica riscontrata durante la sintesi dell'HMF in fase acquosa è presente nella parte di purificazione dell'HMF, poiché il coefficiente di distribuzione tra la fase acquosa e quella organica sfavorisce quest'ultima. Questo tipo di problema può essere aggirato utilizzando solventi organici come diclorometano (DCM), etilacetato, tetraidrofurano (THF) ed acetone che sono ottimi solventi di estrazione. L'utilizzo di questi solventi porta infatti un aumento in selettività di HMF. Invece, per quanto riguarda i solventi organici polari come dimetilsolfossido (DMSO) o la dimetilformammide (DMF) che hanno un elevato punto di ebollizione, non è possibile condurre una distillazione dal momento che l'HMF ad alte temperature è estremamente reattivo.²⁷

2.1.3 Applicazioni dell'HMF

La presenza di un gruppo aldeidico, un gruppo alcolico e dell'anello furanico che possono essere ossidati o ridotti selettivamente, rende l'HMF un precursore di numerose molecole d'interesse industriale.

Reazioni dell'anello furanico

Sono state studiate reazioni di apertura dell'anello furanico tramite catalisi acida. Il prodotto di sintesi che si ottiene è l'acido levulinico, building block per la produzione di polimeri, carburanti ed additivi per carburanti.²⁸ L'apertura dell'anello può avvenire mediante l'addizione dell'acqua all'HMF in posizioni diverse. Se l'acqua si attacca alla molecola di HMF in posizione 2 o 3 (percorso A) si ottengono dei polimeri, invece se l'attacco avviene in posizione 4 o 5 (percorso B) si ha la formazione di acido levulinico e formico come mostrato in Figura 6.

Introduzione

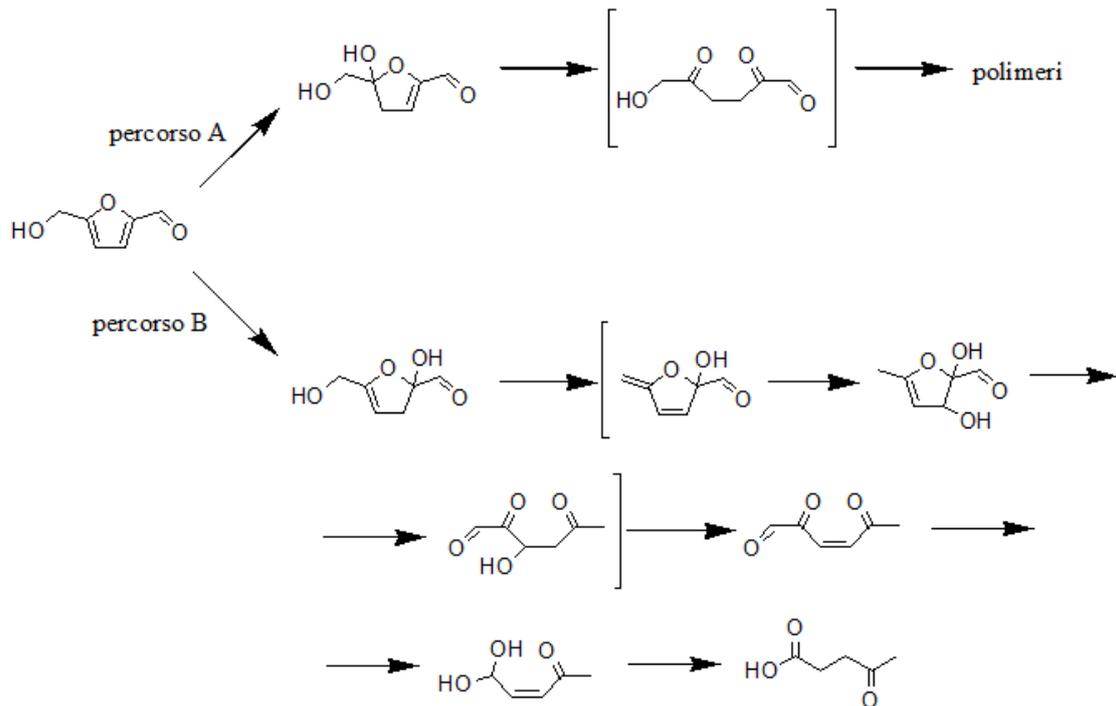


Figura 6 Idrolisi dell'HMF con apertura dell'anello furanico.

In letteratura sono presenti studi di catalizzatori solidi come resine a scambio ionico, zeoliti ed acidi di Lewis come CrCl₃ ed AlCl₃ per la produzione di acido levulinico.²⁹ Invece, sistemi a base di Ru o Pt in presenza di una soluzione a pH acido hanno mostrato la produzione di 1-idrossiesan-2,5-dione e 1,2,5-esantriolo.³⁰

Ossidazione dell'HMF

L'ossidazione dell'HMF può portare ad uno svariato numero di prodotti. Il primo stadio di ossidazione può riguardare la funzionalità aldeidica, ottenendo così l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCa), oppure la funzionalità alcolica per portare alla formazione del 2,5-diformilfurano (DFF). Successivamente quando entrambi i gruppi vengono ossidati si ottiene l'acido 5-formilfurancarbossilico (FFCA). Il suo prodotto di ossidazione consecutiva è l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), come mostrato in Figura 7.³¹

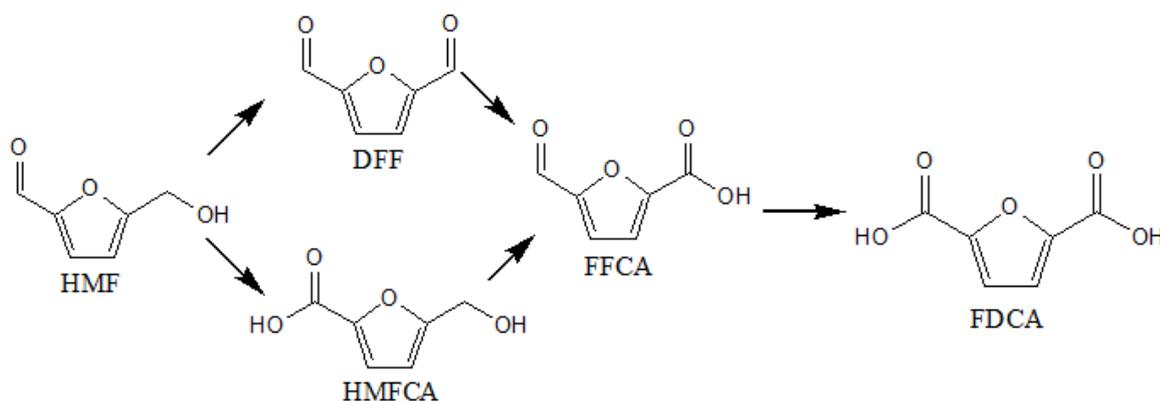


Figura 7 Schema di reazione dell'ossidazione dell'HMF.

L'FDCA è un composto molto importante per la bioraffineria perchè è uno dei dodici prodotti chimici ad alto valore aggiunto derivanti dalle biomasse come precedentemente mostrato in Tabella 1. Dal FDCA si possono ottenere l'acido succinico, l'acido 2,5-dimetilestere furandicarbossilico e per di più, grazie alla doppia funzionalità acida, è possibile utilizzarlo per sintetizzare polimeri ed in particolare come sostituto dell'acido tereftalico che è un monomero del polietilene tereftalato (PET).³² Alcuni gruppi di ricerca hanno sviluppato catalizzatori omogenei a base di Co/Mn/Br per la sintesi del FDCA dall'HMF.³³ Tuttavia, noti i vantaggi della catalisi eterogenea sono stati studiati sistemi metallo supportati. Questi sistemi, come per tutti i sistemi eterogenei, possono essere più facilmente recuperati e separati dai prodotti alla fine della reazione. In particolare, Casanova et al. hanno riportato lo studio dell'ossidazione di HMF a FDCA con catalizzatori a base di nanoparticelle di Au su diversi supporti come C, CeO₂, Fe₂O₃ e TiO₂.³⁴ Altri gruppi di ricerca hanno sviluppato sistemi monometallici Au, Pd e bimetallici Pd/Au supportati su TiO₂³⁵ e carbone amorfo.³⁶ Inoltre, sono stati studiati catalizzatori a base di nanoparticelle di Au e Au-Cu supportate su TiO₂; utilizzati in condizioni di reazione blande, questi sistemi risultano attivi e selettivi per la sintesi di FDCA. Inoltre, il catalizzatore bimetallico Au-Cu ha mostrato migliori proprietà catalitiche sia in termini di stabilità che in termini di attività rispetto al monometallico, raggiungendo una resa di FDCA del 99%.³⁷

Riduzione dell'HMF

Un'altra reazione di interesse industriale è la riduzione dell'HMF che permette di ottenere diversi composti usati nella sintesi di polimeri e biocombustibili. I prodotti di riduzione che si possono ottenere dall'HMF sono riportati in Figura 8.

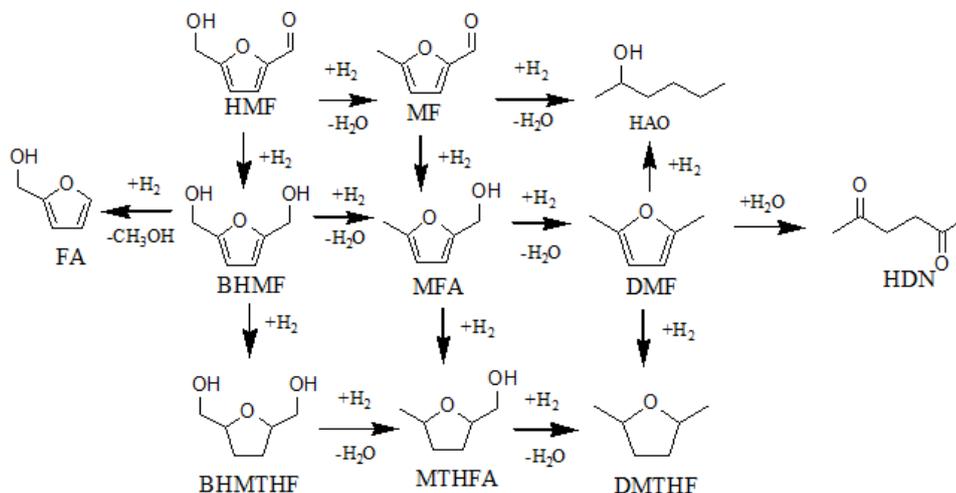


Figura 8 Meccanismi di reazione della riduzione dell'HMF. MF = metilfurfurale, HAO = 2-esanolo, FA = alcol furfurilico, BHMF = bisidrossimetilfurano, MFA = metil alcol furfurilico, DMF = dimetilfurano, HDN = 2,5-esandione, BHMTHF = bisidrossimetiltetraidrofurano, MTHFA = metil tetraidrofuranalcol, DMTHF = dimetiltetraidrofurano

Grazie all'utilizzo di H₂ come agente riducente e di diversi catalizzatori sia monometallici (Cu, Pd, Ni, Ru) che bimetallici (Cu-Ru, Ni-Fe) supportati su carbone, silice o ossidi riducibili, è stato possibile idrogenare selettivamente il legame C=C o il legame C=O.³⁸ Termodinamicamente, le energie di legame di C=O e C=C sono rispettivamente 715 KJ/mol e 615 KJ/mol, questo permetterebbe una più facile riduzione del legame C=C. Tuttavia, la presenza della coniugazione dell'anello furanico favorisce la riduzione del legame C=O e quindi una più semplice formazione dei prodotti con l'anello furanico come ad esempio il 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF), il dimetilfurano (DMF).³⁹

La riduzione dell'HMF avviene sia in fase liquida che in fase gas, anche se generalmente si preferisce lavorare in fase liquida perché l'HMF ha un elevato punto di ebollizione. I solventi maggiormente utilizzati sono alcoli perché le reazioni di riarrangiamento procedono più velocemente in acqua.

In letteratura sono stati sviluppati catalizzatori a base di Cu per idrogenare selettivamente il gruppo C=O perché permette un'elevata selettività per le aldeidi α, β insature dato che l'assorbimento dell'HMF non è planare ma avviene dal

Introduzione

carbonile. Invece, il comportamento di catalizzatori a base di Pt e Pd è differente rispetto a quello del Cu perché questi metalli sono più affini al legame C=C e l'assorbimento dell'HMF sulla superficie del metallo avviene in modo planare.⁴⁰ Comunque, la geometria di assorbimento dipende fortemente dalle dimensioni delle particelle che quindi incide sulla selettività dell'idrogenazione delle aldeidi α , β insature. Per esempio, particelle grandi di Pt sono molto più selettive per le aldeidi insature. Le proprietà di assorbimento del substrato possono essere anche modificate aggiungendo un secondo metallo al catalizzatore che è più ossofilico: ad esempio, le nanoparticelle di Pt/Co hanno mostrato una maggiore tendenza del catalizzatore ad assorbire il legame C=O in presenza del C=C.⁴¹

Il primo prodotto di riduzione è il BHMF che è un'importante molecola di partenza per la produzione di schiume poliuretatiche⁴², poliesteri⁴³, come intermedio per la produzione di acido adipico ed esametildiammina.⁴⁴

Utne ed altri.⁴⁵ hanno sviluppato un sistema di CuCrO_4 che mostra rese del 100% lavorando in etanolo a 150°C e 350 bar di H_2 . Invece, Chatterjee ed altri.⁴⁶ hanno messo a punto un sistema a base di Pt/MCM-41 in mezzo acquoso, lavorando a 35°C e 8 bar di H_2 per 2h. Questo sistema ha presentato una conversione di HMF del 100% e selettività in BHMF del 99%. Essi hanno inoltre ipotizzato che l'HMF si adsorbe mediante il gruppo C=O e che la reazione avvenga tramite la formazione dell'alcolossido come intermedio. La formazione dell'alcolossido avviene a basse temperature, seguita da una successiva addizione dell'atomo di idrogeno per produrre il BHMF. Il vantaggio di questo catalizzatore consiste nella possibilità di riutilizzo anche per sette volte mantenendo sempre gli stessi valori di conversione e selettività. In letteratura è riportato anche il catalizzatore Ni-Pd/ SiO_2 che ha mostrato rese del 40% in BHMF lavorando a 40°C con 80 bar di H_2 per 30 minuti.⁴⁷

Descotes et al.⁴⁸ hanno sviluppato dei catalizzatori in grado di convertire l'HMF nel BHMF ottenendo rese anche quantitativa con 10mol% $\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ lavorando per 60 min, 1 mol% Pt/C per 30 min o 1 mol% PtO_2 per 60 min a temperature comprese tra i 100°C ed i 140°C. Invece Lilga et al.⁴⁹ hanno sviluppato altri catalizzatori come Co-Raney (97% di selettività), Co/ SiO_2 (96% di selettività) e Pt/ Al_2O_3 (98% di selettività) per produrre il BHMF lavorando a 35 bar di H_2 e 60°C e conversione completa. J. Ohyama ed altri hanno sviluppato un sistema a base di sub-nano cluster di Au supportato su Al_2O_3 che ha mostrato rese

Introduzione

superiori al 96% lavorando a 120°C e 65 bar di H₂ per 4h. Invece il catalizzatore di Au/Al₂O₃ ha mostrato rese in BHMF del 65% in condizioni di 38 bar a 140°C per 4h.

Alte rese di BHMF si possono ottenere con catalizzatori di idrogenazione convenzionali come Ni-Raney e diversi catalizzatori metallici supportati (Cu, Pt, Pd, Co, Cr, Mo) con acqua come solvente, lavorando ad alte temperature e sotto elevate pressioni di idrogeno.^{50,51}

Per ottenere il secondo prodotto di riduzione, il DMF, si utilizza come catalizzatore il cromato di rame (CuCrO₄) che mostra una conversione dell'HMF del 100% e resa in DMF del 61% lavorando a 220°C e 7 bar di H₂ per 10h. La problematica principale di questo catalizzatore è la facile disattivazione per mezzo di ioni Cl⁻, anche presenti con concentrazione di pochi ppm, all'interno del solvente di reazione. Per questo motivo, successivamente è stato sviluppato un catalizzatore bimetallico supportato su carbone (CuRu/C) che ha mostrato una maggiore resistenza alla disattivazione, una conversione di HMF del 100% e resa in DMF del 71% lavorando nelle medesime condizioni.³⁹

Un altro prodotto di idrogenazione è il 2,5-bisidossimetiltetraidrofurano (BHMTHF) che viene successivamente convertito in polioli lineari⁴⁸ oppure può essere utilizzato come solvente nella disidratazione del fruttosio ad HMF; inoltre questo composto può essere utilizzato come reagente di partenza per la sintesi del 1,6-esandiolo, monomero per la produzione di polimeri o intermedio nella sintesi di specialites.³⁰ Il BHMTHF viene ottenuto, con rese superiori al 95%, utilizzando catalizzatori a base di Ni, Pd come ad esempio Ni-Pd/SiO₂ lavorando a 40°C ed 80 bar per 2h o Ni Raney in condizioni di 60°C e 4,8 bar di H₂ per 4h. Tuttavia, questi catalizzatori si sono mostrati meno selettivi alla riduzione del gruppo aldeidico, idrogenando anche l'anello furanico.⁵²

Infine, è necessario tenere in considerazione una problematica importante nella fase di sviluppo di catalizzatori eterogenei per la riduzione del HMF, ovvero i sistemi catalitici studiati devono essere progettati per resistere il più possibile alle impurezze polimeriche che si potrebbero formare durante la fase di stoccaggio dell'HMF. Allo stesso modo anche tracce di fosforo e di zolfo possono avvelenare il catalizzatore. A causa di tutto ciò, l'utilizzo dell'HMF grezzo rimane una sfida perché non si è ancora riusciti a progettare un catalizzatore in grado di essere resistente a queste impurezze.⁴⁰

2.2 Ossido di grafene

Il carbonio è uno degli elementi maggiormente diffusi, insieme ad ossigeno, silicio ed idrogeno, ed è presente all'interno di numerosi composti eterogenei poiché la sua configurazione elettronica gli consente di potersi legare a diversi atomi, tramite legami singoli, doppi e tripli. In particolare, quando gli atomi di carbonio si legano tra di loro mediante legami singoli o doppi, si possono formare tante strutture diverse, che vengono chiamate forme allotropiche come mostrato in Figura 9.

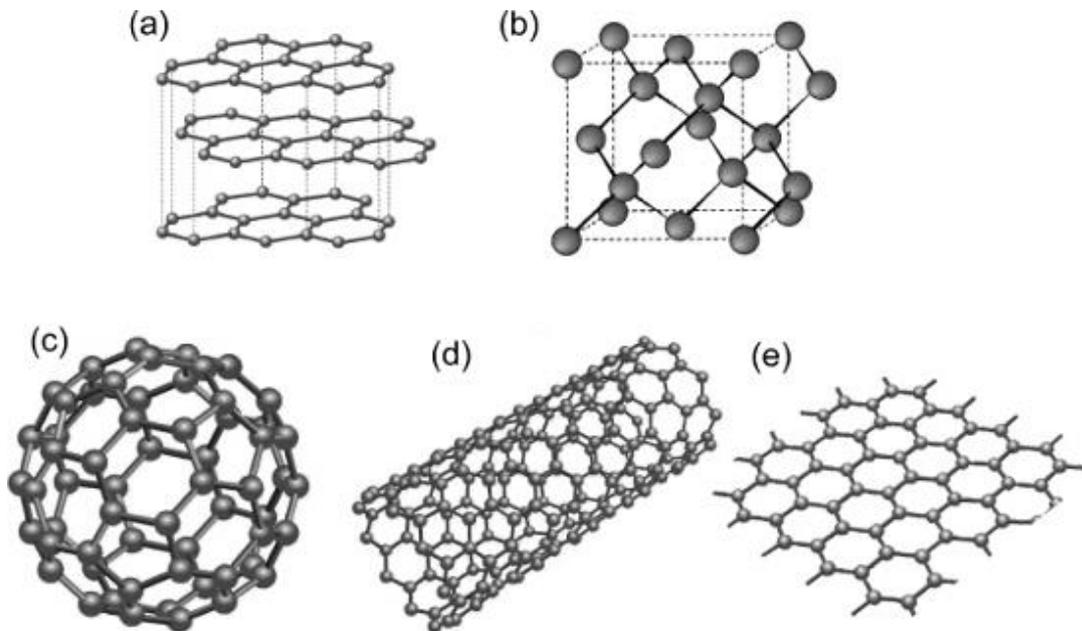


Figura 9 Forme allotropiche del carbonio: (a) grafite, (b) diamante, (c) fullerene (d) nanotubi, (e) grafene⁵³

La grafite è la forma allotropica maggiormente conosciuta ed è una delle strutture tridimensionali del carbonio. La grafite è costituita da tanti fogli di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 impilati l'uno sull'altro, i quali interagiscono tramite interazioni di Van der Waals.⁵⁴

Un'altra forma allotropica molto conosciuta è il diamante, che presenta una struttura tridimensionale di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 ed organizzati in un cristallo cubico.

Esistono anche altre forme allotropiche, in cui gli atomi di carbonio hanno ibridizzazione sp^2 , come il fullerene con una struttura zero-dimensionale, i nanotubi che sono monodimensionali ed il grafene che è bidimensionale.

Tra tutte queste forme allotropiche, quella che ha ricevuto una particolare attenzione dal mondo scientifico è il grafene. Infatti durante gli ultimi anni, il grafene ed i suoi derivati sono stati studiati per numerose applicazioni in elettronica, film conduttivi, compositi polimerici, sensori, transistor ad effetto di campo (FET), applicazioni biomediche ed in catalisi.⁵⁵

Uno dei principali derivati del grafene è l'ossido di grafene (GO) che è la forma ossidata. Il GO presenta un elevato numero di funzionalità a base di ossigeno sulla sua superficie. Sul piano basale vi sono gruppi epossidici, eterei ed alcolici ed invece sui bordi sono presenti gruppi carbonili e carbossilici. La formazione di queste funzionalità comporta la variazione di ibridizzazione degli atomi di carbonio da sp^2 a sp^3 .

Riducendo l'ossido di grafene si ottiene l'ossido di grafene ridotto (rGO), il quale recupera in parte il network di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 perdendo parte delle funzionalità del GO. Perciò, l'rGO ha proprietà intermedie tra quelle del grafene e del GO. Sono riportate nella letteratura varie tecniche per ridurre l'ossido di grafene:

- termiche;⁵⁶
- elettrochimiche;⁵⁷
- chimiche
 - fase liquida (attraverso N_2H_4 ⁵⁸ [S. Stankovich], $NaBH_4$ ⁵⁹, idrochinoni⁶⁰);
 - fase gas (N_2H_4/H_2 ⁶¹).

La possibilità di avere caratteristiche diverse, in base al grado di ossidazione, permette ai materiali grafenici di essere sfruttati in numerose applicazioni.

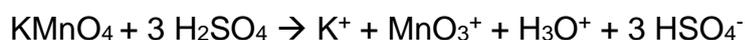
2.2.1 Sintesi dell'ossido di grafene

Il primo esempio di ossidazione della grafite si deve al chimico britannico Brodie nel 1859; il quale mentre stava studiando le proprietà e la struttura della grafite, trovò un nuovo materiale con un elevato contenuto di ossigeno. Il chimico inglese stava utilizzando la grafite a fiocchi, che anche oggi si utilizza per la sintesi dell'ossido di grafene. Durante il suo esperimento Brodie impiegò come reagenti $KClO_3$ ed HNO_3 ed ottenne un materiale a cui diede il nome di Graphon, che si disperdeva facilmente in acqua pura e basica ma non in ambiente acido. Dopo quarant'anni Staudenmajer migliorò la tecnica introducendo il clorato in

Introduzione

tante aliquote rispetto alla singola addizione che veniva fatta da Brodie. Il metodo più utilizzato attualmente è quello di Hummers e Offeman, che resero possibile la regolazione del grado di ossidazione dell'ossido della grafite.

Questo metodo consiste in diversi stadi. Nel primo si crea una soluzione di grafite, NaNO_3 e H_2SO_4 , che viene mantenuta in un bagno di ghiaccio, permettendo così agli ioni Na^+ ed NO_3^- di intercalarsi tra i piani di grafene, e iniziando l'esfoliazione della grafite. Successivamente, per ossidare la grafite viene aggiunto lentamente il KMnO_4 , che incrementa la temperatura fino a 20°C . Dopodiché viene rimosso il bagno di ghiaccio, la temperatura sale fino a 35°C e si lascia riposare la soluzione per 30 minuti. In questo processo, per reazione di KMnO_4 con H_2SO_4 si forma Mn_2O_7 , che si considera la specie attiva nel processo di ossidazione:



Successivamente alla soluzione viene aggiunta lentamente acqua e la temperatura cresce fino a 98°C , e si mantiene per 15 minuti. In seguito la soluzione viene diluita con acqua calda, dopodiché si aggiunge H_2O_2 . Infine, si filtra la soluzione e si eseguono tre lavaggi con acqua calda.⁶²

Esistono però anche delle modifiche al metodo di Hummers ed altre alternative come il metodo Tour che utilizza H_3PO_4 , in alternativa all' H_2SO_4 , anche se è meno efficace.⁶³

L'ossidazione della grafite genera l'ossido di grafite che successivamente viene esfoliato per sonicazione dando luogo a l'ossido di grafene come si vede in Figura 10. L'ossidazione della grafite riduce significativamente le interazioni tra i vari strati, aumentandone la distanza fra di loro e permettendo una più facile esfoliazione dato che sul piano si creano delle cariche Coulombiane negative, dovute alla formazione di gruppi funzionali, Inoltre durante questo processo, si verifica una perdita di planarità causata dal cambio di ibridazione.⁶⁴

Le proprietà e la struttura dell'ossido di grafene dipendono principalmente dal processo di purificazione, dal tipo di grafite o dal metodo di ossidazione.⁶⁵

Introduzione

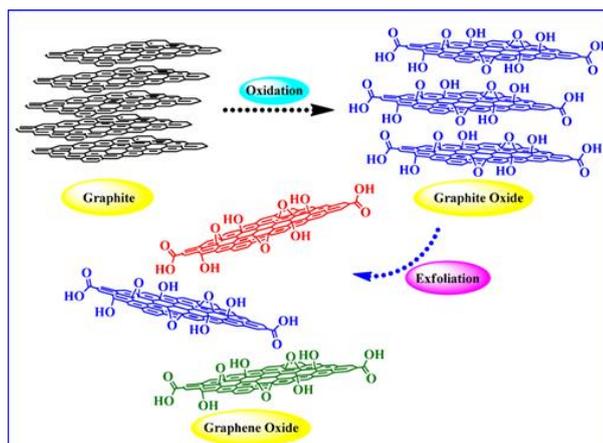


Figura 10 Sintesi dell'ossido di grafene dalla grafite⁶⁶

2.2.2 Struttura dell'ossido di grafene

Per numerosi anni si è discusso riguardo alla reale struttura dell'ossido di grafene ed ancora oggi non c'è una risposta univoca. L'ossido di grafene è un materiale molto complesso che può variare da campione a campione dato il suo carattere amorfo e la composizione atomica non stechiometrica; inoltre bisogna sottolineare che non esistono tecniche analitiche precise per caratterizzarlo, aggiungendo difficoltà nella elucidazione della sua struttura. Tuttavia, la comunità scientifica ha provato a trovare una struttura bene definita di questo materiale.

Il primo modello strutturale riportato nella letteratura è quello di Hofmann e Holst, il quale è costituito da gruppi epossidici lungo il piano con una formula molecolare C_2O ⁶⁵ come si vede in Figura 11.

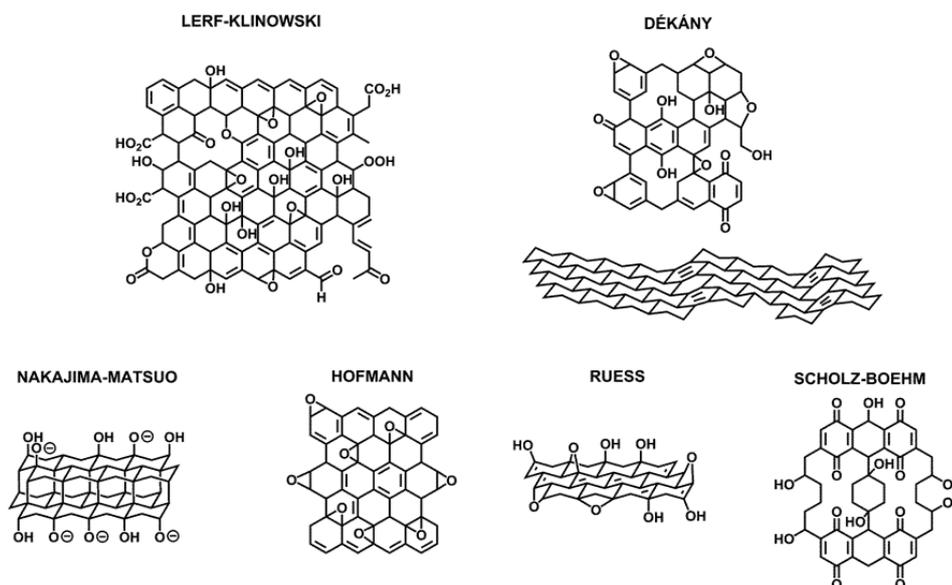


Figura 11 Principali strutture dell'ossido di grafene⁶⁷

Introduzione

Successivamente, nel 1946, Ruess propose una nuova struttura la quale incorporava i gruppi idrossilici nel piano basale, che rappresentavano il contenuto di idrogeno nel GO. Ruess propose un modello in cui la struttura del piano basale veniva alterata, provocando una variazione dell'ibridazione degli atomi di carbonio da sp^2 a sp^3 come descritto per il modello di Hoffmann e Holst. Il modello di Ruess assume che ci sia una unità ripetitiva nella quale $\frac{1}{4}$ dei cicloesani contengono gruppi epossidici e idrossilici ad intervalli regolari formando così un reticolo ordinato.⁶⁵ Nel 1969, Scholz-Boehm suggerirono un modello completamente diverso dove eliminarono i gruppi epossidici per introdurre delle specie chinoidali sul piano basale.⁶⁸ Un altro modello molto importante è quello di Nakajima e Matsuo, i quali assumono una struttura reticolare simile a quella dei polidicarbomonofluoruri, $(C_2F)_n$. La spiegazione della natura chimica dell'ossido di grafene è stata proposta in base a suo meccanismo di formazione tramite una delle principali vie di sintesi.⁶⁹

Attualmente il modello più impiegato è quello di Lerf e Klinowski che abbandonarono l'idea del reticolo proponendo un modello basato su una struttura amorfa e non stechiometrica⁷⁰ come mostrato in Figura 11. Secondo questo modello, l'ossido di grafene si può considerare come fogli di grafene aventi dei gruppi funzionali contenenti ossigeno sia nei piani basali, come ossidrili, epossidi, eteri, sia nel bordo dei fogli dove vi sono dei gruppi carbonilici e carbossilici.⁶⁴ La formazione di questi fogli di ossido di grafene si può giustificare tramite la presenza di legami ad idrogeno fra i gruppi idrossilici ed i gruppi epossidici.⁶⁵

La presenza dei gruppi funzionali rende l'ossido di grafene molto affine a numerosi solventi.⁷¹ L'elevata dispersione in soluzione del GO dipende sia dal tipo di solvente che dal numero di gruppi funzionali presenti sulla superficie. Ad esempio, in acqua il GO è fortemente idrofilo perché l'acqua si intercala tra i vari strati del GO creando dei legami ad idrogeno con i gruppi epossidici ed idrossilici, favorendo il mantenimento della struttura impilata dell'ossido di grafene come mostra la Figura 12.

Introduzione

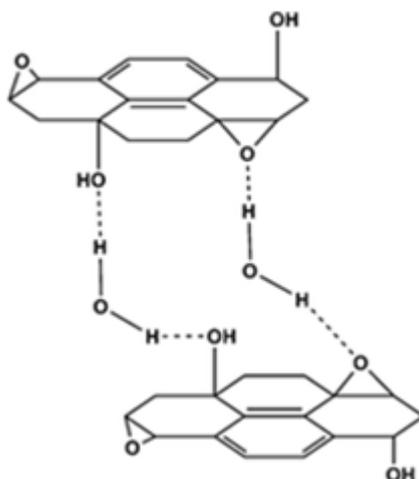


Figura 12 Legami ad idrogeno che si creano tra i gruppo eterei e l'acqua intercalata⁶⁵

Un altro modello proposto è quello di Dekany che divide la struttura del GO in due domini, uno costituito da cicloesani intervallati da alcoli terziari ed eteri e l'altro costituito da specie chinoidali come mostrato in Figura 11.

Tuttavia, come accennato in precedenza, il modello di Lerf e Klinowski è quello attualmente più accreditato anche se vi sono ricercatori che propongono lievi modifiche. Ad esempio, è stato ipotizzato che sui bordi del GO siano disposti dei lattoni con anelli di 5-6 atomi, mentre esteri di alcol terziari si trovino sulla superficie, benché venga mantenuta la predominanza di epossidi ed alcoli.⁷² Inoltre Gao ed altri⁷³ hanno studiato la struttura del GO tramite ¹³C NMR ed hanno osservato piccole modifiche della struttura proposta da Lerf-Klinowski. Loro ipotizzano che sui bordi dei fogli di GO siano presenti sia l'anidride 2-idrossinaftalica sia gli 1,3-diidrossixantoni, e che si trovino anche lattoni con anelli a 5, 6 atomi come mostrato in Figura 13.

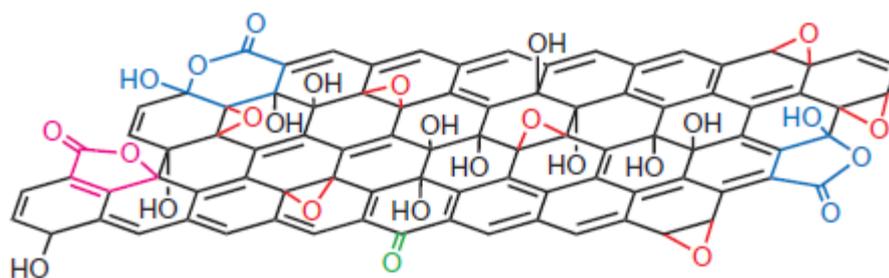


Figura 13 Struttura del GO secondo Gao ed altri⁷⁴

Le variazioni nel grado di ossidazione che si possono trovare nella letteratura sono da attribuire alla diversità dei materiali di partenza, quindi alla fonte di grafite, oppure al metodo di ossidazione che può provocare variazioni consistenti

alla struttura ed alle proprietà del GO. Comunque alcuni esperimenti hanno mostrato che l'ossidazione parziale è favorita rispetto all'ossidazione totale.⁷⁵

Il grafene e i suoi derivati tra cui il GO e l'rGO presentano difetti di vario tipo, puntuali e superficiali.

Per quanto riguarda i difetti puntuali nei composti grafenici si trovano sia le vacanze (Figura 14) che le impurezze di tipo strutturale o interstiziale. La presenza di questa tipologia di difetti influenza i livelli energetici in modo tale da creare siti preferenziali per l'adsorbimento di molecole. Le vacanze sono presenti principalmente nel rGO anche se si possono trovare nel GO e nel grafene; le impurezze sono presenti sia nel GO che nel rGO perché derivano dagli agenti utilizzati durante la sua produzione.⁷⁶

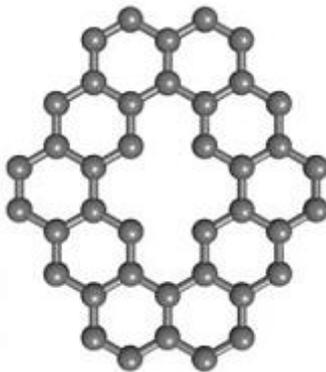


Figura 14 Tipica divacanza nella struttura del grafene e dei suoi derivati.⁷⁷

Invece, i difetti superficiali sono imperfezioni regolarmente ripetute, cioè cluster di difetti 5-7-7-5 e 5-8-5 (Figura 15). I primi sono molto frequenti nei composti policiclici aromatici del carbonio e prendono il nome di Stone-Wales; sono delle zone che hanno una media di 6 atomi di carbonio per ogni anello suddivisi in due pentagoni e due eptagoni in contatto tra di loro. I difetti 5-8-5 si verificano con la medesima frequenza e sono caratterizzati dal contatto tra due pentagoni ed un ottagono. I difetti strutturali si trovano sia nel grafene di sintesi che nel rGO, invece sono presenti in minori quantità nel grafene grafítico e nel GO.⁷⁶

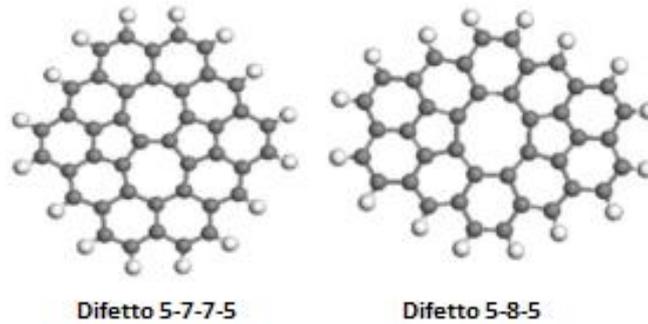


Figura 15 Difetti nel grafene e nei suoi derivati⁷⁸

Un possibile metodo per ridurre la presenza di difetti consiste in dei trattamenti termici a temperature superiori ai 1300°C per un tempo sufficiente (ad esempio 5 ore).⁷⁹

2.2.3 Proprietà dell'ossido di grafene

Proprietà elettroniche

Le proprietà elettroniche, come la conduttività dei fogli di GO, dipendono fortemente dal grado di ossidazione; all'aumentare della quantità di funzionalità, aumenta il numero di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 e di conseguenza diminuisce la conducibilità del materiale. La mancanza di un network di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 è responsabile delle proprietà isolanti del GO, il quale mostra una resistenza di superficie (R_s) pari a $10^{12} \Omega \text{ sq}^{-1}$ ⁷² ed una conducibilità pari a $0.0206 \pm 0.002 \text{ S m}^{-1}$.⁸⁰

Invece, il grafene è contraddistinto da un network di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 ed è un semiconduttore con band gap nullo,⁷² come mostrato in Figura 16. Si tratta di un materiale dove la struttura elettronica al livello di Fermi presenta le bande π piene e le bande π^* vuote, che si incontrano in punti ben definiti della sua struttura. Per questo motivo, il grafene presenta un comportamento semimetallico in sei punti ben definiti dove c'è continuità tra la banda di valenza e la banda di conduzione come mostra la Figura 16.

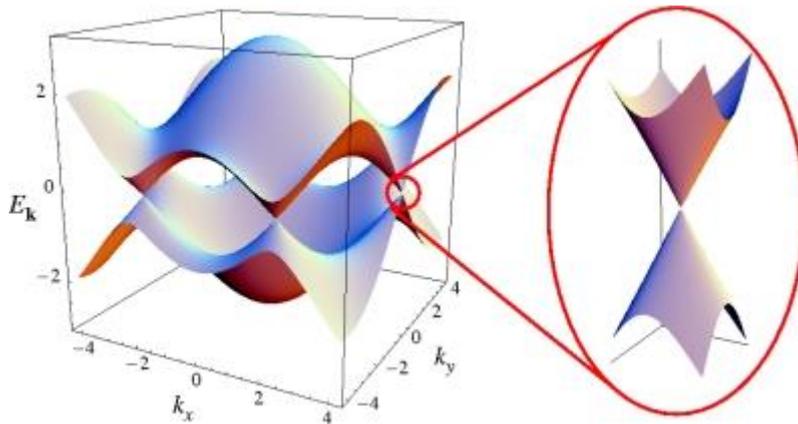


Figura 16 Struttura elettronica del grafene.⁸¹

Tuttavia, riducendo l'ossido di grafene ad ossido di grafene ridotto (rGO) si può recuperare in parte la conducibilità del grafene perché si ristabilisce parzialmente il network di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 .

Pertanto, il GO è un materiale molto interessante nel campo dell'elettronica dato che in base al grado di ossidazione può avere un comportamento da conduttore, da semiconduttore o da isolante.⁶⁵

L'andamento della conducibilità dei materiali grafenici è stato spiegato tramite studi di spettroscopia fotoelettronica UV(UPS), i quali hanno dimostrato che all'aumentare del rapporto C:O aumenta la mobilità degli elettroni in modo abbastanza lineare.⁸²

Infine, è stato riportato che il monostrato di grafene potrebbe avere un comportamento da superconduttore, come attestano studi teorici, però per il momento sono solo previsioni perché non vi sono ancora riscontri sperimentali.⁸³

Proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche dell'ossido di grafene sono inferiori rispetto a quelle del grafene, modulo di Young pari a $2,4 \pm 0,4$ TPa⁸⁴, sono però simili a quelle dei comuni materiali metallici. Basti pensare che il modulo di Young per il GO monostrato è pari a $207 \pm 23,4$ GPa⁸⁵, mentre il modulo di Young del titanio è 195 GPa, del nickel 214 GPa, e del tungsteno 400 GPa.

Le proprietà meccaniche del GO diminuiscono all'aumentare del numero di fogli dato che i legami che si instaurano tra i fogli sono semplici interazioni di Van der Waals e legami ad idrogeno. Tuttavia, è possibile migliorare le prestazioni meccaniche del GO mediante processi di cross-linking tra i vari fogli di grafene tramite ioni bivalenti⁸⁶ e poliallilammine.⁸⁷

Proprietà ottiche

Il GO presenta anche proprietà ottiche uniche come dimostrano gli studi riguardanti la fotoluminescenza, che è stata trovata in un intervallo di lunghezze d'onda che vanno dal vicino UV-verso il blu fino al vicino infrarosso.⁸⁸ Le caratteristiche di fotoluminescenza hanno origine nella ricombinazione della coppia elettrone-lacuna e derivano dalla copresenza di isole di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 , circondate da regioni in cui sono presenti atomi di carbonio ibridizzati sp^3 .⁷² [D. Chen] Questa proprietà dovrebbe essere utile per applicazioni nel campo dei biosensori, fluorescenza ed optoelettronica.^{89,90}

2.2.4 Applicazioni

I materiali a base di GO o rGO trovano numerose applicazioni grazie all'elevato rapporto superficie-volume, all'elevato numero di gruppi funzionali a base di ossigeno (che gli conferiscono un'elevata disperdibilità sia in acqua che nei solventi organici), alla moderata conducibilità (che dipende dal grado di riduzione) ed all'alta stabilità chimica. Le principali applicazioni dei materiali grafenici in chimica si trovano in elettrochimica ed in catalisi eterogenea.

Elettrocatalisi

L'elettrocatalisi rappresenta una delle più importanti applicazioni dei materiali a base di GO. Ad esempio, gli elettrodi a base di rGO hanno una velocità al trasferimento di elettroni molto elevata riguardo alle reazioni di riduzione dell'ossigeno.⁷² Inoltre Lin ed altri hanno riportato che gli elettrodi a base di rGO esibiscono una buona attività elettrocatalitica riguardo all'ossidazione di H_2O_2 e del β -nicotinammide adenina dinucleotide (NADH).⁹¹

Inoltre, il GO può fungere da supporto per la deposizione di nanoparticelle di metalli preziosi allo scopo di aumentare l'attività elettrocatalitica nelle celle a combustibile.⁹² In aggiunta, sono stati supportati dei metalli nobili sul GO, Au/GO⁹³, Pt/GO,⁹⁴ Pd/GO⁹⁵, PtNi/GO⁹⁶, i nanocatalizzatori sono stati impiegati nella fabbricazione di elettrodi per la rivelazione sensibile e selettiva di determinate specie chimiche grazie alle loro ottime proprietà catalitiche. Ad esempio elettrodi di Au/GO esibiscono un'eccezionale attività elettrocatalitica per il sensibile e selettivo rilevamento del glucosio e dell' H_2O_2 .⁹³

Catalisi eterogenea

I materiali grafenici, grafene, GO ed rGO, sono alcuni esempi di materiali a base di carbone che trovano impiego anche nel campo della catalisi eterogenea sia come catalizzatori in sè (carbocatalisi) grazie ai numerosi gruppi funzionali che permettono alle molecole di reagire sulla loro superficie; sia come supporti di specie attive perché hanno un'elevata area superficiale e conferiscono al catalizzatore una buona stabilità termica.

Carbocatalisi

Il GO viene ampiamente utilizzato nelle reazioni di ossidazione, coupling ed acido/base grazie all'elevato numero di funzionalità ed alla buona dispersione nei solventi.⁶⁴

Per quanto riguarda l'ossidazione, il principale problema è comprendere la natura del sito attivo che promuove la reazione. Bielawski ed altri hanno riportato l'uso del GO nella reazione di ossidazione dell'alcol benzilico ad aldeide benzilica. I ricercatori hanno ottenuto conversioni superiori al 90% e soltanto in certe condizioni si è osservata in piccole quantità l'ossidazione consecutiva ad acido benzoico.⁹⁷

Uno dei problemi associati alla carbocatalisi è come i materiali amorfi e le particelle metalliche presenti sulla superficie del GO, possono alterare o influenzare l'attività intrinseca del catalizzatore. Per eliminare tali impurezze il GO deve subire trattamenti basici, i quali sono eseguiti da trattamenti acidi per neutralizzare e ripristinare i gruppi carbossilici. Dopodichè, mediante filtrazione si separa il GO dai detriti e dalle impurezze metalliche (Figura 17).⁹⁸

Introduzione

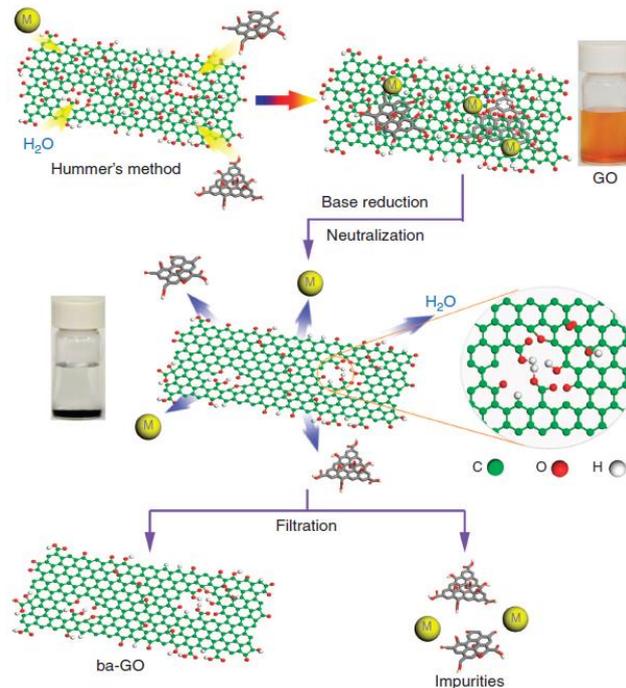


Figura 17 Trattamento di purificazione del GO.⁹⁹

Loh ed altri allo scopo di comprendere l'influenza del trattamento di purificazione del GO nella sua attività catalitica hanno studiato come reazione modello il coupling ossidativo delle ammine primarie ad immine, che richiede la presenza di metalli preziosi come catalizzatori. Dopo purificazione, si è osservato un aumento della attività catalitica attribuibile ad un effetto sinergico tra gli acidi carbossilici e gli elettroni spaiati nei bordi dei difetti, che permette di attrarre l'O₂ e le amine facilitando gli arrangiamenti intermolecolari.

La capacità di GO di ridurre il suo contenuto di ossigeno per trasformarsi in rGO e poi di riossidersi, sta alla base di un ciclo catalitico in cui il GO può trasferire una certa percentuale di ossigeno dal foglio ad un substrato organico o all'idrogeno formando così un prodotto ossidato o acqua, come mostrato in Figura 18. Successivamente l'rGO può ossidarsi con O₂ ad alta temperatura o da altro reagente ossidante. Il ciclo tra i due tipi GO, uno con un contenuto di ossigeno superiore e l'altro con tenore di ossigeno inferiore, ricorda il meccanismo Mars van Krevelen che si verifica negli ossidi metallici inorganici non stechiometrici. L'assorbimento ed il rilascio di ossigeno dal GO è stato proposto per la deidrogenazione ossidativa con O₂ a 400°C di isobutano ad isobutene ed anche per l'ossidazione di S²⁻ nelle acque.¹⁰⁰

Introduzione

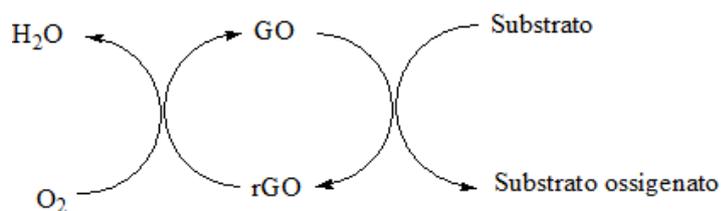


Figura 18 Meccanismo di ossidazione semplificato dove il GO agisce da mediatore tra l'ossigeno ed il substrato

Negli ultimi anni, sono stati sviluppati sistemi a base di GO per le reazioni acido/base sfruttando i suoi gruppi funzionali, in particolare i gruppi carbossilici come siti acidi ed i gruppi aminici come basi. I vantaggi del preparare catalizzatori eterogenei a base di GO sono correlati con l'assenza di metalli di transizione, la sostenibilità delle sorgenti di carbone, l'alta area superficiale e l'accessibilità dei siti attivi.⁶⁴

Il GO è stato impiegato come catalizzatore acido nella apertura degli epossidi a temperatura ambiente usando metanolo e altri alcoli primari come nucleofili e solventi.¹⁰¹ Impiegando ossido di stirene come reagente e un 0.19 % p/p di GO si raggiungono valori di conversione e selettività accettabili verso i prodotti di apertura dell'eossido.

Inoltre le possibili impurezze presenti sul GO, dovute alle condizioni di trattamento usate per l'ossidazione della grafite, possono contribuire alla sua attività catalitica. Infatti, in base al contenuto di zolfo nel GO (1,16% p/p) e la scomparsa dell'attività catalitica quando questo viene rimosso tramite trattamenti termici a 200°C, è stato proposto che la piccola solfurazione che avviene durante la preparazione del GO rende i siti attivi più efficienti.¹⁰¹ La riproducibilità dell'attività catalitica del GO è stata confermata utilizzando differenti materiali a base di GO derivanti da batch di preparazione diversi ed i catalizzatori possono essere riusati per diverse volte senza cambiamenti notevoli delle proprietà del GO dopo reazione.¹⁰¹

Infine è stato dimostrato che il GO è un catalizzatore acido efficiente e riciclabile per la conversione di biopolimeri derivati dal fruttosio al 5-etossimetilfurfurale (EMF). La temperatura di reazione e la quantità di catalizzatore modificano la resa in EMF. Sono state ottenute rese in 5-etossimetilfurfurale del 92% partendo da HMF e conducendo la reazione a 100°C per 12h con 20 mg di GO. Invece utilizzando la grafite o l'rGO nelle stesse condizioni di reazione non si è ottenuta

alcuna attività catalitica, dimostrando che i gruppi funzionali del GO giocano un ruolo particolare nella eterificazione dell'HMF con etanolo.¹⁰² Mentre usando come materia prima fruttosio (Figura 19), saccarosio ed inulina è necessario aumentare la temperatura a 130°C, il tempo fino a 24h, così come la quantità di GO per soltanto arrivare a rese del 71%, 34% e 66% rispettivamente.

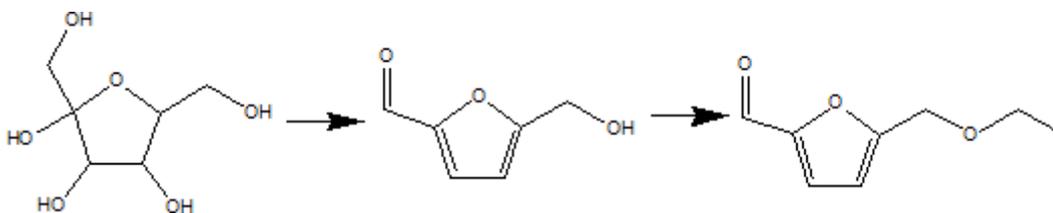


Figura 19 Conversione del fruttosio a 5-etossimetilfurfurale

Supporti per catalizzatori eterogenei

Un'altra applicazione del GO nel campo della catalisi eterogenea, è come supporto di metalli, ossidi o complessi. Quando si deposita un atomo metallico su un foglio di materiali grafenici si stabiliscono delle interazioni, che in base al tipo di atomo ed al tipo di sito dove avviene l'adsorbimento, saranno a diversa intensità. L'adsorbimento di questi atomi può avvenire su tre diversi siti:

- Hollow (H), al centro dell'esagono;
- Bridge (B), al centro di un legame C-C;
- Top (T), direttamente su di un atomo di carbonio.

L'adsorbimento sui siti H è favorito dai metalli aventi l'orbitale d parzialmente vuoto come Sc, Ti, V, Fe; invece i siti B e T sono favoriti dai metalli aventi l'orbitale d pieno o quasi come Pd, Pt, Cu. All'aumentare del riempimento degli orbitali d del metallo, questo va ad occupare siti dove vi è una minore densità elettronica, così l'energia di adsorbimento si riduce e si modifica il tipo di interazione. Per metalli come Au, Ag, Cu ha soltanto luogo un fisisorbimento mentre per Ni, Co, Pt e Pd si ha un chemisorbimento e quindi un legame covalente vero e proprio.¹⁰³

Tuttavia, i metalli possono formare legami covalenti con il GO attraverso il coordinamento assiale del centro metallico con i gruppi funzionali del GO.¹⁰⁴

Bai ed altri hanno studiato la reazione di coupling di Suzuki-Miyaura, che di solito viene eseguita in fase omogenea utilizzando un complesso di Pd, immobilizzando il complesso 0.5% Pd(NH₂)₄ sul GO. I catalizzatori così preparati raggiungono delle rese superiori al 99% anche a basse temperature (80-100°C)

Introduzione

e con tempi di reazione di 30 minuti. I vantaggi principali del catalizzatore sono il suo facile recupero e riutilizzo, infatti è possibile riutilizzarlo per sei cicli consecutivi senza notare riduzione in termini di resa.¹⁰⁵

Invece, Wang ed altri hanno investigato le proprietà catalitiche di sistemi a base di metalli (Ni, Cu, Rh, Ru, Pd e Pt), supportati su rGO per l'idrolisi e l'idrogenazione di cellulosa e cellobiosio a sorbitolo, come mostrato in Figura 20.¹⁰⁶ Le prove sono state condotte a 50 bar di H₂, 190°C e 3h di reazione. Il catalizzatore che ha mostrato attività migliore è stato il 5%Pt/rGO, raggiungendo rese in sorbitolo pari al 95%. Successivamente, gli stessi autori hanno preparato catalizzatori di Pt supportato su altri materiali carboniosi e su SiO₂, ma le prestazioni migliori sono state riscontrate sempre con Pt/rGO. La migliore attività del Pt/rGO è stata messa in relazione con la capacità del supporto di stabilizzare le particelle di piccole dimensioni di Pt (3.6 nm), evitando così la loro aggregazione.

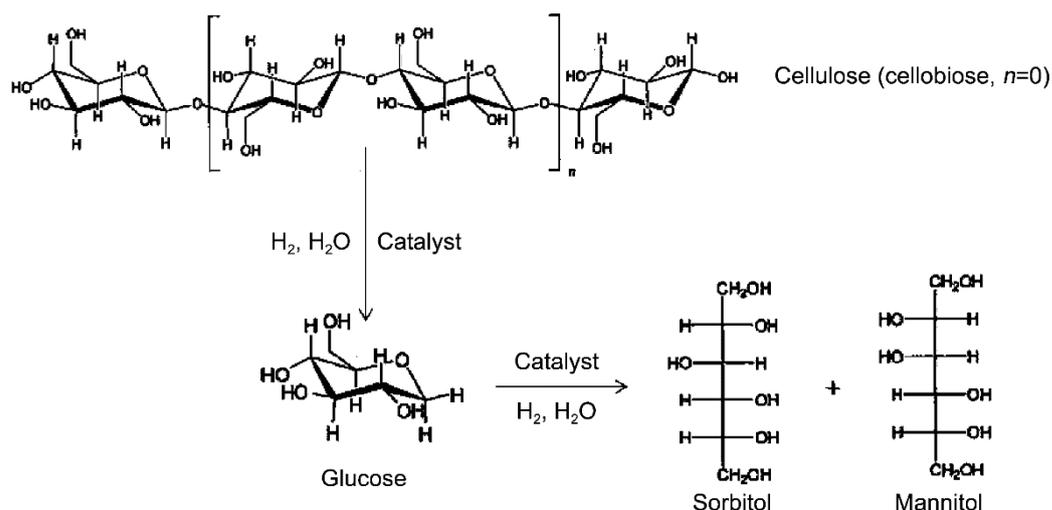


Figura 20 Rappresentazione della conversione catalitica di cellulosa e cellobiosio a sorbitolo e mannitolo.¹⁰⁶

Invece, Shao ed altri hanno sviluppato un catalizzatore al 2% di Au nanoparticellare supportato su GO per l'idrogenazione a basse temperature di fenilacetilene a stirene. Le proprietà catalitiche di questo sistema sono state studiate in un intervallo di temperature comprese tra i 40 ed i 100°C e mantenendo il tempo di reazione di 2h. Il catalizzatore ha mostrato rese superiori al 98% per temperature comprese tra i 60°C ed i 100°C. I ricercatori hanno inoltre studiato l'influenza del supporto utilizzando nanotubi di carbonio al posto del GO e la resa è subito diminuita a valori compresi tra il 67% ed l'85% nelle

Introduzione

medesime condizioni. I risultati ottenuti sono stati spiegati considerando che il supporto a base di GO conferisce al metallo una maggiore dispersione, dovuta alla sua elevata area superficiale, ed una stabilità termica durante le condizioni di reazione.¹⁰⁷

Infine, Sun ed altri hanno sviluppato un catalizzatore di Pt nanoparticellare supportato su materiali carboniosi come rGO, carbone e nanotubi di carbonio per l'idrogenazione selettiva dell'aldeide cinnammica ad alcol cinnammico. I ricercatori hanno trovato che il catalizzatore Pt-rGO raggiunge i migliori risultati catalitici, conversione dell'aldeide pari al 90% e selettività nell'alcol pari al 70%, lavorando a 40°C con 20 bar di H₂ per 2.5h. Il catalizzatore a base di rGO è maggiormente attivo perché oltre ad avere meno gruppi contenenti ossigeno, possiede una morfologia 2D più accessibile al substrato.¹⁰⁸

L'ossido di grafene ha quindi diverse applicazioni, in particolare alcune aree attirano molto l'attenzione dei ricercatori perché i materiali a base di carbonio possono offrire alcuni vantaggi come la loro economicità e la loro sostenibilità dal punto di vista ambientale. La conoscenza della chimica dell'ossido di grafene e delle sue proprietà, fornisce informazioni riguardo la sua reattività. Tuttavia, devono essere sviluppati metodi di caratterizzazione che siano di aiuto per identificare la struttura inequivocabilmente, come anche vie di sintesi che portano alla formazione di prodotti abbastanza omogenei.

Bibliografia

- ¹ M.J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 520-540.
- ² A. R. C. Morais, A. M. da Costa Lopes and R. Bogel-Lukasik, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 3-27.
- ³ J. H. Clark, F. E. I. Deswarte and T.J. Farmer, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **2009**, 3, 72-90.
- ⁴ HORIZON2020 – *Proposal for a Council Decision Establishing the Specific Programme Implementing Horizon 2020 – The Framework Programme for Research & Innovation (2014-2020)*; European Commission: Brussels, Belgium, **2013**.
- ⁵ R. Van Ree, *IEA Bioenergy Task 42 Biorefining*, International Energy Agency – IEA Bioenergy: Paris **2014**.
- ⁶ P. Gallezot, “Process options for the catalytic conversion of Renewable into bioproducts” in “Catalysis of renewables: from feedstock to energy production”, edited by Gabriele Centi e Rütger A. van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA Weinheim, **2007**, 53-73.
- ⁷ <http://www.biorefinery.uga.edu/about.html> visitato il 16/04/2015.
- ⁸ <https://biomass-to-biofuels.wikispaces.com/5.+Technology>, visitato il 25/04/2015
- ⁹ J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7164 – 7183
- ¹⁰ J.J. Bozell, G.R.Petersen, *Green Chem.*, 2010, 12, 539-554
- ¹¹ T. Werpy, G. Petersen, “Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I—results of Screening for Potential”. Candidates from Sugars and Synthesis Gas
- ¹² F. Trifirò, *La Chimica & l’Industria*, 2011, 70-75.
- ¹³ H. Roper, *Starch/Staerke*, 2002, 54, 89-99.
- ¹⁴ V.L. Budarin, P.S. Shuttleworth, J. R. Dodson, A.J. Hunt, B. Lanigan, R. Marriott, K.J. Milkowski, A.J. Wilson, S.W. Breeden, J.J. Fan, E.H.K. Sin and J.H. Clark, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 471-479.

-
- ¹⁵ D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39-92.
- ¹⁶ T.C. Hsu, G.L. Guo, W.H. Chen, W.S. Hwang, *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, 4907-4913.
- ¹⁷ S.R.M. Moreschi, A.J. Petenate, M.A.A.J. Meireles, *Agric. Food Chem.*, **2004**, 52, 1753.
- ¹⁸ L.R. Lynd, P.J. Weimer, W.H. Van Zyl, I.S. Pretorius, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **2002**, 66, 506-577.
- ¹⁹ P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 3713-3729.
- ²⁰ J. D. McMillan, "Pretreatment of lignocellulosic biomass." in "Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production" edited by M.E. Himmel, J.O. Baker, R.P. Overend, *American Chemical Society: Washington DC*, 1994, 292-324.
- ²¹ Y.Z. Zheng, H.M. Lin, G.T. Tsao, *Biotechnol. Prog.*, **1998**, 14, 890-896.
- ²² F.M. Girio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L.C. Duarte, S. Marques, R. Bogel-Lukasik, *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, 4775-4800.
- ²³ H.E. Vandam, A.P.G. Kieboom, H. Vanbekkum, *Starch/staerke*, **1986**, 38, 95-101
- ²⁴ M.K. Rapp, Eur Pat., EP 0230250, **1987**.
- ²⁵ C. Carlini, P. Patrono, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *Appl. Catal. A*, **2004**, 275, 111-118.
- ²⁶ R.M. Musau, R.M. Munavu, *Biomass*, **1987**, 13, 67-74.
- ²⁷ A. Cukalovic, C.V. Stevens, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1201.
- ²⁸ D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1493-1513.
- ²⁹ X. Xiang, L. He, Y. Yang, B. Guo, D.M. Tong, C.W. Hu, *Catal. Lett.*, **2011**, 141, 735-741.
- ³⁰ V. Schiavo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1994**, 772.
- ³¹ H.A. Rass, N. Essayem, M. Besson, *Green Chem.*, **2013**, 15, 2240-2251.
- ³² E. De Jong, M.A. Dam, L. Sipos, G.-J.M. Gruter, *ACS Symposium Series*, **2012**, 1105, 1-13
- ³³ W. Partenheimer, V.V. Grushin, *Adv. Synth. Catal.*, **2001**, 343, 102-111.
- ³⁴ O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 1138.

-
- ³⁵ A. Lolli, S. Albonetti, L. Utili, R. Amadori, F. Ospitali, C. Lucarelli, F. Cavani, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2014.
- ³⁶ A. Villa, M. Schiavoni, S. Campisi, G.M. Veith, L. Prati, *ChemSusChem*, **2013**, 6, 609–612.
- ³⁷ T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, F. Cavani, *Green Chem.*, **2011**, 13, 2091-2099.
- ³⁸ J. Jae, W. Zheng, A. M. Karin, W. Guo, R.F. Lobo, D.G. Vlachos, *ChemCatChem*, **2014**, 6, 848-856
- ³⁹ L. Hu, L. Lin, S. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 9969-9978.
- ⁴⁰ Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *ACS Catal.*, **2013**, 3, 2655-2668.
- ⁴¹ S. De, B. Saha, R. Luque, *Bioresource Technology*, 2015, 178, 108-118.
- ⁴² X. Tong, Y. Ma, Y. Li, *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 385, 1–13
- ⁴³ R. van Putten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 1499–1597.
- ⁴⁴ C. Moreau, M.N. Belgacem, A. Gandini, *Top. Catal.*, **2004**, 7, 11-30.
- ⁴⁵ T. Utne, J.D. Garber, R.E. Jones, (Merck & Co, Inc.) U.S. Patent 3083236, 1963.
- ⁴⁶ M. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami, *Green Chem.*, **2014**, 16, 1734-4739.
- ⁴⁷ Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Comm.*, **2010**, 12, 154-156.
- ⁴⁸ V. Schiavo, G. Descotes and J. Mentech, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1991**, 128, 704-711.
- ⁴⁹ M.A. Lilga, R.T. Hallen, T.A. Werpy, J.F. White, J.E. Holladay, J.R. Frye, A.H. Zacher, (Battelle Memorial Institute) U.S. Patent Appl. 2007/0287845, 2007.
- ⁵⁰ P. Correia, WO 2,008,053,284 (2008).
- ⁵¹ M.A. Lilga, R.T. Hallen, T.A. Werpy, J.F. White, J.E. Holladay, G.J. Frye, A.H. Zacher, Battelle Memorial Institute, US 20,070,287,845 (2007).
- ⁵² Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Chem. Commun.*, **2010**, 12, 154-156.
- ⁵³ http://www.treccani.it/scuola/lezioni/scienze_naturali/chimicagrafene.html, visitato il 03/06/2015.

-
- ⁵⁴ W. Neil, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Cengage Learning Emea, **1976**.
- ⁵⁵ A.M. Dimiev, J.M. Tour, *ACS Nano*, **2014**, 8, 3060-3068.
- ⁵⁶ D. Yang, A. Vewlamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, So Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice, *Carbon*, 2009, 47, 145-152.
- ⁵⁷ Z.J. Wang, X.Z. Zhou, J. Zhang, F. Boey, H.J. Zhang, *Phys, Chem C*, **2009**, 113, 14071-14075.
- ⁵⁸ S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Rouff, *Carbon*, 2007, 45, 1558-1565.
- ⁵⁹ H. J. Shin, K. K. Sim, A. Benayad, S. M. Yoon, H. K. Park, I. S. Jung, M. H. Jin, H. K. Jeong, J. M. Kim, J. Y. Choi, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 1987-1992.
- ⁶⁰ G. X. Wang, J. Yang, J. Park, X.L. Gou, B. Wang, H. Liu, J.J. Yao, *Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 8192-8195.
- ⁶¹ C. Gomez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.*, 2007, 7, 3499-3503.
- ⁶² W.S. Hummers, Jr., R.E. Offeman, 1958, Contribution from the Baroid Division, National Lead Company.
- ⁶³ D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano*, **2010**, 4, 4806-4814.
- ⁶⁴ S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 6179-6212.
- ⁶⁵ D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 228-240.
- ⁶⁶ B. Garg, T. Bisht, Y. Ling, *Molecules*, 2014, 19, 14582-14614.
- ⁶⁷ D.R. Dreyer, A.D. Todd, C.W. Bielawski, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5288-5301.
- ⁶⁸ W. Scholz, H.P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 369, 327-340.
- ⁶⁹ T. Nakajima, Y. Matsuo, *Carbon*, **1994**, 32, 469-475.
- ⁷⁰ A. Lorf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 4477-4482.
- ⁷¹ A. Lorf, H. He, T. Riedl, M. Forster, J. Klinowski, *Solid State Ionics*, **1997**, 101-103, 857-862.

-
- ⁷² D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 6027-6053.
- ⁷³ W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci and P.M. Ajayan, *Nat. Chem.*, **2009**, 1, 403–408.
- ⁷⁴ W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, *Nature Chemistry.*, **2009**, 1, 403-408.
- ⁷⁵ D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 10967-10701.
- ⁷⁶ V. Singh, *Progress in Materials Science*, **2011**, 56, 1178-1271.
- ⁷⁷ http://phycomp.technion.ac.il/~talimu/relaxation_tubes.html, visitato il 08/06/2015.
- ⁷⁸ R. Rafiee, R. Pourazizi, *Materials Research.*, 2014; 17, 758-766.
- ⁷⁹ W. Cai, *Science*, **2008**, 321, 18157-18160.
- ⁸⁰ S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon*, **2007**, 45, 1558–1565.
- ⁸¹ <http://www.carltalksphysics.com/2012/08/the-skinny-on-graphene-a-quick-introduction/>, visitato il 26/05/25015.
- ⁸² http://it.wikipedia.org/wiki/Reticolo_di_Bravais, visitato il 27/052015
- ⁸³ K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, **2004**, 306, 666-669
- ⁸⁴ J.B. Wu, *ACS Nano*, **2010**, 4, 43-48.
- ⁸⁵ J.W. Suk, R.D. Piner, J. An, R.S. Ruoff, *ACS Nano*, **2010**, 4, 6557-6564.
- ⁸⁶ S. Park, K. S. Lee, G. Bozoklu, W. Cai, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *ACS Nano*, **2008**, 2, 572-578.
- ⁸⁷ S. Park, D. A. Dikin, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 15801-15804.
- ⁸⁸ K.P. Loh, Q.L. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 1015-1024.
- ⁸⁹ F. Liu, J.Y. Choi, T.S. Seo, *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25, 2361-2365.
- ⁹⁰ Z.T. Luo, P.M. Vora, E.J. Mele, A.T.C. Johnson, J.M. Kikkawa, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 94, 111909.
- ⁹¹ W.J. Lin, C.S. Liao, J.H. Jhang, Y.C. Tsai, *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11, 2153-2156.
- ⁹² Y.J. Li, W. Gao, L.J. Ci, C.M. Wang, P.M. Ajayan, *Carbon*, **2010**, 48, 1124-1130.

-
- ⁹³ F. Xiao, J.B. Song, H.C. Gao, X.L. Zan, R. Xu, H.W. Duan, *ACS Nano*, **2012**, 6, 100-110.
- ⁹⁴ X.M. Feng, R.M. Li, C.H. Hu, W.H.J. Hou, *Electroanal. Chem.*, **2011**, 657, 28-33.
- ⁹⁵ J.J. Shi, J.J. Zhu, *Electrochim. Acta*, **2011**, 56, 6008-6013.
- ⁹⁶ H.C. Gao, F. Xiao, C.B. Ching, H.W. Duan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 3049-3057.
- ⁹⁷ D.R. Dreyer, H.P. Jia, C.W. Bielawski, *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 6965-6968
- ⁹⁸ C. Su, M. Acik, K. Takai, J. Lu, S. Hao, Y. Zheng, P. Wu, Q. Bao, T. Enoki, Y.J. Chabal, K.P. Loh, *Nat. Commun.* 3, **2012**, 2315.
- ⁹⁹ C. Su, M. Acik, K. Takai, J. Lu, S. Hao, Y. Zheng, P. Wu, Q. Bao, T. Enoki, Y.J. Chabal, K.P. Loh, *Nature Communications*, **2012**, 3, 1298-1306.
- ¹⁰⁰ B.R.S. Lemos, I.F. Teixeira, B.F. Machado, M.R.A. Alves, J.P. De Mesquita, R.R. Ribeiro, R.R. Bacsá, P. Serp, R.M.J. Lago, *Mater. Chem.*, **2013**, 1, 9491-9497.
- ¹⁰¹ A. Dakshinamoorthy, M. Alvaro, P. Concepcion, V. Fornes, H. Garcia, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5443-5445.
- ¹⁰² H. Wang, T. Deng, Y. Wang, X. Cui, Y. Qi, X. Mu, X. Hou, Y. Zhu, *Green Chem.*, **2013**, 15, 2379-2383.
- ¹⁰³ Y. Tang, *Mater.*, **2011**, 323, 2441-2447.
- ¹⁰⁴ P. Serp, J. L. Figueiredo; "Carbon materials for catalysis", **2009**.
- ¹⁰⁵ C. Bai, Q. Zhao, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *Catal Lett.*, **2014**, 144, 1617-1623.
- ¹⁰⁶ D. Wang, W. Niu, M. Tan, M. Wu, X. Zheng, Y. Li, N. Tsubaki, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 1398-1406.
- ¹⁰⁷ L. Shao, X. Huang, D. Teschner, W. Zhang, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 2369-2373.
- ¹⁰⁸ Z. Sun, Z. Rong, Y. Wang, Y. Xia, W. Du, Y. Wang, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 1874-1878.

3 Parte sperimentale

3.1 Preparazione dei campioni

3.1.1 Catalizzatori in polvere

I catalizzatori con un 1.5 % p/p di Pt sono stati preparati per impregnazione a bagnabilità incipiente. Sono stati utilizzati due diversi sali di platino: una soluzione di H_2PtCl_6 al 8% wt (Sigma Aldrich) e $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ (Alfa Aesar).

Il sale di platino è stato depositato su supporti commerciali in polvere come la titania (TiO_2 sotto forma di rutilo e anatase) (NorPro e Crystal Active DT-51), l'allumina (Al_2O_3) (Sigma Aldrich), il grafene (XT500 della GNext) ed il carbone attivo (NORIT SX 1G)

La preparazione di un catalizzatore supportato per impregnazione prevede una fase di contatto del supporto con la soluzione acquosa contenente il sale del metallo, di volume pari a quello dei pori del supporto. Per questo motivo è necessario valutare in modo sperimentale la quantità di acqua che è adsorbita nei pori del supporto in polvere, la bagnabilità, prima di procedere con l'impregnazione, la quale dipende del tipo di supporto.

Terminata la procedura di impregnazione, le polveri sono state asciugate in stufa a 60°C per 1 h. Infine, i campioni di titania e di allumina sono stati calcinati a 350°C per 3 h con una rampa di temperatura di $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Pertanto, i catalizzatori in polvere preparati in questo lavoro di tesi sono:

- Pt/ANA80 (anatase ad alta area superficiale), Pt/ANA42 (anatase a bassa area superficiale) e Pt/RUT (rutilo);
- Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$;
- Pt/carbone;
- Pt/grafene.

3.1.2 Catalizzatori in pellets

Per quanto riguarda i catalizzatori in pellets, sono stati preparati sistemi a base di Pt, ossido di grafene (GO), Pt/GO supportati su estrusi di TiO_2 . L'ossido di grafene utilizzato è sotto forma di sospensione acquosa in concentrazione 4mg mL^{-1} fornito dalla Sigma Aldrich. L'ossido di grafene ed il sale di platino sono stati

Parte sperimentale

depositati sulla titania mediante codeposizione quando si è utilizzato come precursore di Pt il H_2PtCl_6 o per deposizione sequenziale, quando si è utilizzato come precursore di Pt il $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$. Sono stati utilizzati pellets cilindrici (estrusi) commerciali dalla NorPro che hanno un diametro di circa 3 mm ed una lunghezza di circa 1 cm aventi le seguenti caratteristiche:

- anatase ad alta area superficiale ($160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$);
- anatase a bassa area superficiale ($42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$);
- rutilo ($4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

L'impregnazione è stata condotta immergendo 10 pellets in un cilindro contenente la dispersione di GO e/o la soluzione del precursore di platino. Il tempo di deposizione è stato 3 h. Successivamente, i pellets sono stati asciugati in un sistema appositamente realizzato come si vede in Figura 21. composto da un cestino in lega metallica, al cui interno vengono posti i pellets, da inserire all'interno di un pallone. L'asciugatura è stata effettuata utilizzando un rotavapor a 50°C , in assenza di vuoto e mediante l'impiego di una moderata velocità di rotazione. Una volta eliminato il maggiore quantitativo d'acqua, i campioni vengono posti in stufa a 40°C per 2 h ed in seguito a 120°C per 2 h. La procedura descritta è stata ripetuta due volte quando si è utilizzato il metodo della codeposizione in cui si depositavano insieme il GO ed il precursore H_2PtCl_6 . Invece, per la deposizione sequenziale si è ripetuta la procedura per quattro volte, nelle prime due si è depositato solo il GO e nelle successive due solamente il Pt sottoforma di $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$.

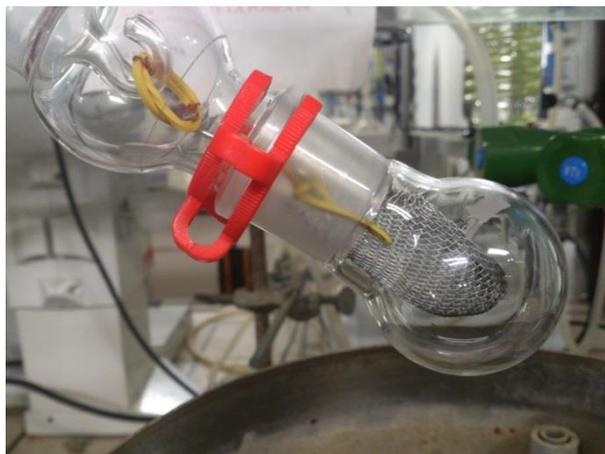


Figura 21 Sistema di asciugatura dei campioni

Parte sperimentale

I catalizzatori preparati con questa metodologia sono stati:

- Pt/ANA42_pel (anatase a bassa area superficiale) e Pt/RUT_pel (rutilo);
- GO/ANA42_pel (anatase a bassa area superficiale) e GO/RUT_pel (rutilo);
- Pt/GO/ANA42_pel (anatase a bassa area superficiale) e Pt/GO/RUT_pel (rutilo).

Sono stati inoltre preparati altri catalizzatori di Pt supportati su estrusi di anatase a bassa area superficiale, sempre mediante impregnazione a bagnabilità incipiente. I pellets sono stati immersi nella soluzione di Pt, di volume pari alla porosità, posta all'interno di un becker da 5 mL per 3 h. Terminata l'impregnazione, la soluzione è stata portata a secchezza in stufa a 60°C. Successivamente, i pellets sono stati posti in stufa a 120°C per 2 h, per eliminare le ultime tracce di liquido ed infine sono stati calcinati a 350°C per 3 h con una rampa di temperatura di 10 °C min⁻¹.

Il catalizzatore preparato con questa metodologia è Pt/ANA42_c350_pel.

3.1.3 Deposizione di ossido di grafene su lastre di Pt

L'ossido di grafene è stato depositato per drop casting su lastre di Pt con dimensioni 5x3 mm per disporre di un campione con una morfologia più semplice di quelle degli estrusi ricoperti per la caratterizzazione. Sono state depositate 2 gocce di soluzione ed essiccate a 40°C per 3h. Successivamente la lastra è stata asciugata a 120°C in modo tale da rimuovere le ultime tracce di acqua. La lastra è stata analizzata tal quale e dopo riduzione in una corrente di 5%(v/v) H₂/He (30mL min⁻¹) per 30 minuti a 350°C con una rampa di temperatura di 10°C/min.

3.2 Caratterizzazione

3.2.1 Diffrazione ai raggi X

La diffrazione ai raggi X (XRD) è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva, che viene impiegata per studiare le fasi presenti e la cristallinità dei solidi cristallini.

La radiazione X che incide sul campione, dopo essere passata attraverso un monocromatore, interagisce con il reticolo cristallino e viene diffratta in base alla distanza interplanare d ed all'angolo di diffrazione θ come si può vedere in Figura 22.

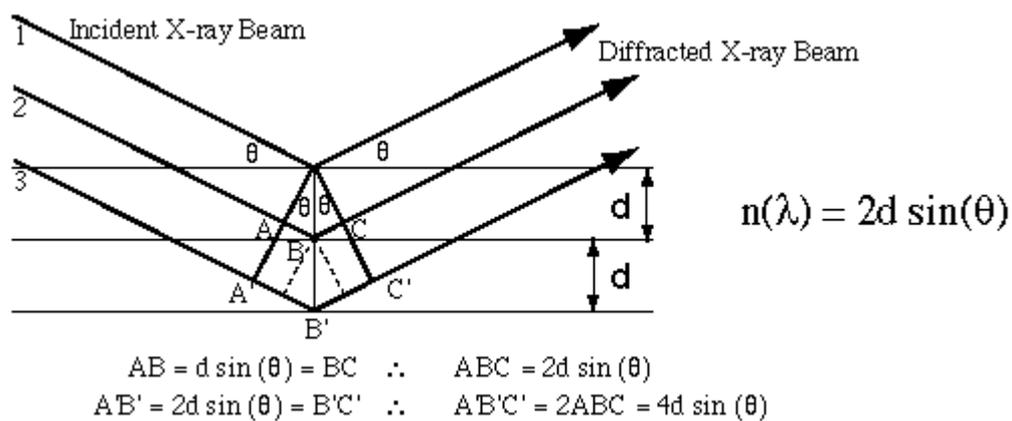


Figura 22 Teoria della diffrazione ai raggi X.¹

La diffrazione è un fenomeno che si basa sulla deviazione della traiettoria di propagazione delle onde quando queste incontrano un ostacolo sul loro cammino che ha le dimensioni comparabili con la loro lunghezza d'onda.

La diffrazione si basa sulla legge di Bragg:

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

Dove:

- n = ordine di diffrazione (numero intero);
- λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente utilizzata;
- d = distanza fra i piani cristallini;
- θ = angolo di diffrazione.

Le onde possono sovrapporsi e così si ha il fenomeno di interferenza; in base agli angoli di incidenza della radiazione si può avere interferenza costruttiva, se le onde sono in fase, oppure interferenza distruttiva, se le onde sono fuori fase.

Parte sperimentale

Si ha interferenza costruttiva quando la differenza di cammino tra due radiazioni ($2d\sin\theta$) è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda ($n\lambda$). Quando la differenza di cammino è diversa da un numero intero, si ha interferenza distruttiva e così le onde si indeboliscono.²

I diffrattogrammi, dei rispettivi campioni, sono stati confrontati con i pattern contenuti nel database per definire la fase cristallina e gli indici di Miller dei riflessi corrispondenti. Il pattern di riferimento utilizzato per l' Al_2O_3 è quello con codice di riferimento 98-001-3138, per la TiO_2 sottoforma di anatase 98-009-4635, per la TiO_2 sottoforma di rutilo 98-001-2352.

Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente con un diffrattometro PANanalytical Xpert con detector Xcelerator, che utilizza come sorgente di raggi X un anodo al rame ($K\alpha, \lambda$ 1.5418 Å). Le misure per le polveri sono state condotte tra 5° e 80° 2θ con uno step size di 0.05° e time per step di 15 s; invece, per il GO, le analisi sono state condotte tra 3° e 35° 2θ con uno step size di 0.05° e time per step di 120 s.

3.2.2 Spettroscopia IR

La spettroscopia IR è una tecnica strumentale di caratterizzazione molecolare. Quando una radiazione infrarossa colpisce una molecola, questa la assorbe e passa dallo stato fondamentale ad uno stato vibrazionale a più alta energia. La teoria considera il legame chimico come un oscillatore armonico che si comporta secondo la legge di Hooke.

$$v_{vibr} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Dove:

- v_{vibr} = frequenza di vibrazione come numero d'onda;
- c = velocità della luce;
- μ = massa ridotta;
- k = forza del legame.

Di conseguenza, a parità di massa, la frequenza di vibrazione per un determinato livello vibrazionale aumenta all'aumentare della forza del legame e viceversa. Per generare una transizione vibrazionale, una radiazione infrarossa deve determinare una variazione del momento di dipolo nella molecola. La

Parte sperimentale

variazione del momento del dipolo si ha quando avvengono due tipi di vibrazioni, lo stretching (stiramento del legame) ed il bending (variazione dell'angolo di legame). Pertanto, le molecole omoatomiche (O_2 , Cl_2 , ecc.) non possono essere rivelate all'IR mentre le molecole apolari, ad esempio la CO_2 , possono vibrare in maniera asimmetrica determinando così una variazione del momento di dipolo.

Lo spettro IR può essere diviso in tre regioni:

- vicino IR ($14000-4000\text{ cm}^{-1}$)
- medio IR ($4000-650\text{ cm}^{-1}$), questa zona può essere suddivisa ulteriormente in due parti:
 - zona dei gruppi funzionali ($4000-1400\text{ cm}^{-1}$) dove vi sono gli stretching ed i bending.
 - zona delle impronte digitali ($1400-650\text{ cm}^{-1}$) in cui vi sono tutte le bande caratteristiche di ogni molecola perché vengono generate dalle vibrazioni di tutta la struttura.
- lontano IR ($650-200\text{ cm}^{-1}$), dove vi sono le bande degli stretching dei legami tra atomi ad elevato peso molecolare, deformazioni dei gruppi funzionali privi di idrogeno e vibrazioni scheletrali.

La riflettanza totale attenuata (ATR = Attenuated Total Reflectance) è una tecnica di caratterizzazione della spettroscopia IR che sfrutta la riflessione del raggio che colpisce il campione. Il raggio IR, emesso dalla fonte, passa attraverso un elemento ad elevato indice di rifrazione, noto come elemento di riflessione interna, che è posto a stretto contatto con il campione. Quando l'angolo di incidenza è maggiore dell'angolo critico si ha il fenomeno della riflessione totale. Il raggio riflesso arriva sulla superficie del campione che costituisce l'interfaccia e può penetrare fino ad uno spessore di $2\text{ }\mu\text{m}$ del materiale meno rifrangente. In questo modo forma l'onda evanescente, che è un raggio attenuato dato che il campione assorbe parte del raggio che lo colpisce; in questo modo si può registrare lo spettro. I materiali più utilizzati come elementi di riflessione interna sono il germanio, il silicio, l'AMTIR (composto da germanio, arsenico e selenio), il seleniuro di zinco ed il diamante.

Le analisi ATR in questo lavoro di tesi sono state registrate con uno strumento Alpha Brucker, che utilizza software OPUS. Le misure sono state condotte tra 4000 e 400 cm^{-1} con una risoluzione di 2 cm^{-1} operando con un cristallo di diamante come elemento di riflessione interna. Il background è stato registrato

senza campione e sottratto automaticamente dallo spettro. Il rapporto segnale/rumore viene incrementato registrando 96 accumuli per ogni misura, sia per i campioni che per il background.

3.2.3 Spettroscopia Raman

La spettroscopia vibrazionale Raman è una tecnica di caratterizzazione molecolare e strutturale. Questa tecnica si basa sulla diffusione di una radiazione monocromatica che incide sul campione. Un rivelatore a 90° ed uno a 180° registrano la radiazione diffusa; nota la frequenza e l'intensità dell'onda originaria è possibile misurare la radiazione diffusa (Figura 23).

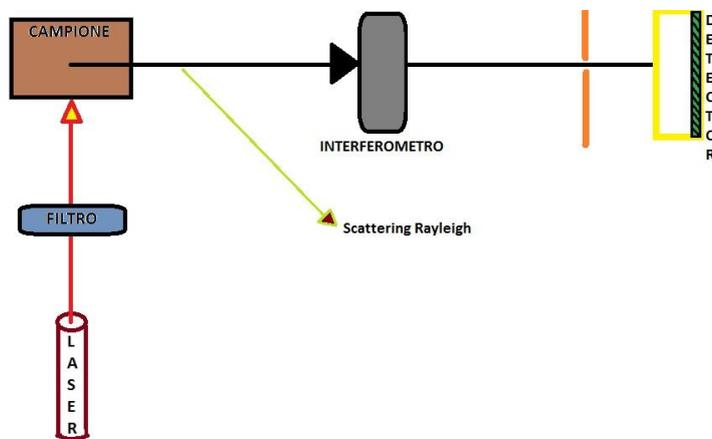


Figura 23 Schema di uno spettrometro Raman.³

La radiazione può essere diffusa in tre modi (Figura 24):

- radiazione Rayleigh, deriva dallo scattering elastico e possiede la stessa energia della radiazione incidente (è la più intensa dello spettro). Non fornisce alcuna informazione perché ha la stessa energia della radiazione incidente.
- radiazione Stokes, ha energia minore rispetto alla radiazione incidente dato che questa energia deriva dalla transizione ad un livello superiore. Questo tipo di radiazione dà informazioni riguardanti i gruppi funzionali delle molecole dei campioni ed i loro modi di vibrare.
- radiazione Anti-Stokes, ha energia maggiore della radiazione incidente, che deriva dallo stato eccitato quando decade ad un livello inferiore. Non fornisce informazioni rilevanti in quanto è troppo poco intensa per essere rivelata.

Parte sperimentale

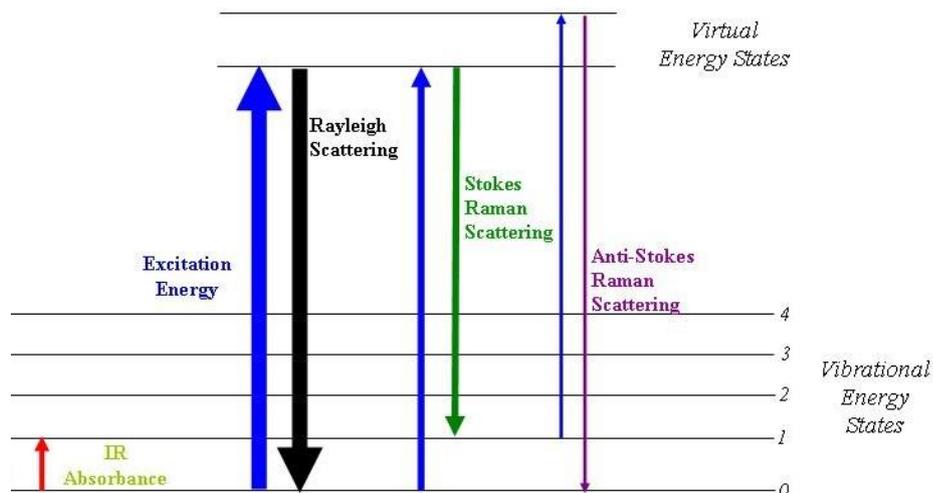


Figura 24 Diagramma dei livelli energetici nelle transizioni della spettroscopia Raman.⁴

Per avere risonanza con la radiazione elettromagnetica, la molecola deve essere in grado di cambiare la sua polarizzabilità cioè distorcere la propria nuvola elettronica. Secondo la regola di esclusione, se una molecola ha un centro di simmetria nessun modo vibrazionale può essere sia Raman-attivo che attivo all'infrarosso; come la molecola di CO₂ dove le transizioni Raman derivano dallo stretching simmetrico del legame C-O che però non produce un cambio nel momento dipolare e quindi non è attivo all'infrarosso. Per le altre molecole bisogna ricorrere alla teoria dei gruppi per effettuare tale differenziazione dell'attività dei modi vibrazionali.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro di tesi è un micro spettrometro Renishaw inVia Raman Microscope con un microscopio Leica DMLM (obj. 5^x, 20^x, 50^x, 50^x_{LD}). Come sorgente è stato impiegato un laser verde (Ar⁺ 514.5 nm) ed un laser a diodo (780.0nm). Il sistema è equipaggiato con ottiche specifiche per i diversi laser: un filtro edge per il laser ad Ar⁺ e un filtro edge per il laser a diodo, al fine di eliminare lo scattering di tipo Rayleigh, un monocromatore (1800 lines/mm per il laser ad Ar⁺, 1200 lines/mm per il laser a diodo). Il rivelatore è di tipo CCD (*Charge-Coupled Device*) raffreddato termoeletticamente (203 K). L'esperimento Raman è stato eseguito utilizzando il laser verde e mettendo a fuoco l'obiettivo 50^x del microscopio sulla zona di interesse del campione, per poi far incidere il laser ed effettuare la misura. Per evitare la degradazione del campione mediante surriscaldamento e per la presenza di ossigeno, si è deciso di lavorare con lo 0.1% della potenza disponibile alla sorgente. Gli spettri sono stati acquisiti tra 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹, mentre la taratura è stata eseguita su un

wafer di Si (520 cm^{-1}). Per migliorare la qualità dello spettro si è operato con 5 accumuli e conducendo ogni scansione per un tempo di 10 s. Questo settaggio permette di incrementare il rapporto segnale/rumore senza rischiare di degradare il campione.

3.2.4 Adsorbimento/desorbimento di N_2 a -196°C

Le analisi di area superficiale e del volume dei porisono state condotte misurando le isoterme complete di adsorbimento e di desorbimento di N_2 a -196°C del campione. Il campione, posizionato all'interno di un tubo portacampione mantenuto in vuoto, viene termostato a temperatura criogenica immergendolo in un apposito bagno di N_2 liquido. In seguito, il campione viene posto a contatto con il gas di analisi impostando un valore di pressione parziale nota all'interno del portacampione. La quantità di gas che garantisce l'equilibrio di adsorbimento viene misurata e viene determinata la quantità di gas adsorbita. Procedendo con l'adsorbimento, il film aumenta di spessore perché sempre più molecole si adsorbono. All'inizio si riempiono i micropori (dimensioni inferiori ai 2 nm) poi i mesopori (dimensioni comprese tra i 2 ed i 50 nm) ed infine i macropori (dimensioni superiori ai 50 nm), dopodichè si arriva alla condensazione del gas. Terminata la fase di adsorbimento, inizia il desorbimento. In questa fase la pressione viene progressivamente ridotta ed il gas rilasciato e la quantità di molecole di gas sulla superficie viene misurata. I dati raccolti nella prima fase dell'analisi corrispondono all'isoterma di adsorbimento mentre i dati ottenuti nella seconda parte dell'analisi determinano l'isoterma di desorbimento.⁵

Questa tecnica ricava il valore dell'area superficiale utilizzando il modello BET (metodo sviluppato da Brunauer, Emmett e Teller):

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)p}{V_m C p_0}$$

Dove:

- V = volume adsorbito;
- V_m = volume di saturazione con un monostrato di molecole;
- p = pressione del gas adsorbito;
- p_0 = pressione di saturazione del gas;

Parte sperimentale

- C = costante di BET, dipendente dalla forza d'interazione tra il primo strato e la superficie.

Conoscendo i parametri dell'equazione sopracitata, si ricava il valore del volume del monostato gassoso (V_m) che, una volta inserito nell'equazione riportata di seguito, essendo nota la superficie occupata dalla singola molecola, permette di calcolare l'area superficiale specifica del campione, S_{BET} :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_{N_2}}{m}$$

Dove:

- V_0 = volume molare del gas;
- N_A = numero di Avogadro;
- A_{N_2} = sezione della molecola di N_2 ;
- m = massa del campione utilizzato.

L'area superficiale dei campioni è stata determinata tramite fisisorbimento dell' N_2 a -196°C utilizzando uno strumento Micromeritics ASAP 2020 (Accelerated Surface Area System).

Le operazioni preliminari all'analisi consistono nella pulizia superficiale del campione. Il campione viene riscaldato a 150°C , la pressione ridotta a $15 \mu\text{mHg}$ e questa condizione mantenuta per 30 minuti. In seguito, per i campioni non contenenti GO, la temperatura è stata incrementata a 250°C e mantenuta per 30 minuti.

3.2.5 Analisi SEM-EDS (Microscopio elettronico a scansione – Spettroscopia a Raggi X a dispersione di energia)

La morfologia dei campioni è stata caratterizzata mediante SEM (Scanning Electron Microscope), mentre la composizione dei prodotti depositati è stata ottenuta tramite analisi EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Lo strumento SEM-EDS fornisce informazioni sulla morfologia, sulla composizione e sulla struttura di un campione, grazie ad un fascio di elettroni che lo colpisce, pertanto questo strumento può raggiungere risoluzioni dell'ordine dei nanometri. Gli elettroni che colpiscono il campione vengono generati da un filamento metallico, di solito tungsteno, e vengono accelerati tramite un anodo posto nei pressi del filamento; parte di questi elettroni

Parte sperimentale

penetrano il campione, perdono energia e generano così diversi tipi di segnali. Quando gli elettroni inviati dalla sorgente interagiscono con gli atomi del materiale, si ha l'emissione di elettroni chiamati secondari (urti anelastici) ossia quegli elettroni che derivano dai primi strati della superficie del campione. Una parte dell'energia della radiazione incidente viene emessa come elettroni retro diffusi cioè elettroni derivanti dall'interazione con il nucleo. Gli elettroni retrodiffusi (urti elastici) possono interagire con la superficie del materiale ed emettere, a loro volta, elettroni secondari. I due segnali vengono rivelati dai detector, convertiti in voltaggio ed amplificati per ottenere l'immagine. Inoltre, dal campione vengono emessi anche dei raggi X consentendo così le analisi quantitative del campione mediante EDS. È possibile studiare il campione solo se è elettricamente conduttivo perché altrimenti non si avrebbe l'emissione degli elettroni secondari.

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato è stato 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 è anche equipaggiato con una sonda Renishaw Raman SCA (Structural and Chemical Analyser for SEM). La sonda SCA si inserisce, tramite ottiche retrattili, nella camera del SEM, fra il campione e la colonna. Il fascio elettronico ed il laser ($\lambda=514.5\text{nm}$) sono confocali, e le analisi SEM, EDS e Raman possono essere acquisite in sequenza sulla stessa zona, con precisione micrometrica. La sonda SCA è collegata tramite fibra ottica allo spettrometro Renishaw Raman Invia.

La differenza di potenziale applicata per l'accelerazione degli elettroni è stata di 20 kV ed il tempo di acquisizione degli spettri per le analisi EDS di 60 s. Gli spettri Raman sono stati acquisiti tra 3500 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , con una potenza del laser dello 0.1% con 5 accumuli e conducendo ogni scansione per un tempo di 10 s.

3.2.6 HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)

La microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM) è una tecnica che permette di analizzare le proprietà dei materiali su scala nanometrica o submetrica attraverso l'utilizzo di un fascio di elettroni che viene trasmesso attraverso un campione molto sottile (da 5 a 500 nm). Questa analisi ha permesso di ottenere una stima della distribuzione delle dimensioni delle particelle metalliche dei catalizzatori preparati.

Il microscopio in trasmissione lavora ad alto vuoto in assenza di campi magnetici e vibrazioni e fornisce immagini derivanti dall'interazione degli elettroni trasmessi, che vengono proiettate su uno schermo rendendole visibili. Gli elettroni del fascio sono generati da un filamento di tungsteno, tramite un processo di emissione termoionica. Successivamente, gli elettroni vengono accelerati da un potenziale elettrico (100-300 kV) e focalizzati da lenti elettrostatiche ed elettromagnetiche sul campione.

Per poter effettuare l'analisi, il campione è stato disperso in etanolo mediante ultrasuoni per 15 minuti. La sospensione è stata depositata su di un film di carbone supportato su una griglia di rame, che è poi stata essiccata a 100°C

I campioni sono stati analizzati con un microscopio TEM/SEM FEI TECNAI F20, che utilizza un detector HAADF (High Angle Annular Dark Field) e lavora ad un potenziale di 200kV.

3.2.7 Analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR)

La riduzione in programma di temperatura consente di ottenere informazioni sulle specie riducibili presenti nel sistema, la loro temperatura di riduzione, il loro stato di ossidazione e di studiare i cambiamenti della reattività superficiale.

Le analisi vengono eseguite ponendo il catalizzatore all'interno di un reattore a letto fisso che si trova in un forno. La temperatura viene aumentata linearmente e controllata tramite una termocoppia che si trova all'interno del forno.

Parte sperimentale

Le analisi sono state eseguite tramite due cicli:

1. Pretrattamento con He (40 mL min^{-1}), si è utilizzata una rampa di $10^\circ\text{C min}^{-1}$ fino a 120°C e poi si è mantenuta la temperatura per 30 minuti.
2. Riduzione con H_2 , si è utilizzata una rampa di $10^\circ\text{C min}^{-1}$ fino a 550°C e poi si è mantenuta la temperatura per 30 minuti in corrente al 5% (v/v) H_2/He con un flusso di 30 mL min^{-1} .

I gas vengono alimentati al reattore ed i gas in uscita passano prima attraverso una trappola a setacci molecolari per eliminare le tracce d'acqua e poi vengono convogliate ad un rivelatore TCD.

In questo modo si ottengono dei profili di riduzione del catalizzatore caratterizzati da dei picchi a temperature specifiche che rappresentano il consumo di H_2 .

Le analisi sono state eseguite in due strumenti, il Micromeritics ChemiSorb 2750 per registrare soltanto il profilo di riduzione.

3.3 Prove catalitiche

La reazione nella quale è stata sperimentata l'attività catalitica dei sistemi preparati è riportata in Figura 25 e riguarda la riduzione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF).

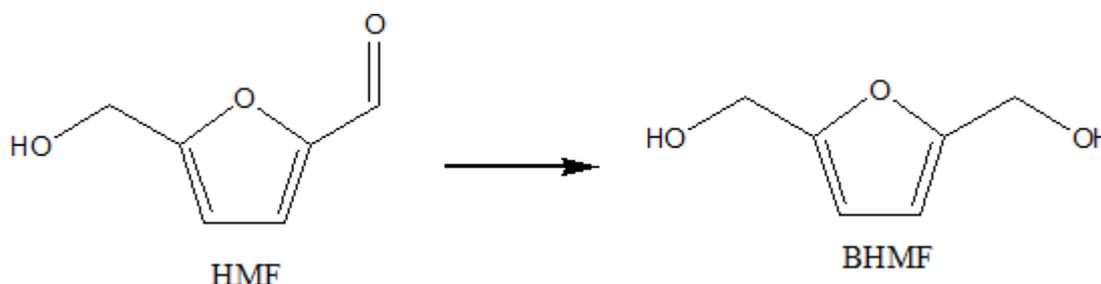


Figura 25 Riduzione del HMF a BHMF

Le prove catalitiche di riduzione del HMF sono state condotte in un'autoclave Parr Instruments 4842 da 300mL, della quale viene riportato lo schema in Figura 26.

Parte sperimentale

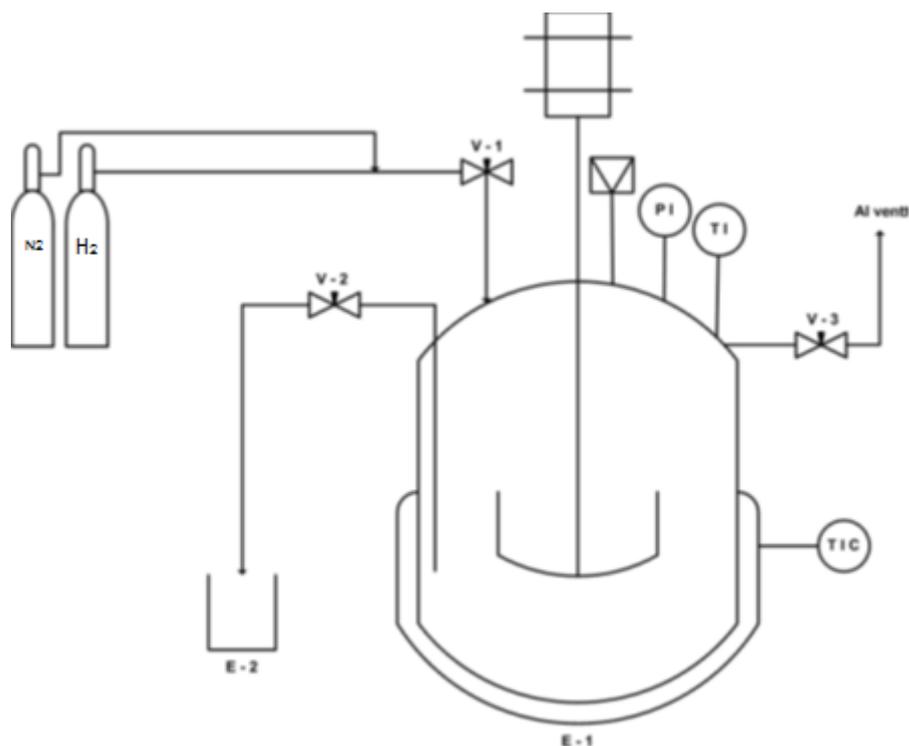


Figura 26 Schema dell'autoclave nella quale sono state condotte le prove catalitiche

Le prove catalitiche sono state condotte nelle seguenti condizioni di reazione:

- temperatura: 60, 120°C;
- pressione H₂: 10, 20, 30, 50 bar;
- tempo: 3 h;
- agitazione 400 rpm;
- solvente: H₂O (25.5 g)
- HMF: 0.22g (rapporto molare Pt/HMF = 1/100)

I catalizzatori utilizzati nelle prove sono stati precedentemente ridotti ex situ in idrogeno (5% v/v H₂/He) a 350 °C per 30 minuti con una rampa di temperatura di 10°C min⁻¹.

Al termine del tempo indicato, l'autoclave è stata raffreddata in un bagno di ghiaccio e depressurizzata. Il catalizzatore eterogeneo in polvere è stato separato e recuperato mediante filtrazione su carta da filtro mentre i pellets sono stati separati manualmente.

La miscela di reazione è stata portata a volume in un matraccio da 50 mL con acetonitrile e diluita 5 volte prima di essere analizzata.

3.3.1 Analisi della miscela di reazione

L'analisi della miscela di reazione è stata effettuata utilizzando lo strumento HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity, con rivelatore DAD UV-Vis, dotato di una colonna C18 Agilent Poroshell 120 4.6 x 50mm, ideale per la separazione di piccoli analiti a prescindere dal loro carattere acido, neutro o basico. L'analisi viene condotta mediante eluizione a gradiente in tre step:

- isocratica di 2 minuti con un rapporto CH₃CN/H₂O 10/90;
- eluizione a gradiente di 4 minuti fino ad avere un rapporto di eluizione CH₃CN/H₂O 50/50;
- eluizione a gradiente di 4 minuti fino ad avere un rapporto di eluizione CH₃CN/H₂O 70/30.

ElectroSpray Ionization – Mass Spectrometry (ESI-MS)

La tecnica di ionizzazione elettrospray viene utilizzata nel campo della spettrometria di massa come analisi qualitativa per identificare prodotti incogniti e per determinazioni quantitative di composti noti. Questa tecnica serve per produrre ioni mediante un elettrospray di un liquido in cui viene applicata una tensione elevata per creare un aerosol.

Uno spettrometro di massa è uno strumento che viene utilizzato per valutare la massa molecolare di una molecola in seguito alla sua ionizzazione, mediante la misura del rapporto tra la massa e la carica degli ioni che si sono formati. Di solito, gli ioni vengono generati dal bombardamento di molecole gassose con un fascio di elettroni ad alta energia. In questo modo si forma una miscela di ioni positivi, ioni negativi e specie neutre. Quando gli elettroni ad alta energia interagiscono con una molecola, si ha sia la sua ionizzazione ma anche la frammentazione dando origine anche ad ioni diversi da quello dello molecolare. Al contrario, l'ESI ionizza le particelle mediante desorbimento e/o desolvatazione. Infatti, gli ioni si formano da soluzioni che vengono nebulizzate tramite un ago tenuto ad alto potenziale elettrico. In questo modo, gli ioni dell'analita nelle goccioline cariche vengono volatilizzati mediante rimozione del solvente per evaporazione. Per questo motivo, l'ESI viene definita "soft ionization" perché mediante questo sistema di ionizzazione genera poca frammentazione.

Parte sperimentale

Lo strumento utilizzato per le analisi è stato Waters micromass ZQ 4000. Le condizioni di lavoro utilizzate sono state 3.57 KV per il probe, 20 V per il cone ed un flusso di 20 $\mu\text{L min}^{-1}$ per gli ioni positivi, mentre per quelli negativi 2.5 KV per il probe, 30 V per il cone ed un flusso di 20 $\mu\text{L min}^{-1}$.

X-Ray Fluorescence (XRF)

Le analisi XRF permettono di determinare la composizione chimica elementare di un campione.

Il nucleo di un atomo, secondo il modello classico, è costituito da protoni e neutroni, che sono circondati dagli elettroni disposti sugli orbitali. Spostandosi dall'interno di un atomo verso l'esterno, si incontrano i gusci K, L ed M. Il guscio L è costituito da tre sottolivelli mentre quello M da cinque. Quando un atomo viene colpito da una sorgente di raggi X può perdere un elettrone producendo unavacanza. In questo modo l'atomo passa ad uno stato eccitato instabile e tenderà a tornare alla configurazione stabile mediante il trasferimento di un elettrone da un livello energetico superiore verso la vacanza. In questo modo, l'elettrone decadendo emetterà una radiazione X, la cui energia dipende dalla differenza di energia tra i due gusci. La radiazione emessa è caratteristica di ciascun atomo, dato che ogni atomo ha diversi livelli energetici, ed in uno spettro è rappresentata da una riga: per questo motivo le righe di emissione che si generano costituiscono l'impronta digitale dell'elemento. Per classificare le diverse righe dello spettro si utilizza la lettera per indicare il guscio da cui è stato espulso l'elettrone (K, L, M) insieme ad una lettera greca (α , β , γ) che indica la provenienza dell'elettrone.

Questa tecnica è stata impiegata per verificare l'eventuale presenza di Pt nella miscela di reazione (leaching del catalizzatore) e per verificare l'avvenuta deposizione del metallo sul supporto durante lo stadio di impregnazione. Le soluzioni sono state prelevate ed inserite nell'apposita cella di misura. Per effettuare le analisi è stato utilizzato uno strumento a Fluorescenza a Raggi X a dispersione di lunghezza d'onda Panalytical Axios Advanced, che impiega come sorgente un anodo di rodio. L'analisi è stata eseguita a pressione ambiente in flusso di He.

Bibliografia

¹ <http://www.chimicamo.org/chimica-generale/diffrazione-dei-raggi-x.html>, visitato il 16/06/2015.

² H.P. Klug, XRD Procedures, Wiley, NY (USA), 1982.

³ <http://www.cultural-diagnostic.it/news/spettroscopia-raman-tecnica-non-invasiva-e-non-distruttiva-applicata-ai-beni-culturali/>, visitato il 16/06/2015.

⁴ https://it.wikipedia.org/wiki/Scattering_Raman, visitato il 16/06/2015.

⁵ J.S. Gregg, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., NY (USA), 1992.

4 Risultati e discussione

Il presente lavoro di tesi ha avuto lo scopo di sintetizzare catalizzatori strutturati a base di Pt/ossido di grafene supportati su ossidi ceramici. La loro attività catalitica è stata testata nella reazione di riduzione selettiva dell'HMF a BHMF. Per raggiungere i risultati attesi è stato necessario selezionare diversi parametri, ovvero le condizioni di reazione, il tipo di supporto ceramico (composizione chimica, proprietà strutturali e meccaniche), così come il metodo di preparazione e la natura del precursore di Pt impiegato.

4.1 Ottimizzazione delle condizioni di reazione

Come fase preliminare sono state selezionate le condizioni ottimali di reazione e la composizione chimica del supporto da usare nei catalizzatori strutturati, a tale scopo sono stati scelti dei catalizzatori modello in polvere a base di Pt supportato su Al_2O_3 (Pt/ Al_2O_3) e su TiO_2 (Pt/ANA80) preparati tramite impregnazione e calcinati a 350°C . Entrambi i sistemi sono riportati in letteratura, risultando attivi nella reazione studiata; tuttavia la loro attività dipende dalle proprietà del metallo e dalle condizioni di reazione.¹ Inoltre, questi supporti sono disponibili in commercio anche sotto forma di pellets o sfere e possono presentare diverse aree superficiali e diverse fasi cristalline, caratteristiche che influenzano le interazioni con il GO ed il metallo² e perciò l'attività e la stabilità dei catalizzatori finali.

4.1.1 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori supportati sia su Al_2O_3 che su TiO_2 sono stati caratterizzati durante tutto il processo di preparazione. In particolare, la caratterizzazione è stata eseguita sul supporto, dopo l'impregnazione, la calcinazione e le prove catalitiche con lo scopo di verificare se vi fossero delle modifiche strutturali, chimiche e fisiche.

4.1.2 Catalizzatori freschi

Diffrazione ai Raggi X (XRD)

I catalizzatori Pt/Al₂O₃ e Pt/ANA80 dopo calcinazione sono stati studiati mediante analisi XRD per osservare le fasi cristalline presenti.

Il diffrattogramma relativo al supporto di ossido di allumina (Figura 27) mostra riflessi larghi e poco intensi tipici della γ -Al₂O₃. In particolare, è possibile individuare i riflessi a 40° 2 θ , 46° 2 θ e 67° 2 θ attribuibili rispettivamente alla famiglia di piani con indice di Miller (111), (002) e (022). Nel diffrattogramma relativo al campione Pt/Al₂O₃ non è possibile identificare i riflessi dovuti agli ossidi di Pt che sono rispettivamente a 39° 2 θ tipico del piano (111), a 46° 2 θ caratteristico del piano (002) ed a 67° 2 θ tipico del piano (022) del cristallo. Questo comportamento si potrebbe mettere in relazione con la bassa percentuale di Pt (1.5% p/p) o con una alta dispersione degli ossidi sul supporto; inoltre alcuni riflessi degli ossidi di Pt hanno gli stessi angoli di diffrazione del supporto utilizzato, rendendo la distinzione tra le due fasi pressoché impossibile.

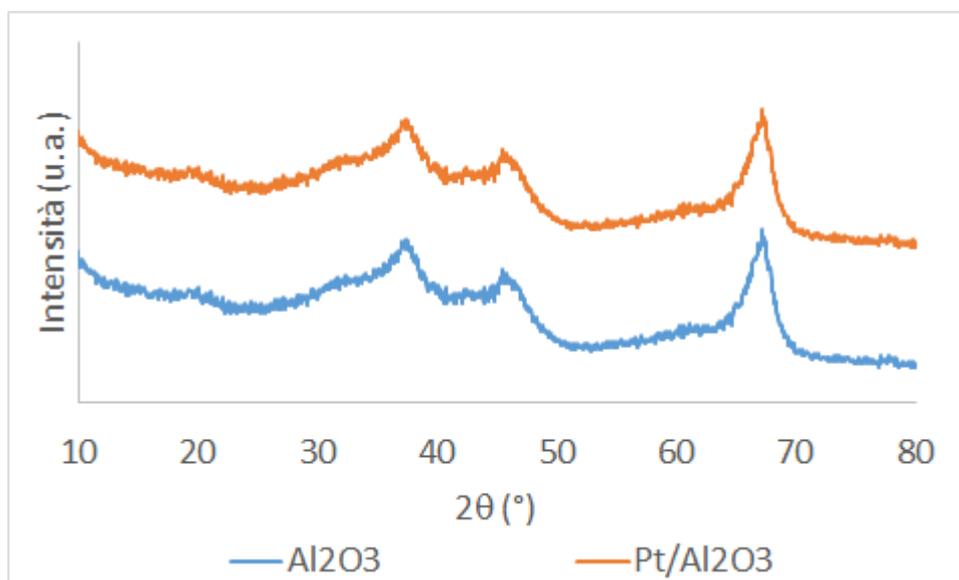


Figura 27 Diffrattogramma dei campioni Al₂O₃ e Pt/ Al₂O₃.

Invece, il diffrattogramma della titania (Figura 28) mostra i riflessi caratteristici dell'anatase dato che presenta il riflesso più intenso a 25° 2 θ che è tipico della famiglia dei piani con indici di Miller (011), a 38° 2 θ caratteristico del piano (004) del cristallo, a 48° 2 θ del piano cristallino (020), a 54° 2 θ tipico del piano (015) del cristallo, a 55° 2 θ del piano cristallino (121) ed a 63° 2 θ del piano (024) del

crystallo. Nel diffrattogramma relativo al campione Pt/ANA80 non è possibile identificare i riflessi caratteristici degli ossidi di Pt, nonostante essi non si sovrappongano con quelli caratteristici dell' anatase; ciò è dovuto ad una elevata dispersione di questi composti sulla superficie del supporto.

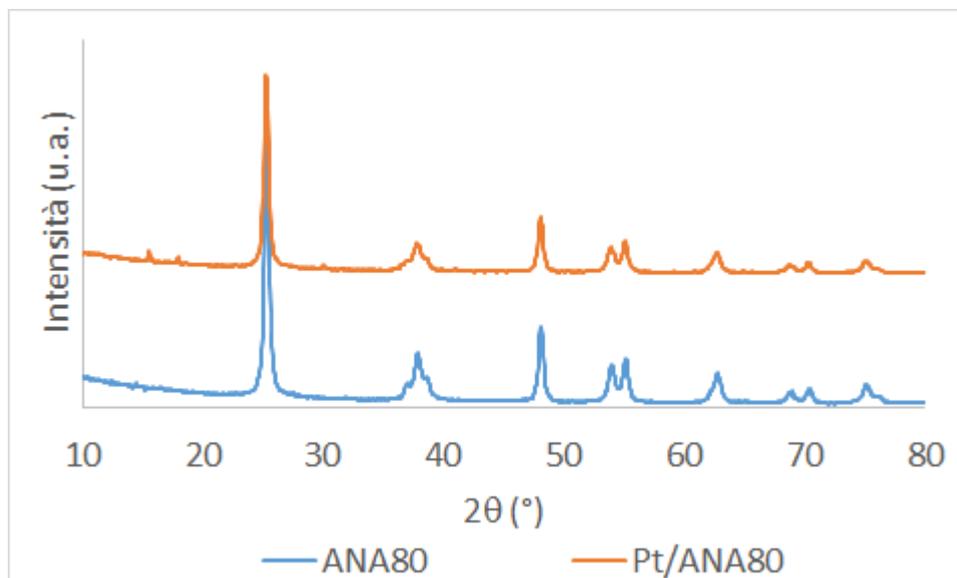


Figura 28 Diffrattogramma dei campioni ANA80 e Pt/ANA80.

Misure di area superficiale

Nella Tabella 4 sono riportate le aree superficiali specifiche, calcolate con il metodo BET, ed i volumi dei pori dei catalizzatori dopo impregnazione e calcinazione, confrontati con quelli dei relativi supporti.

Durante il processo di impregnazione si può notare che per entrambi i supporti non vi è una riduzione di area superficiale infatti il valore rimane pressoché costante. Allo stesso modo, il volume dei pori per entrambi i supporti non mostra nessuna riduzione, questo conferma che i sali del metallo sono molto dispersi sul supporto. Per quanto riguarda il processo di calcinazione si può osservare, nel campione di allumina, una riduzione sia di area superficiale che del volume dei pori siccome il trattamento termico determina il collasso dei pori ed un leggero sintering delle particelle del metallo. Invece, per il catalizzatore a base di titania non si rileva nessuna modifica né di area superficiale e né del volume dei pori.

Risultati e discussione

Catalizzatore	Area superficiale BET (m ² g ⁻¹)	Volume dei pori (cm ³ g ⁻¹)
Al ₂ O ₃	248	0.45
Pt/Al ₂ O ₃	247	0.45
Pt/Al ₂ O ₃ c350°C	233	0.42
ANA80	87	0.31
Pt/ANA80	85	0.31
Pt/ANA80 c350°C	85	0.30

Tabella 4 Area superficiale e volume dei pori dei catalizzatori supportati dopo impregnazione e calcinazione e dei relativi supporti.

Analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR)

Le analisi di riduzione in programma di temperatura con H₂ dei catalizzatori sono state condotte allo scopo di studiare la riducibilità delle specie di Pt supportate su entrambi supporti, la quale dipende dalle dimensioni e dalla cristallinità delle specie così come della sua interazione col supporto.

Il profilo di riduzione del campione Pt/Al₂O₃ (Figura 29) mostra due picchi: uno meno intenso a 140°C, caratteristico della riduzione degli ossidi di platino altamente dispersi (PtO_x) a platino metallico e l'altro più intenso a 260°C, rappresentativo della riduzione delle specie PtO_xCl_y che non decompongono alla temperatura di calcinazione³ o di specie che interagiscono maggiormente col supporto.

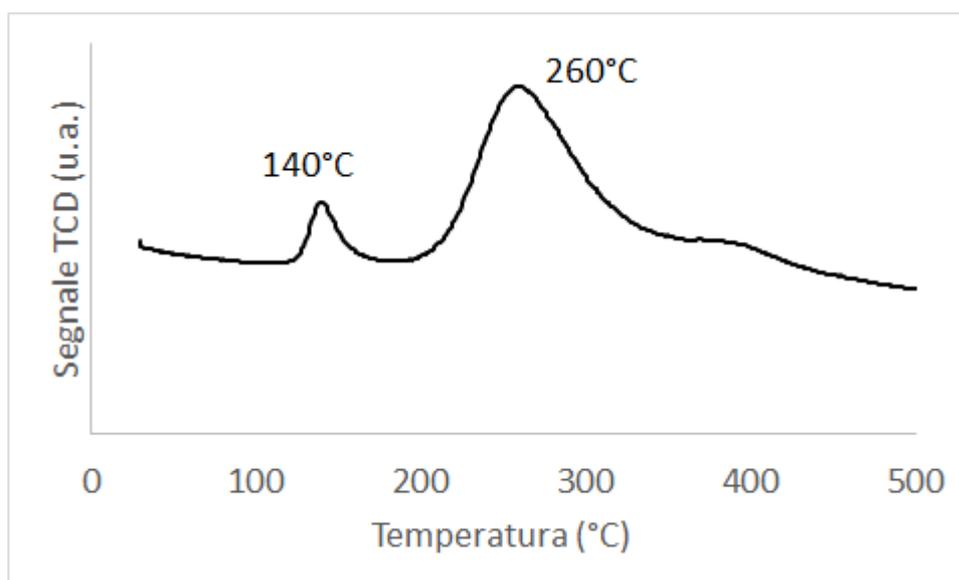


Figura 29 Analisi TPR del catalizzatore Pt/γAl₂O₃ dopo calcinazione

Risultati e discussione

Invece, il profilo di temperatura del catalizzatore a base di TiO_2 (Figura 30) mostra due picchi, uno a 100°C , caratteristico della riduzione dei PtO_x dispersi e l'altro a 320°C , che rappresenta la riduzione della TiO_2 superficiale ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$), promossa dalla presenza del Pt.⁴ Infatti, il Pt essendo un metallo molto idrogenante, una volta ridotto promuove l'attivazione dell' H_2 e il successivo spillover degli atomi d'idrogeno sulla superficie del supporto.⁵

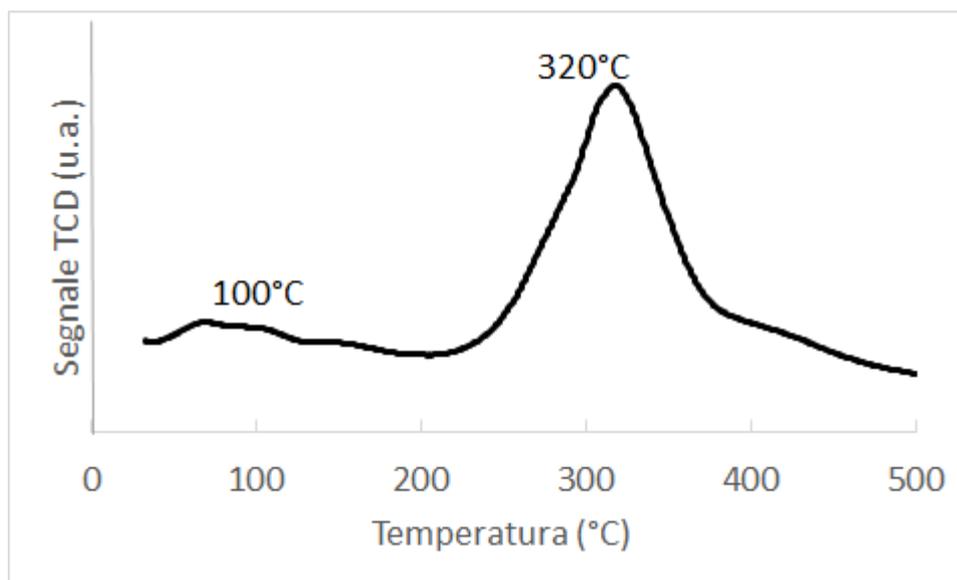


Figura 30 Analisi TPR del catalizzatore Pt/ANA80 calcinato

Tenendo conto dei risultati ottenuti tramite TPR, è stato deciso di ridurre i catalizzatori a 350°C per 30 minuti con una rampa di temperatura di $10^\circ\text{C min}^{-1}$ per ottenere Pt metallico, la specie attiva per l'idrogenazione. La temperatura scelta è alta per la riduzione del Pt supportato su titania in quanto induce anche la riduzione del supporto però risulta ottimale per il catalizzatore supportato su allumina. Tuttavia, si è deciso di ridurre alla stessa temperatura entrambi i sistemi perché in questo modo sono sottoposti allo stesso trattamento termico.

4.1.3 Catalizzatori ridotti

Dopo aver stabilito la temperatura di riduzione, i catalizzatori ridotti sono stati analizzati mediante analisi XRD e HRTEM per studiare le proprietà delle particelle di Pt metallico ottenute.

Diffrazione ai raggi X (XRD)

I diffrattogrammi dei catalizzatori ridotti sono riportati in Figura 32. Dal diffrattogramma si può vedere come i riflessi relativi all'allumina e quelli relativi al Pt siano sovrapposti e difficili da interpretare.

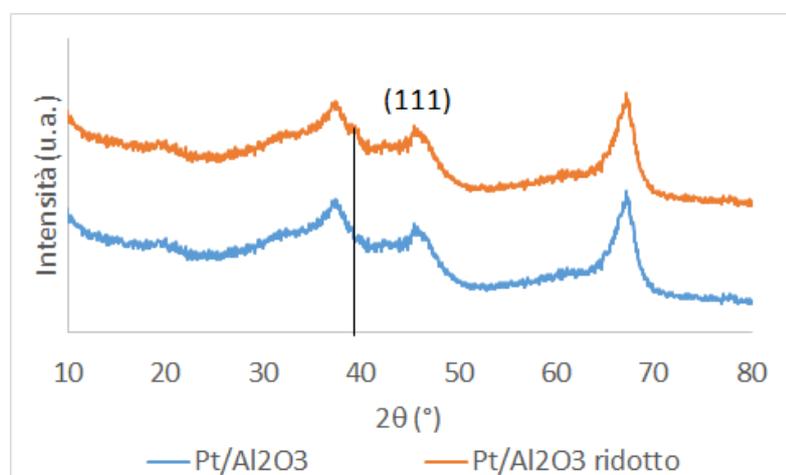


Figura 31 Diffrattogrammi dei catalizzatori Pt/Al₂O₃ fresco e ridotto

Invece, per il campione Pt/ANA80, vi è un piccolo riflesso a 39° 2θ caratteristico dei piani cristallini (111) del Pt⁰, indice delle piccole dimensioni delle particelle di Pt (Figura 32).

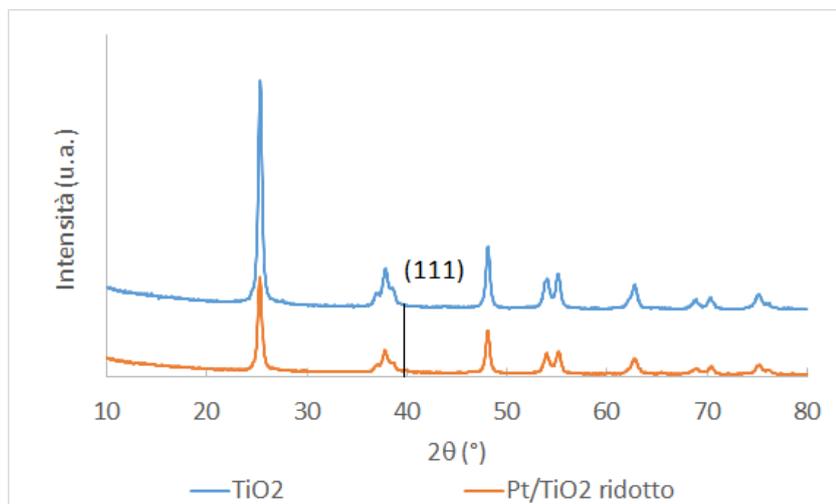


Figura 32 Diffrattogrammi dei catalizzatori: Pt/ANA80TiO₂ fresco e ridotto.

Analisi mediante microscopia elettronica in trasmissione ad elevata risoluzione (HRTEM)

La distribuzione e le dimensioni delle particelle di Pt sono state studiate mediante analisi HRTEM e HAADF-STEM su entrambi i catalizzatori. Le immagini HRTEM del campione di Pt/Al₂O₃ mostrano particelle di dimensioni di 3 nm con una morfologia lamellare attribuibili al supporto (Figura 33a) e particelle di piccole dimensioni. Tramite analisi HAADF-STEM (Figura 33b) è stato possibile distinguere meglio le particelle metalliche, poichè il supporto e il metallo hanno numeri atomici molto diversi. Per questo motivo, la distribuzione statistica delle dimensioni delle particelle di Pt (Figura 34) è stata eseguita dalle immagini HAADF-STEM. Le analisi HAADF-STEM hanno mostrato dimensioni delle particelle più piccole pari ad un 1 nm, senza mostrare la presenza di particelle più grandi come si vedeva dalle analisi TEM. Siccome il campione sotto il fascio era instabile, l'analisi della distribuzione statistica delle particelle è stata eseguita mediante HAADF-STEM. Per questo motivo anche per gli altri campioni si è scelto di eseguire le analisi di distribuzione delle particelle con questa modalità.

In maniera analoga, sono state poi eseguite sia analisi HRTEM (Figura 33c) che HAADF-STEM (Figura 33d) sul campione Pt/ANA80. Dalle analisi HRTEM si può osservare come anche la titania abbia una morfologia plate-like. Inoltre, dalle analisi HAADF-STEM si può notare che la distribuzione delle dimensioni medie delle particelle è di 2 nm (Figura 34), leggermente superiori a quelle ottenute per il catalizzatori Pt/ Al₂O₃.

La più alta area superficiale dell'allumina permette di disperdere maggiormente il Pt sulla sua superficie. Infatti, le particelle di Pt risultano più piccole.

Risultati e discussione

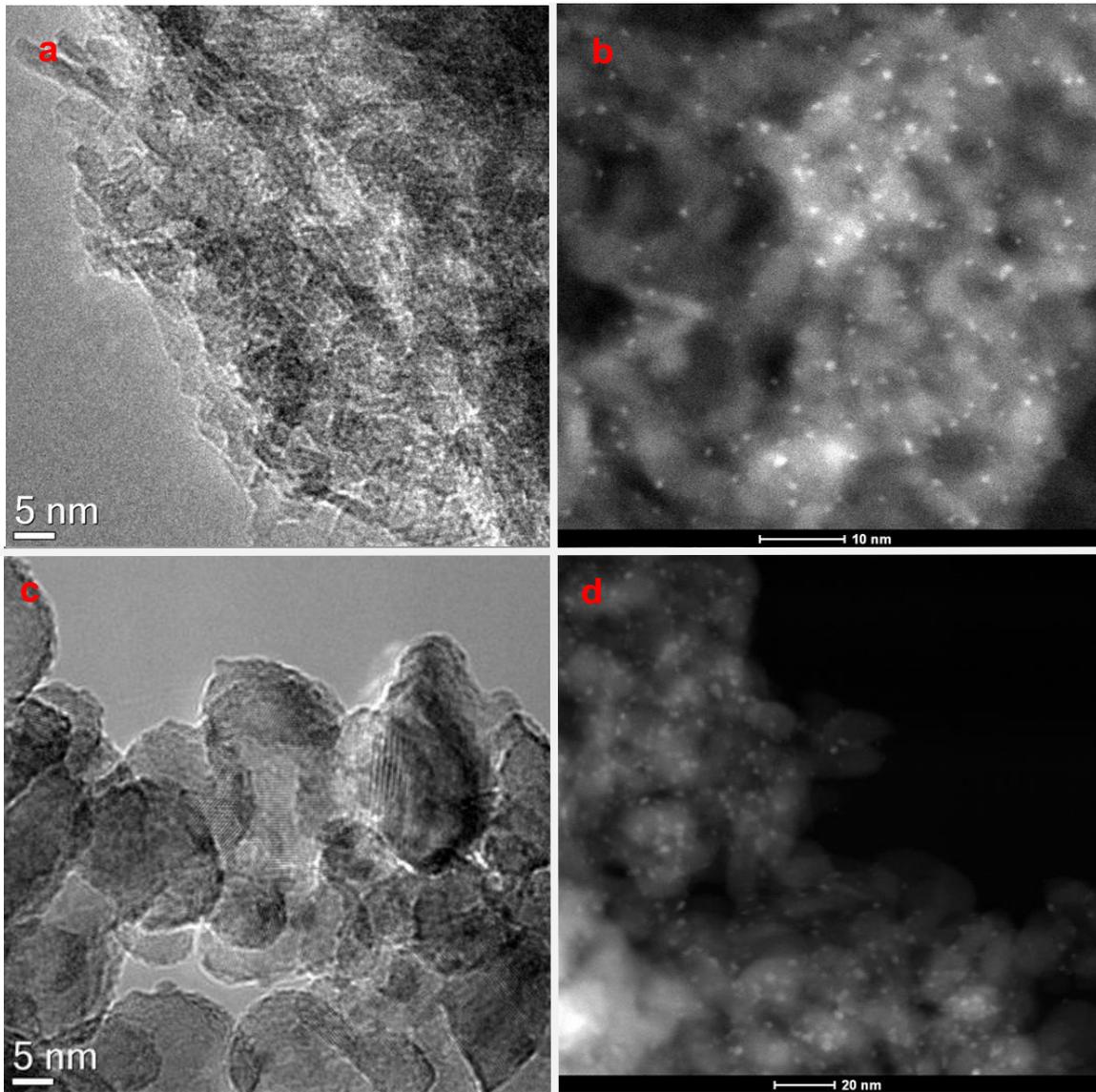


Figura 33 Immagini HRTEM e HAADF-STEM dei campioni Pt/Al₂O₃ e Pt/ANA80 ridotti. a) HRTEM del campione Pt/Al₂O₃; b) immagine HAADF-STEM del campione Pt/Al₂O₃; c) immagine HRTEM del campione Pt/ANA80TiO₂; d) immagine HAADF-STEM del campione Pt/ANA80.

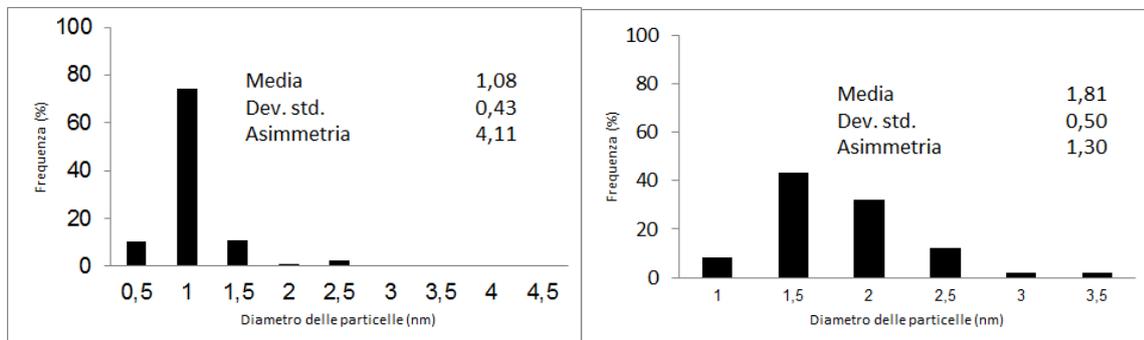


Figura 34 Distribuzione statistica delle dimensioni delle particelle di Pt. A sinistra: Pt/Al₂O₃, a destra: Pt/ANA80.

4.1.4 Prove catalitiche

I catalizzatori precedentemente studiati sono stati impiegati nella reazione di riduzione catalitica di HMF a BHMF. Inizialmente, è stata indagata l'influenza della temperatura, per questo motivo si è lavorato sia a 60°C che a 120°C con una pressione di 20 bar di H₂ ed un'agitazione di 400 rpm per 3h. Una volta scelta la temperatura di reazione, si è studiata l'influenza della pressione e quindi sono state impiegate pressioni di 10, 20, 30, 50 bar di H₂ ed un'agitazione di 400 rpm per 3h.

Influenza della temperatura

Osservando l'andamento dell'attività catalitica alle due temperature per entrambi i sistemi in esame, è possibile osservare una riduzione dei valori di resa e selettività in BHMF passando da 60 a 120°C, nonostante la conversione aumenti notevolmente. Questo effetto è probabilmente dovuto alla formazione di prodotti di riduzione consecutiva del BHMF; il platino infatti è un metallo nobile molto efficace nell'attivazione dell'idrogeno molecolare e potrebbe favorire l'idrogenazione dell'anello furanico.

Quindi, nell'ottica di ottimizzare l'idrogenazione selettiva del HMF a BHMF è stata scelta come temperatura di lavoro 60°C. Lavorando a 120°C la cinetica di reazione è più veloce e quindi si ottengono maggiormente sottoprodotti derivanti dall'idrogenazione consecutiva.

Risultati e discussione

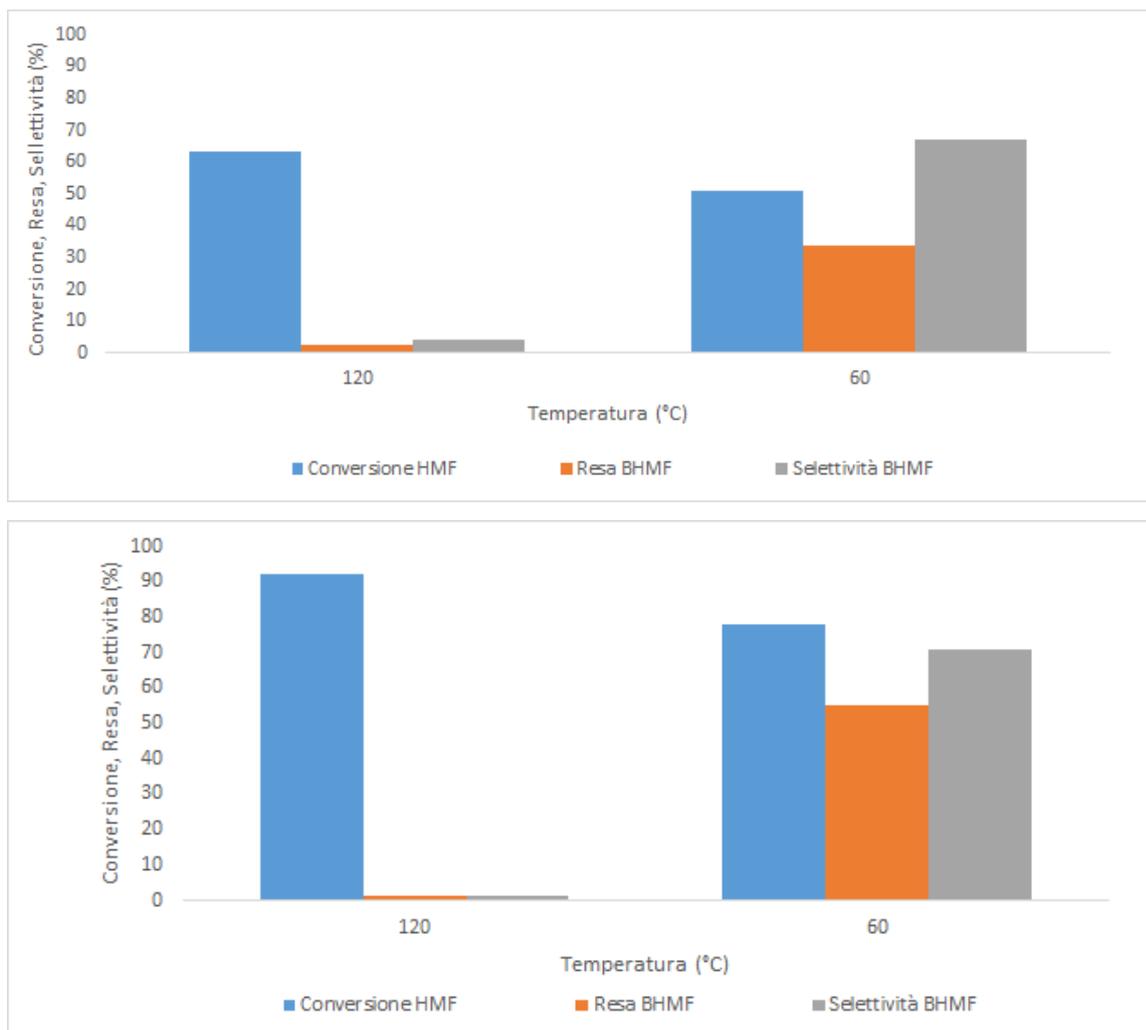


Figura 35 Influenza della temperatura: in alto: Pt/γAl₂O₃; in basso Pt/ANA80. Condizioni di reazione: T = 60-120°C, p = 20 bar di H₂, agitazione = 400 rpm, tempo di reazione = 3 h, solvente = H₂O e rapporto molare Pt/HMF di 1/100.

Altri parametri che influenzano il risultato catalitico sono l'adsorbimento dell'HMF sul catalizzatore ed il tipo di supporto. Infatti, l'adsorbimento del HMF, planare o perpendicolare, sul metallo dipende dalle dimensioni delle particelle, e quindi può essere che la distribuzione delle dimensioni delle particelle sui due supporti influenzi la resa nel prodotto desiderato.

Infatti, Baker ed altri⁶ hanno dimostrato l'influenza del contatto della fase attiva metallica con il supporto sull'attività catalitica nell'idrogenazione del furfurale con Pt/ANA80. Inoltre, la formazione di vacanze di ossigeno nella struttura della titania dovute alla sua riduzione favoriscono l'adsorbimento del C=O sul Ti³⁺, situato vicino alla vacanza di ossigeno. L'adsorbimento genera il passaggio degli elettroni tra le due specie e così il titanio si ossida (Ti³⁺ → Ti⁴⁺) ed il legame C=O si riduce diventando C-O.

Inoltre il sistema Pt/ANA80 sembra essere influenzato dalla presenza di vacanze che vengono create durante la riduzione ad alta temperatura.⁷ Quindi l'interazione Pt-supporto gioca un ruolo importante nell'attività catalitica. L'assenza di questa sinergia nel caso di Al₂O₃, potrebbe giustificare la minore attività. Va inoltre sottolineato che nel caso dell'allumina, il metallo potrebbe legarsi fortemente al supporto, facendo diminuire il numero di siti attivi disponibili per la reazione.

Influenza della pressione

Dopo aver scelto la temperatura di lavoro ottimale, si è studiata l'influenza della pressione, mantenendo costanti la temperatura (60°C) ed il tempo di reazione (3 h). Pertanto, è stato studiato l'effetto delle pressioni di 10, 20, 30, 50 bar di H₂.

Per i due catalizzatori in esame, sono stati ottenuti diversi andamenti, come mostrato in Figura 36. La prestazione del catalizzatore supportato su Al₂O₃ mostra una dipendenza pressoché lineare dalla pressione perché all'aumentare di essa, aumentano anche la conversione e la resa di BHMF, passando da un valore di 24% per la prova eseguita a 10 bar fino ad un 79% per la prova a 50 bar. Questo comportamento può essere dovuto ad un aumento della solubilità dell'idrogeno in acqua che favorisce la reazione di riduzione.

Invece, il catalizzatore supportato su di TiO₂ ha mostrato un andamento diverso poiché presenta un massimo a 20 bar con resa del 55%. Questo fenomeno può essere dovuto ad un maggiore sintering delle particelle di Pt all'aumentare della pressione oltre i 20 bar.⁸

Risultati e discussione

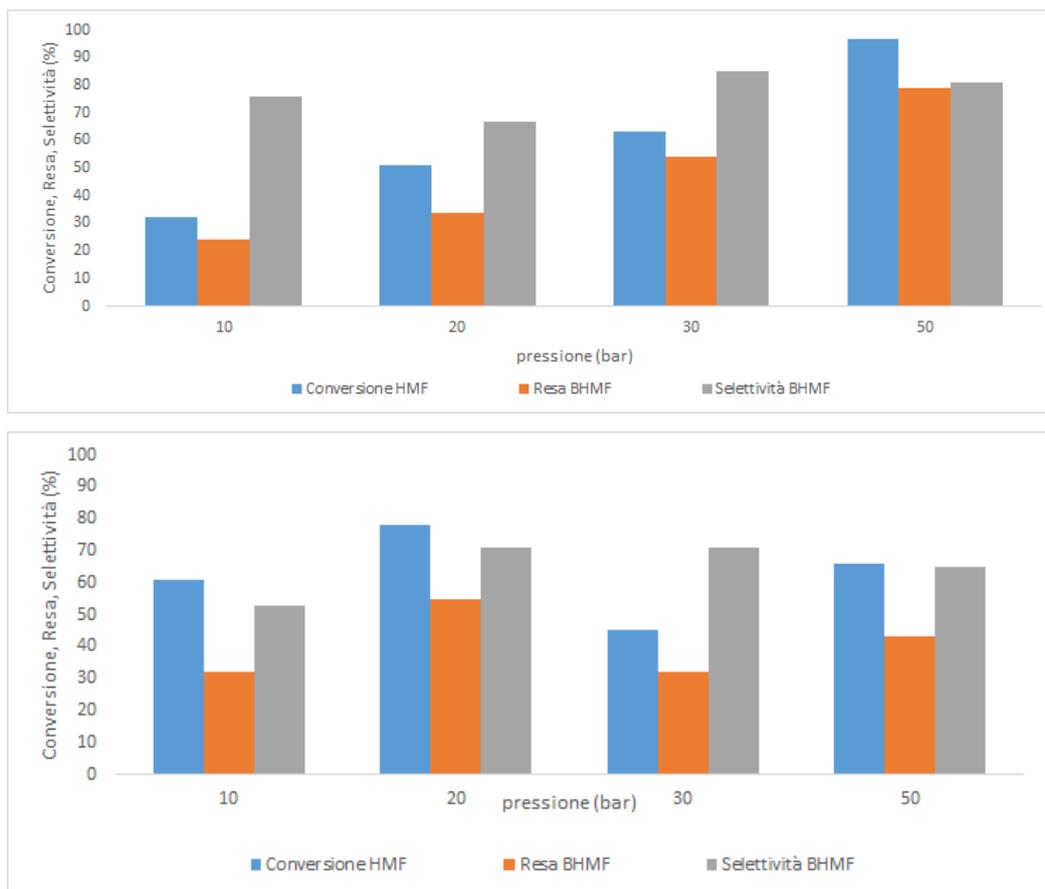


Figura 36 Influenza della pressione: in alto Pt/ γ Al₂O₃, in basso Pt/ANA80. Condizioni di reazione: p= 10-20-30-50 bar, temperatura = 60°C, agitazione 400 rpm, tempo di reazione 3 h, solvente = H₂O e rapporto molare Pt/HMF di 1/100.

La miscela di fine reazione è stata analizzata mediante ESI-MS in modo tale da identificare alcuni co-prodotti formati. Queste analisi hanno mostrato la presenza oltre che di HMF e BHMf anche di metilfurfurale (MFU), di idrossimetiltetraidrofurfurale (HMTHFU) e di bisidrossimetiltetraidrofurano (BHMTHF) nell'ambiente di reazione. Questi composti si sono formati secondo lo schema di reazione riportato in Figura 37.

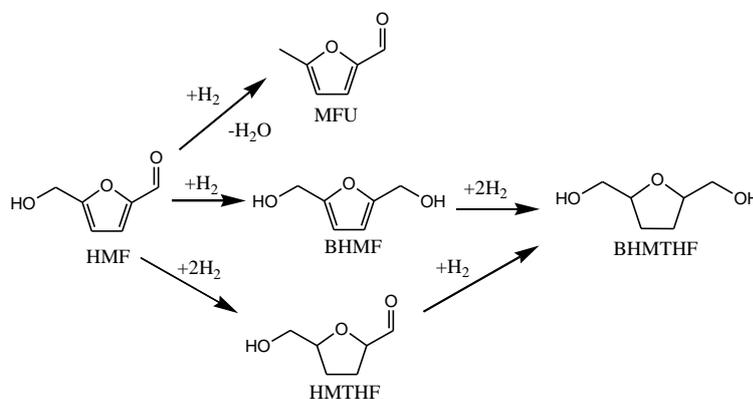


Figura 37 Schema della riduzione dell'HMF catalizzata da Pt/Al₂O₃ e da Pt/ANA80.

4.1.5 Caratterizzazione dei catalizzatori scaricati

I catalizzatori scaricati sono stati studiati per osservare se vi sono state delle modifiche strutturali o fisiche durante la reazione.

Diffrazione ai Raggi X (XRD)

Non si osservano delle differenze marcate nei diffrattogrammi dei catalizzatori prima e dopo le prove catalitiche (Figura 38). Infatti, indipendentemente dal supporto impiegato e della pressione di lavoro i riflessi non hanno subito né variazioni in angoli, né in intensità, soprattutto per quanto riguarda il riflesso del Pt a $39^\circ 2\theta$ del piano cristallino (111). Per questo motivo, si può concludere che non ha avuto luogo un marcato sintering delle particelle metalliche durante le reazioni in autoclave, nonostante le alte pressioni di lavoro.

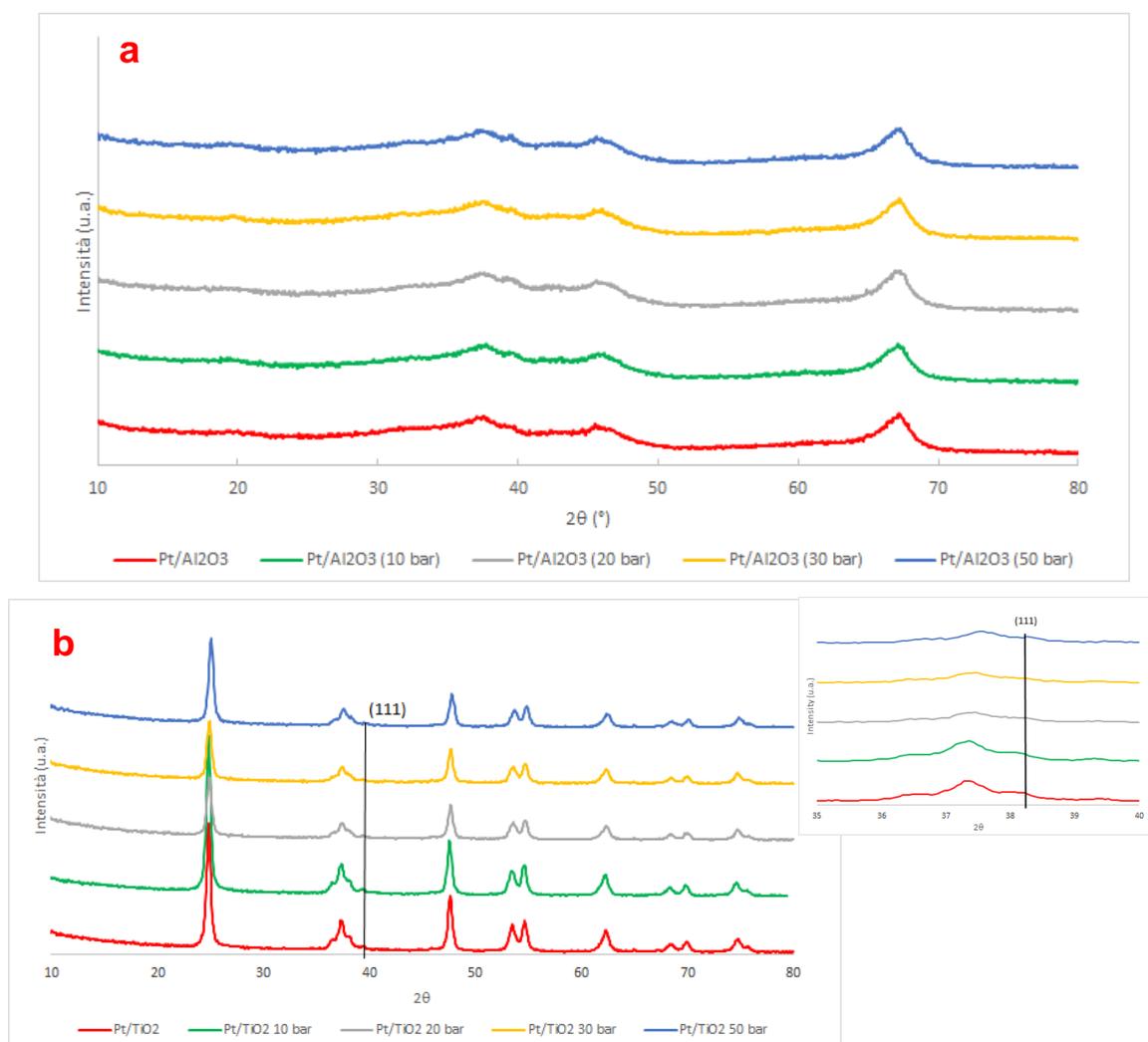


Figura 38 Diffrattogrammi dei catalizzatori scaricati. a) Pt/Al₂O₃; b) Pt/ANA80.

Misure di area superficiale

Nella Tabella 5 sono riportate le aree superficiali ed il volume dei pori dei catalizzatori freschi e di quelli scaricati. Si può osservare che per tutti i catalizzatori non vi è una riduzione sostanziale né dell'area superficiale e né del volume dei pori dopo le prove catalitiche. Questi risultati sono confermati dalle analisi XRD in cui non si notano degli spostamenti dei riflessi.

Catalizzatore	Pt/Al ₂ O ₃		Pt/ANA80	
	Area superficiale BET (m ² g ⁻¹)	Volume dei pori (cm ³ g ⁻¹)	Area superficiale BET (m ² g ⁻¹)	Volume dei pori (cm ³ g ⁻¹)
Fresco	233	0.42	85	0.31
10 bar	232	0.41	84	0.31
20 bar	225	0.42	86	0.32
30 bar	244	0.41	85	0.30
50 bar	246	0.40	83	0.29

Tabella 5 Area superficiale dei catalizzatori freschi e di quelli scaricati.

Analisi mediante microscopia elettronica in trasmissione ad elevata risoluzione (HTEM)

Per stimare le dimensioni delle particelle metalliche e quindi osservare se il Pt ha subito sinterizzazione, si è ricorso ad analisi HRTEM e HAADF-STEM dei catalizzatori utilizzati nelle reazioni a 50 bar e del solo Pt/ANA80 in quella a 20 bar nel caso della titania (Figura 39).

Per il catalizzatore supportato su Al₂O₃, non si è osservato un aumento significativo nelle dimensioni delle particelle, infatti sono di 2 nm mentre quelle del campione fresco erano di 1 nm. Invece, per il campione Pt/ANA80 a 50 bar, si è osservato che anche se la maggior parte delle particelle hanno una dimensione media di 2.5 nm, sono presenti particelle con dimensioni maggiori (13 nm) che fanno spostare il valore medio verso diametri di particella maggiori. Tuttavia, il campione Pt/ANA80 a 20 bar mostra una distribuzione delle dimensioni delle particelle di 2 nm, simili a quelle del campione fresco quindi, si può osservare come le particelle di questo catalizzatore non abbiamo sinterizzato durante la reazione.

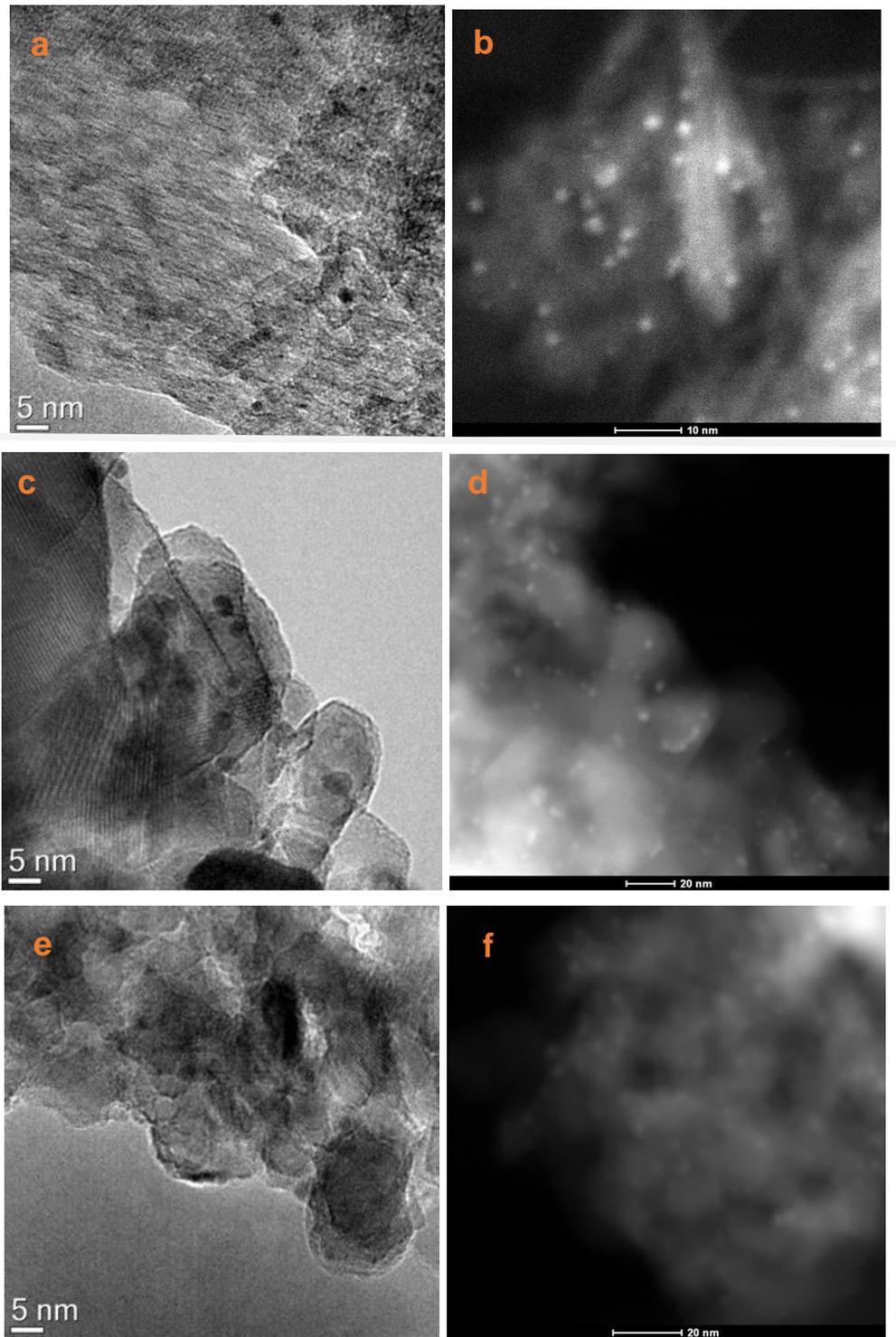


Figura 39 Immagini HRTEM e HAADF-STEM del campione Pt/Al₂O₃ dopo reazione a 50 bar e Pt/ANA80 dopo reazione a 50 e 20 bar. a) immagine HRTEM del campione Pt/Al₂O₃; b) immagine HAADF-STEM del campione Pt/Al₂O₃; c) immagine HRTEM del campione Pt/ANA80 a 50 bar; d) immagine HAADF-STEM del campione Pt/ANA80 a 50 bar; e) immagine HRTEM del campione Pt/ANA80 a 20 bar; f) immagine HAADF-STEM del campione Pt/ANA80 a 20 bar.

Risultati e discussione

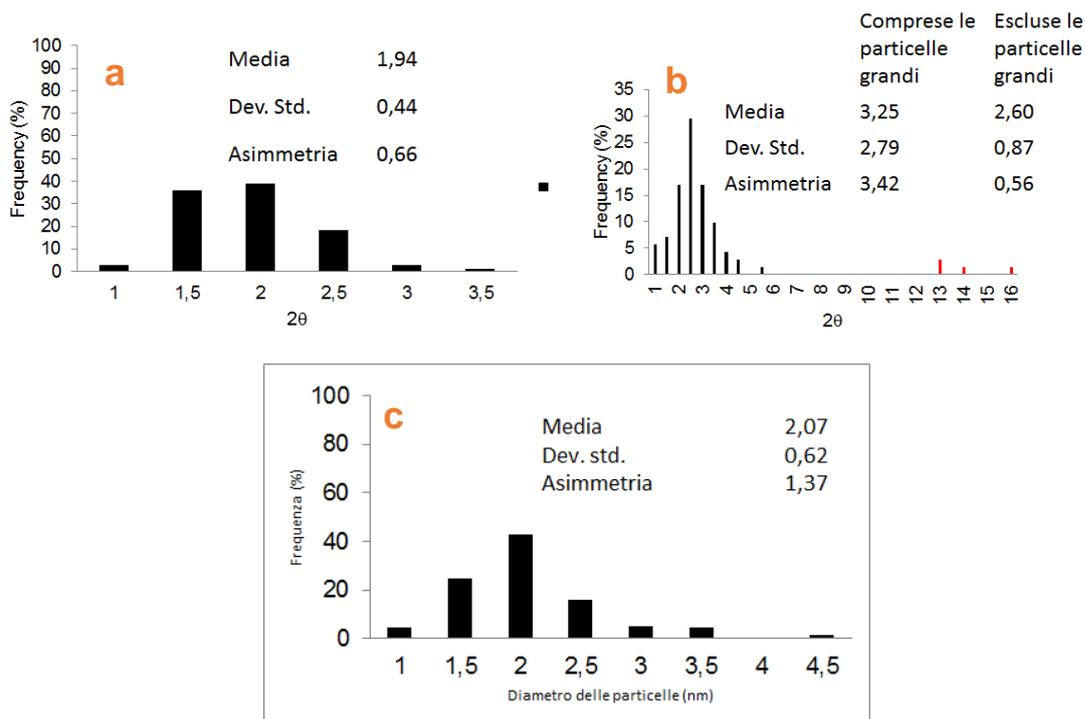


Figura 40 Distribuzione statistica delle dimensioni delle particelle di Pt. Immagine a : Pt/Al₂O₃ a 50 bar, immagine b: Pt/ANA80 a 50 bar, immagine c: Pt/ANA80 a 20 bar.

Confrontando i catalizzatori scaricati a 50 bar si può affermare che sul catalizzatore supportato su titania si osserva una maggiore sinterizzazione delle particelle di Pt. Questo fenomeno è dovuto alla minore area superficiale della titania rispetto all'allumina che facilita l'aggregazione del metallo durante la reazione.

Tuttavia, confrontando i catalizzatori di titania scaricati (20 e 50 bar) si può vedere come il sistema su TiO₂ a 20 bar presenti delle dimensioni delle particelle più piccole rispetto a quelle del campione a 50 bar. Infatti, si può affermare che le particelle di Pt tendano al sintering all'aumentare della pressione di H₂. La minore dimensione delle particelle del campione a 20 bar, data dalla minor tendenza al sintering, permette quindi di ottenere migliori risultati catalitici.

4.1.6 Scelta delle condizioni di reazione

Questa fase preliminare ha permesso di valutare quali siano le condizioni migliori per la riduzione di HMF a BHMf in termini di temperatura e pressione, così come della natura chimica del supporto. Per la scelta è stato tenuto conto che nei processi industriali è preferibile lavorare a pressioni di H₂ non molto elevate per ridurre i costi di produzione ed aumentare la sicurezza. Perciò si è scelto il

Risultati e discussione

catalizzatore che permetta di ottenere dei valori di conversione e selettività (e conseguentemente di resa) più elevati lavorando in condizioni più blande. È quindi stato scelto il catalizzatore Pt/ANA80 per la preparazione dei catalizzatori supportati e le condizioni di reazione ottimizzate per le successive prove catalitiche sono le seguenti:

- Pressione = 20 bar;
- Temperatura = 60 °C;
- Agitazione = 400 rpm;
- Tempo di reazione = 3 h

Bibliografia

- ¹ J. Ohyama, A. Satsuma, A. Esaki, Y. Yamamoto, S. Arai, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 1033–1036
- ² A.M. Ruppert, J. Grams, M. Jedrzejczyk, J. Matras-Michalska, N. Keller, K. Ostojka, P. Sautet, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 1538–1547
- ³ C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, *Journal of Catalysis*, **1999**, 182, 48–55.
- ⁴ A. Djeddi, I. Fechete, F. Garin, *Top Catal.*, **2012**, 55, 700–709.
- ⁵ W.C. Connor Jr, J.L. Falconer, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 759-708.
- ⁶ L.R. Baker, G. Kennedy, M. Van Spronsen, A. Hervier, X. Cai, S. Chen, L.-W. Wang, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14208–14216.
- ⁷ J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikolajska, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 233, 171–182.
- ⁸ S.C. Liao, J. Colaizzi, Y. Chen, B.H. Kear, W.E. Mayo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**; 83, 9, 2163–69 (2000).

4.2 Catalizzatori strutturati con ossido di grafene

Dopo aver individuato le condizioni operative migliori ed il tipo di supporto, si è passati a lavorare sui catalizzatori strutturati. Sono stati preparati e caratterizzati dei catalizzatori supportati su titania ricoperta con l'ossido di grafene (GO). In letteratura, si possono trovare numerose reazioni di idrogenazione, che utilizzano l'ossido di grafene come sistema catalitico.^{1,2} Pertanto, sono stati preparati catalizzatori contenenti il GO per studiarne l'effetto nella reazione di idrogenazione dell'HMF a BHMF.

4.2.1 Scelta del supporto strutturato

Come supporti dei catalizzatori sono stati studiati ossidi di titanio a diversa area superficiale e diversa fase cristallina, disponibili sotto forma di estrusi:

- Anatase ad alta area superficiale (ANA160)
- Anatase a bassa area superficiale (ANA42)
- Rutilo (RUT)

L'attività dei catalizzatori in pellet può dipendere sia dalla loro area superficiale che dalla fase cristallina; inoltre è possibile che sia presente un effetto di trasferimento di materia all'interno dei pori e del pellet stesso. Per questo motivo, per migliorare il trasferimento di materia si è cercato di depositare la fase attiva soltanto all'esterno del pellet. Sono stati inoltre confrontati ossidi di titania con area superficiale e fase cristallina differente. Per aumentare la quantità di ossido di grafene supportato e la dispersione del Pt è infatti preferibile lavorare con dei pellets ad alta area superficiale, tuttavia questo provoca una diminuzione della stabilità meccanica. Inoltre, alcuni studi hanno dimostrato che l'attività catalitica dipende anche dalla fase cristallina favorendo l'adsorbimento del reagente sulla sua superficie.³

Inizialmente, sono state eseguite delle prove di stabilità del supporto nelle condizioni di reazione. In tal senso, le prove sono state eseguite caricando i pellet all'interno dell'autoclave a 60°C, 20 bar di H₂ per 3 h.

Gli unici pellets che si sono mostrati resistenti alle condizioni di reazione sono stati ANA42 e RUT, invece i pellet di ANA160 si sono rotti e quindi sono stati scartati.

4.2.2 Influenza dell'area superficiale e del trasferimento di materia

Per studiare l'influenza del trasferimento di materia si è scelto di lavorare con i catalizzatori supportati su ANA42. Sono stati preparati due tipi di catalizzatori con le stesse condizioni di sintesi ma usando in un caso il supporto sotto forma di polvere (Pt/ANA42) e nell'altro il supporto estruso (Pt/ANA42_c350_pel). I campioni sono stati preparati come descritto nella parte sperimentale, mediante impregnazione a bagnabilità incipiente utilizzando H_2PtCl_6 come precursore di Pt e successivamente sono stati calcinati a 350°C e attivati prima della reazione tramite riduzione in una corrente di H_2/N_2 a 350°C . I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli del catalizzatore in polvere (Pt/ANA80) descritto nella sezione precedente.

Il catalizzatore Pt/ANA42_c350_pel, dopo la sintesi, si presenta come omogeneamente ricoperto di Pt come si può vedere dalla Figura 41. Inoltre, è possibile vedere che il catalizzatore al suo interno è bianco e che quindi si è riusciti a depositare la fase attiva solo sulla superficie esterna del pellet, ottenendo un catalizzatore core-shell. I catalizzatori core-shell permettono di evitare che la reazione dipenda fortemente dal trasferimento di materia all'interno dei pori perché la fase attiva si trova solamente all'esterno del pellet.



Figura 41 Immagine a: Pt/ANA42_c350_pel dopo la sintesi. Immagine b: cross section del catalizzatore Pt/ANA42_c350.

Caratterizzazione dei catalizzatori

Diffrazione ai Raggi XRD

I diffrattogrammi dei campioni Pt/ANA80 e Pt/ANA42 dopo riduzione sono riportati nella Figura 42. Entrambi i campioni mostrano i riflessi caratteristici dell'anatase, tuttavia la presenza di picchi di diffrazione più intensi e stretti per il campione Pt/ANA42 indica una maggiore cristallinità dell'anatase. Inoltre è possibile identificare il riflesso più intenso del Pt metallico a $39^\circ 2\theta$ caratteristico del piano cristallino (111). Comunque, questo riflesso è più intenso nel campione Pt/ANA42 rispetto a quello del campione Pt/ANA80, indice del fatto che le particelle di Pt sono di dimensioni maggiori nel campione Pt/ANA42 perché la minore area superficiale permette di disperdere meno il metallo.

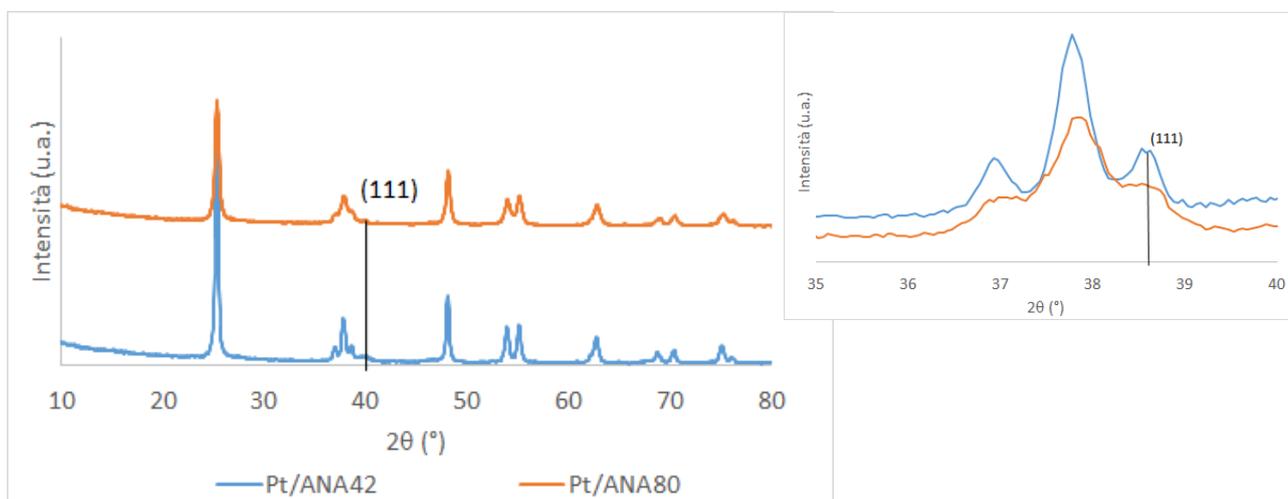


Figura 42 Diffrattogrammi dei campioni Pt/ANA80 e Pt/ANA42 dopo riduzione.

Analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR)

I profili di riduzione relativi ai catalizzatori Pt/ANA80, Pt/ANA42 e Pt/ANA42_c350_pel sono riportati in Figura 43.

Nel campione Pt/ANA80 il primo consumo di idrogeno ha luogo a 100°C , mentre per il catalizzatore Pt/ANA42 è a 130°C e per Pt/ANA42_c350_pel è a 90°C . Questi picchi rappresentano la riduzione delle specie PtO_x presenti sul catalizzatore. Dal TPR si può vedere che le differenti temperature di riduzione dei PtO_x possono essere dovute alle diverse dimensioni delle particelle di Pt nei tre campioni o alla diversa cristallinità degli ossidi di Pt^{4+} ; infatti, al diminuire della cristallinità ed al diminuire delle dimensioni delle particelle, il picco di riduzione si sposta verso temperature più basse (40°C di differenza tra Pt/ANA80 e Pt/ana42_c350_pel).

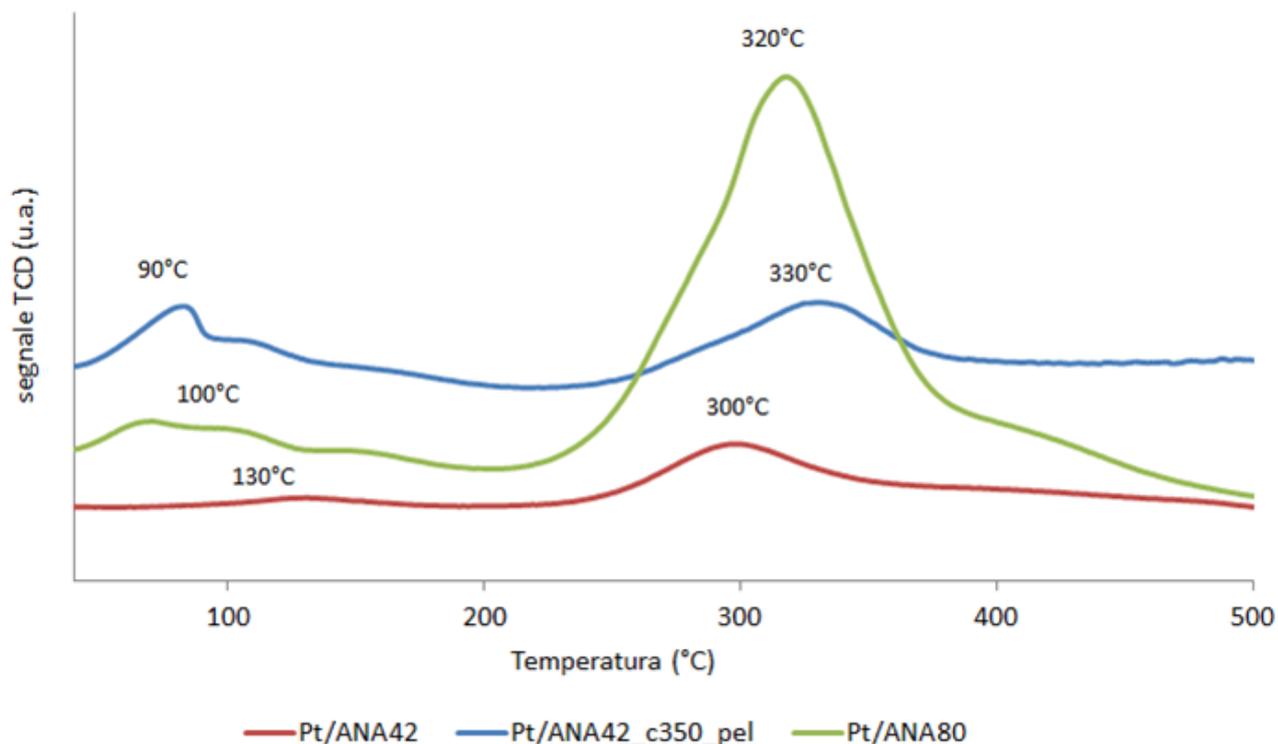


Figura 43 Analisi TPR dei catalizzatori Pt/ANA80 in polvere, Pt/ANA42 e Pt/ANA42_c350_pel.

Tutti i catalizzatori mostrano il picco a più alta temperatura caratteristico della riduzione della titania superficiale per mezzo del Pt.⁵ La sua posizione e intensità dipende del campione; il massimo di riduzione si è registrato a 300°C per Pt/ANA42, a 320°C per Pt/ANA80 ed a 330°C per Pt/ANA42_c350_pel. La differente temperatura di riduzione può essere dovuta alla diversa interazione tra la fase attiva ed il supporto. Inoltre, confrontando le intensità di questi picchi a più alta temperatura, si può osservare che il picco del campione Pt/ANA80 è molto più intenso degli altri che invece hanno intensità simile. Questo fenomeno è dovuto alla maggiore area superficiale dell'ANA80, infatti il metallo, essendo disperso su una maggiore superficie, riesce probabilmente a ridurre una quantità maggiore di titania.

Misure di area superficiale

Le misure di area superficiale e del volume dei pori del campione Pt/ANA42 sono stati paragonati a quelli del supporto. Entrambi i campioni presentano stessi valori di area superficiale pari a 36 m² g⁻¹ e di volume dei pori di 0.152 cm³ g⁻¹. Questi risultati sono in accordo con i catalizzatori in polvere precedentemente preparati impiegando la titania a più alta area superficiale (80 m²g⁻¹).

Prove catalitiche

Le prove catalitiche sono state condotte tutte a 20 bar di H₂, a 60°C e con un'agitazione di 400 rpm per 3 h. Dalle prove catalitiche (Figura 44), confrontando Pt/ANA80 e Pt/ANA42 si può vedere come vi sia un'influenza dell'area superficiale sull'attività del catalizzatore. Infatti, Pt/ANA80 presenta una conversione dell'HMF superiore (78%) rispetto a quella mostrata da Pt/ANA42 (43%). Invece, la selettività del BHMF non mostra nessuna variazione perché presenta un 71% per Pt/ANA80 ed un 77% per Pt/ANA42 quindi si può affermare che l'area superficiale non influenza la selettività. La resa di BHMF risulta maggiore per il catalizzatore Pt/ANA80 (55%) rispetto a quella di Pt/ANA42 (34%). Il catalizzatore con area superficiale maggiore presenta una maggiore attività poiché riesce a disperdere meglio il metallo e quindi si ottengono particelle più piccole come mostrano le analisi XRD e TPR.

Invece, per verificare che non siano presenti problemi di trasferimento di materia si sono messi a confronto Pt/ANA42 con Pt/ANA42_c350_pel. Dai dati catalitici si può vedere che l'influenza è minore rispetto a quella dell'area superficiale. Infatti la conversione di HMF è quasi uguale per entrambi i catalizzatori, 43% per Pt/ANA42 e 37% per Pt/ANA42_c350_pel. Allo stesso modo, anche la selettività di BHMF non mostra divergenza, infatti risulta del 77% per entrambi i catalizzatori. Pertanto, non si notano modifiche significative neanche in termini di resa di BHMF perché risulta del 34% per Pt/ANA42 e 27% per Pt/ANA42_c350_pel. Per questo motivo, si può affermare che il catalizzatore in pellet non mostra problemi di trasferimento di materia.

Risultati e discussione

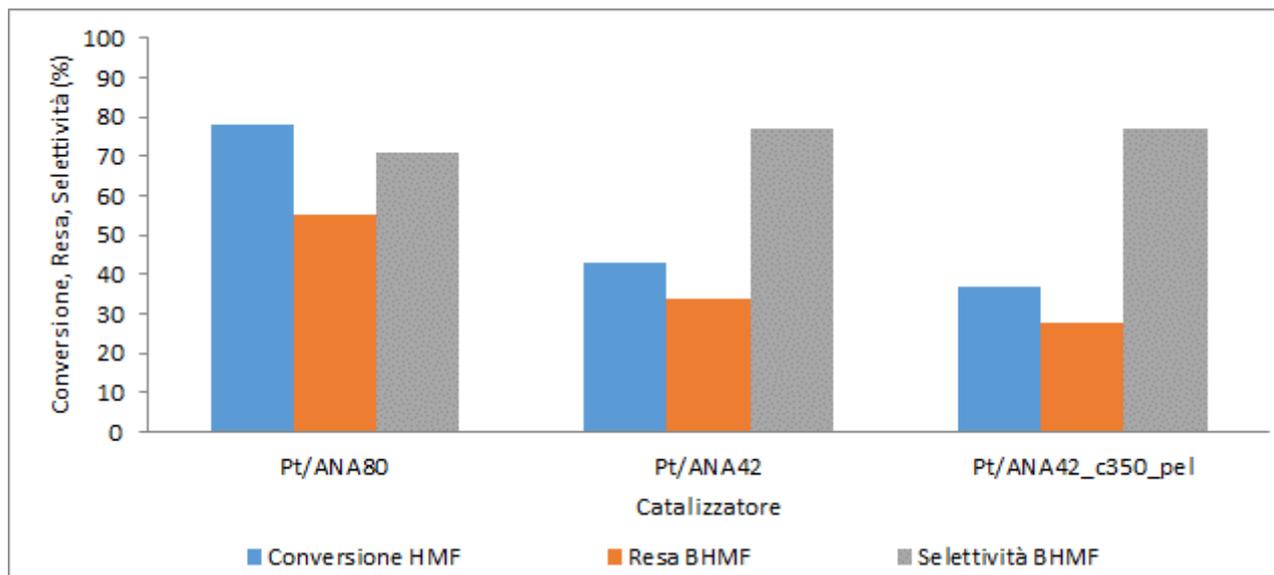


Figura 44 Confronto tra i catalizzatori Pt/ANA80, Pt/ANA42 e Pt/ANA42_c350_pel. Condizioni di reazione: T = 60 °C, p = 20 bar di H₂, agitazione = 400 rpm, tempo di reazione = 3 h, solvente acquoso ed un rapporto molare Pt/HMF di 1/100.

Caratterizzazione dei catalizzatori scaricati

Dopo avere eseguito le reazioni, i catalizzatori sono stati studiati per vedere se i catalizzatori hanno subito modifiche in seguito alla reazione.

Diffrazione ai raggi X

Il campione scaricato Pt/ANA42 è stato caratterizzato mediante diffrazione ai raggi X e confrontato con il sistema analogo ridotto prima della reazione (Figura 45). Dai diffrattogrammi si possono distinguere i riflessi tipici della titania. Inoltre, è possibile osservare che il riflesso a 39° 2θ non ha mostrato delle modifiche quindi sembra che il platino durante la fase di reazione non abbia sinterizzato.

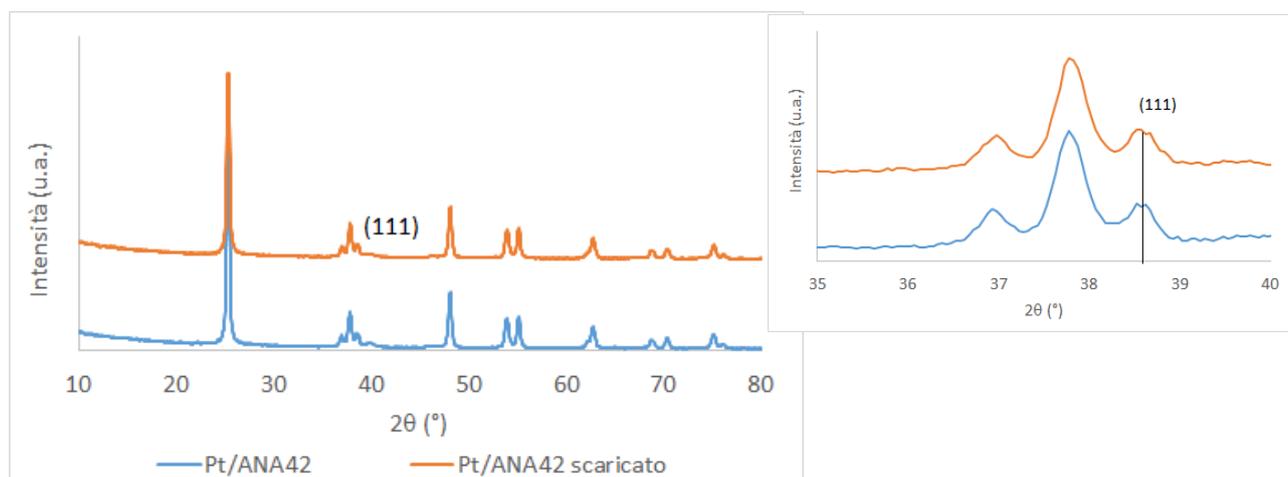


Figura 45 Diffrattogramma del campione Pt/ANA42 prima e dopo reazione.

Risultati e discussione

Misure di area superficiale

Dalle analisi dei campioni dopo reazione si è osservato che non vi è una riduzione né di area superficiale e né del volume dei pori. Infatti, il campione Pt/ANA42 ha mostrato gli stessi risultati del campione prima della reazione, area superficiale pari a $36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume dei pori di $0.152 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

4.2.3 Campioni con l'ossido di grafene

La sintesi utilizzata per i campioni contenenti l'ossido di grafene è diversa rispetto a quella precedentemente utilizzata. Infatti, non è possibile calcinare il catalizzatore contenente ossido di grafene (GO), contrariamente a quanto è stato fatto per campioni in polvere, poichè il trattamento ad alte temperature (350°C) in aria porterebbe alla combustione del materiale carbonioso.

I catalizzatori in pellet di Pt/GO supportato su rutilo (Pt/GO/RUT_pel) e di Pt/GO supportato su anatase (Pt/GO/ANA42_pel) sintetizzati mediante la codeposizione ed utilizzando come precursore H_2PtCl_6 sono riportati in (Figura 46 a,c). Dall'immagine si può vedere come il ricoprimento sia omogeneo per entrambi i campioni. Inoltre, dalle immagini delle cross-section dei campioni (Figura 46 b,d) si può vedere che si è ottenuto un catalizzatore core-shell siccome l'interno dei pellet è bianco.

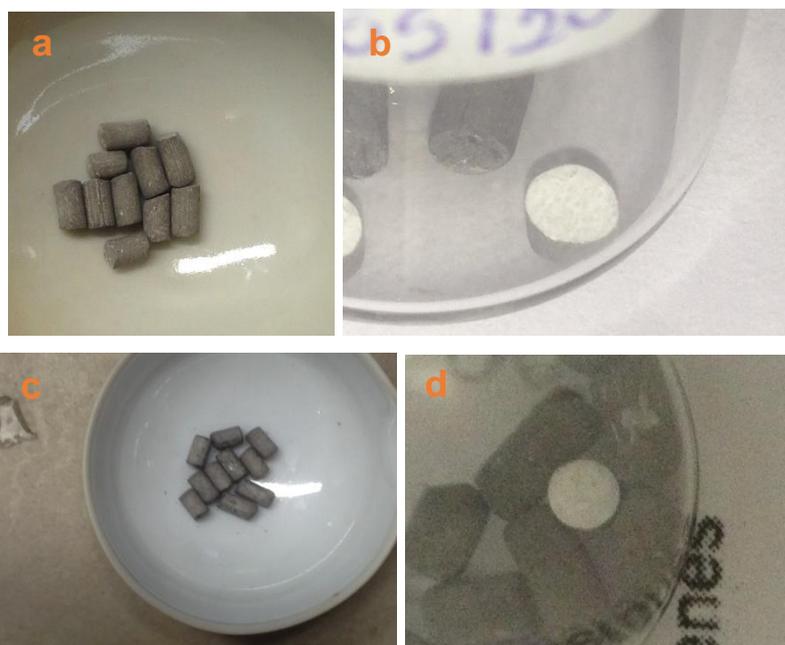


Figura 46 Immagine a: Pt/GO/RUT_pel dopo la sintesi. Immagine b: cross-section Pt/GO/RUT_pel. Immagine c: Pt/GO/ANA42_pel dopo sintesi. Immagine d: cross-section Pt/GO/ANA42_pel.

Caratterizzazione dell'ossido di grafene

Per sviluppare i catalizzatori, sia le proprietà del GO che del Pt devono essere indagate tuttavia la morfologia complessa dei campioni fa sì che la caratterizzazione non sia semplice. Perciò in un primo stadio per conoscere di più sul GO impiegato, si è deciso di depositarlo su di una lastrina di Pt. La superficie piatta del supporto di Pt permette di caratterizzarlo tramite XRD, Raman e ATR, e studiare così la cristallinità ed i gruppi funzionali. Inoltre, il GO è stato caratterizzato dopo riduzione a 350°C poiché i gruppi funzionali presenti possono variare dopo il trattamento di riduzione.

Diffrazione ai raggi X (XRD)

Le analisi XRD sono state utilizzate per osservare la natura cristallina del GO e le sue trasformazioni durante la riduzione a 350°C (Figura 47).

La grafite, precursore del GO, mostra un riflesso caratteristico a 26° 2θ che corrisponde ad una distanza interstrato di 0.34 nm attribuito al piano di diffrazione (002). Le modifiche nella posizione e larghezza di questo picco per i materiali grafiteici dipendono dalla distanza interplanare e dall'impilamento degli strati. Nel GO lo spostamento dell'angolo di diffrazione ad angoli inferiori alla grafite corrisponde ad un allontanamento tra i piani per mezzo delle funzionalità del GO. Dato che gli strati del GO sono diversi tra loro sia per le dimensioni che per la posizione delle funzionalità, non si ottiene un picco di diffrazione largo che rappresenta la distribuzione delle caratteristiche strutturali.⁶

In Figura 47 si può osservare che il GO depositato sul Pt presenta un riflesso più intenso a 9.2° 2θ caratteristico di una distanza interplanare di 0.96 nm e uno meno intenso posizionato a 18° 2θ che è caratteristico del piano avente indici di Miller (004) e che si trova in una posizione ad angoli 2θ doppi rispetto a quello del riflesso (002). Questo riflesso è caratteristico dei campioni lamellari, in cui è possibile vedere i piani con indici di Miller multipli e questo lo si può attribuire alla struttura impilata del GO.

Il GO ridotto mostra un debole riflesso basso e largo centrato a 24° 2θ che è caratteristico del piano di diffrazione (002) ed ha come distanza interstrato di 0.37 nm. L'aumento dell'angolo di diffrazione è riconducibile ad un avvicinamento tra i piani del GO dovuto alla rimozione parziale dei suoi gruppi funzionali e la perdita di acqua nell'interstrato. Comunque, l'elevata ampiezza del picco è indice di una certa eterogeneità nelle distanze tra i fogli. La presenza di difetti, di domini alifatici e di gruppi funzionali nei bordi dei fogli di GO non permettono di ottenere il riflesso tipico della grafite a 26.3° 2θ.

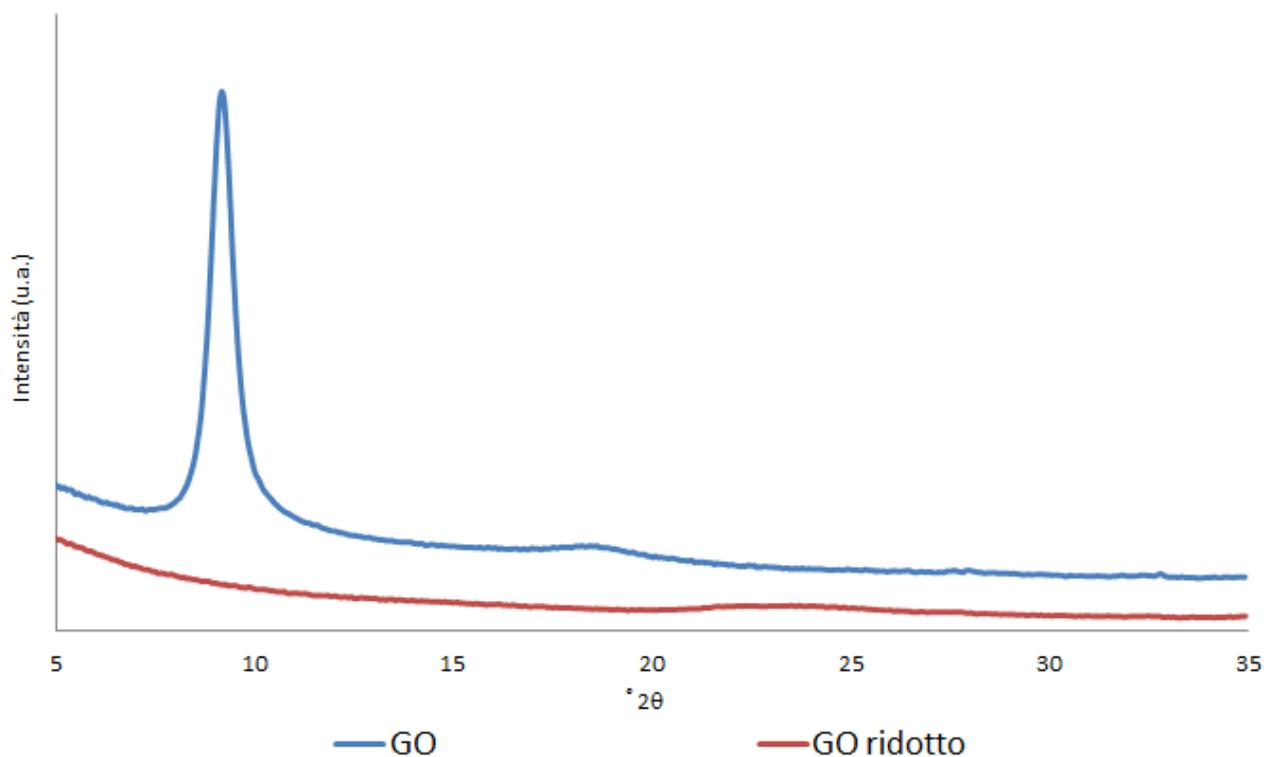


Figura 47 Diffrattogrammi dell'ossido di grafene e dell'ossido di grafene ridotto

Spettroscopia ATR

La spettroscopia IR fornisce informazioni utili per studiare il GO e le sue trasformazioni perché fornisce informazioni sui gruppi funzionali presenti. L'ossido di grafene secondo il modello di Lerf-Klinowski mostra dei gruppi idrossilici ed epossidici sul piano mentre sui bordi mostra dei gruppi carbonilici, carbossilici ed alcolici. L'interpretazione dello spettro IR del GO è difficile perché vi sono delle bande sovrapposte e degli spostamenti dovuti all'aromaticità. Per questo motivo, si è cercato di attribuire solamente le frequenze di vibrazione dei legami delle bande più importanti presenti all'interno del campione (Tabella 6).^{6,7,8}

Risultati e discussione

Legame	ν (cm ⁻¹)
Stretching del C-O alcolico	900-1200
Stretching del C-O etereo	1000-1270
Stretching del C-O epossidico	1250
Stretching del C-OH carbossilico	1350-1380
Stretching C=C	1620-1680
Bending dell'H ₂ O	1630
Stretching del C=O	1730
Stretching del C-H alifatico	2800-3000
Stretching O-H dell'acqua	3400

Tabella 6 Frequenze vibrazionali dei legami caratteristici presenti nel GO.

Gli spettri dell'ossido di grafene e dell'ossido di grafene ridotto a 350°C sono riportati in Figura 48.

Il campione di GO presenta una banda larga compresa tra 3600 e 3000 cm⁻¹ caratteristica dello stretching degli O-H dell'acqua, presente sottoforma di acqua interstiziale e di acqua adsorbita e dello stretching degli O-H dei gruppi carbossilici e dei gruppi alcolici. A 1730 cm⁻¹ vi è la banda caratteristica dello stretching del legame C=O dei gruppi carbossilici e chetonici. La banda presente a 1600 cm⁻¹ rappresenta probabilmente lo stretching dei legami C=C, anche se l'attribuzione non è sicura in quanto a questi numeri d'onda è presente anche una banda legata al bending dell'acqua, che è abbondante all'interno del campione. A 1400 cm⁻¹ è presente lo stretching del legame C-O-C degli epossidi. La regione al di sotto dei 1200 cm⁻¹ è molto complessa, tuttavia in questa regione vi è lo stretching dei legami C-O dei gruppi eteri, epossidici ed alcolici.

Lo spettro IR del campione GO ridotto presenta segnali in comune con il campione GO, ma anche numerose differenze. In primo luogo, la banda dovuta allo stretching dell'acqua non è presente in questo campione perché l'acqua del GO è stata eliminata con il processo di riduzione. Tuttavia nella regione tra 2800 e 3000 cm⁻¹ vi è lo stretching dei legami C-H. La presenza di questa banda contraddistingue la perdita parziale delle funzionalità del GO dovuta al processo di riduzione e il parziale ripristino dell'aromaticità.

Le altre bande caratteristiche dell'ossido di grafene risultano avere generalmente un'intensità inferiore nel campione ridotto, indicando una loro parziale rimozione a causa del trattamento di riduzione. Questo è osservabile per tutte le bande dovute alla presenza di gruppi ossidati. In particolare, questo fenomeno è osservabile per le seguenti bande: a 1730 cm^{-1} (legami C=O), a 1350 cm^{-1} (legami C-OH) e per le bande al di sotto di 1200 cm^{-1} (legami C-O). La banda intorno a 1600 cm^{-1} , legata alla presenza di legami C=C è presente allo stesso modo nel campione ridotto. In questo caso, la banda è assegnabile con maggior certezza ai legami C=C, poiché l'acqua non è presente all'interno del campione, come indicato dall'assenza della banda dovuta allo stretching dei legami O-H.

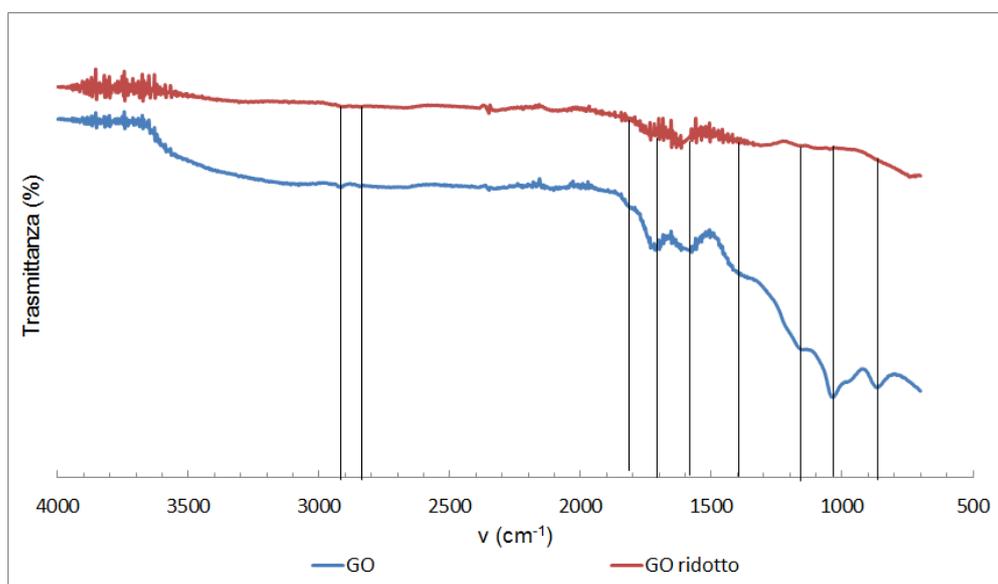


Figura 48 Spettri ATR del GO e del GO ridotto

Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica che viene usata ampiamente per caratterizzare i composti a base di carbone.⁹ È una tecnica non distruttiva che fornisce informazioni strutturali ed elettroniche.

Gli spettri Raman dei materiali carboniosi mostrano delle bande comprese tra 4000 e 1000 cm^{-1} e la loro posizione, intensità e forma forniscono informazioni sulla natura e sulla cristallinità del materiale. In particolare, per il GO si possono identificare le principali bande⁹:

- D = 1350 cm^{-1}
- G = 1580 cm^{-1}
- 2D = 2700 cm^{-1}
- D+G = 2920 cm^{-1}
- 2D' = 3170 cm^{-1}

Risultati e discussione

La banda G è caratteristica di tutti gli atomi di carbonio ibridizzati sp^2 ed è originata dallo scattering del primo ordine delle zone doppiamente degeneri E_{2g} (Figura 49), la sua intensità non viene influenzata né dalla presenza di difetti, né dal numero di strati.

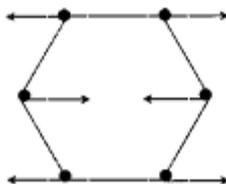


Figura 49 Scattering del primo ordine delle zone doppiamente degenerate E_{2g} .¹⁰

La banda D, invece è originata dagli scattering delle zone degenerate A_{1g} (Figura 50) che però non sono attive al Raman. Tuttavia, questa vibrazione si attiva in presenza di difetti e quindi è una banda caratteristica della difettività del materiale, infatti aumenta di intensità all'aumentare dei difetti, dei gruppi funzionali ossigenati, degli elementi dopanti, dei bordi e di conseguenza al diminuire delle dimensioni dei fogli di GO.



Figura 50 Scattering del primo ordine delle zone degenerate A_{1g} .¹⁰

Il rapporto tra le intensità delle bande D e G indica la difettività che è relazionata col grado di ossidazione del GO e le dimensioni delle zone con gli atomi di carbonio ibridizzati sp^2 all'interno di un network di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 ed sp^2 . Ad esempio, quando si riduce il GO, il rapporto delle intensità cala perché si recupera parte della struttura grafenica.^{11,9}

La banda 2D è il sovratono della banda D e quindi è meno intensa, anche se nel grafene è molto intensa. Siccome questa banda la si può trovare anche nel grafene non ha bisogno di difetti per essere attivata. L'intensità delle bande D+G e 2D' è proporzionale alla concentrazione di difetti e per questo motivo vengono definite come defect sensitive.^{12,9}

Inoltre, studi recenti hanno evidenziato che è necessario indicare la presenza di altre bande per interpretare lo spettro Raman¹³:

- $D^* = 1150-1200 \text{ cm}^{-1}$
- $D'' = 1500 - 1550 \text{ cm}^{-1}$
- $D' = 1620 \text{ cm}^{-1}$

La presenza di queste bande permette di spiegare meglio il grado di ossidazione del GO. La posizione delle bande D^* e D'' identificano il contenuto di ossigeno all'interno del campione. Infatti, il maggiore contenuto di ossigeno nel GO sposta la banda D^* verso raman shift più bassi mentre la banda D'' si muove verso raman shift più alti.¹⁰ Allo stesso modo, l'intensità della banda D' è indice della quantità di difetti strutturali del materiale.⁹

Gli spettri Raman del GO fresco e di quello ridotto sono riportati in Figura 51. Gli spettri sono stati normalizzati alla banda G per poter valutare meglio le variazioni delle altre bande. Per entrambi i campioni si può vedere come l'intensità della banda D, posizionata a 1355 cm^{-1} , sia maggiore delle metà della banda G, posizionata da 1600 cm^{-1} . L'intensità di questi picchi indica l'elevata presenza di difetti nel GO e l'assenza di regolarità del grafene dovuto all'ossidazione dei fogli. Le bande D, D+G e $2D'$ sono rispettivamente posizionate a 2750 , 2930 , 3180 cm^{-1} però purtroppo, queste bande essendo sovrapposte tra loro sono difficili da interpretare. Tuttavia, si può notare che l'intensità delle bande D+G e $2D'$ diminuiscono in intensità nel campione ridotto, questo fenomeno è caratteristico della presenza di minori discontinuità strutturali sul campione.¹⁰

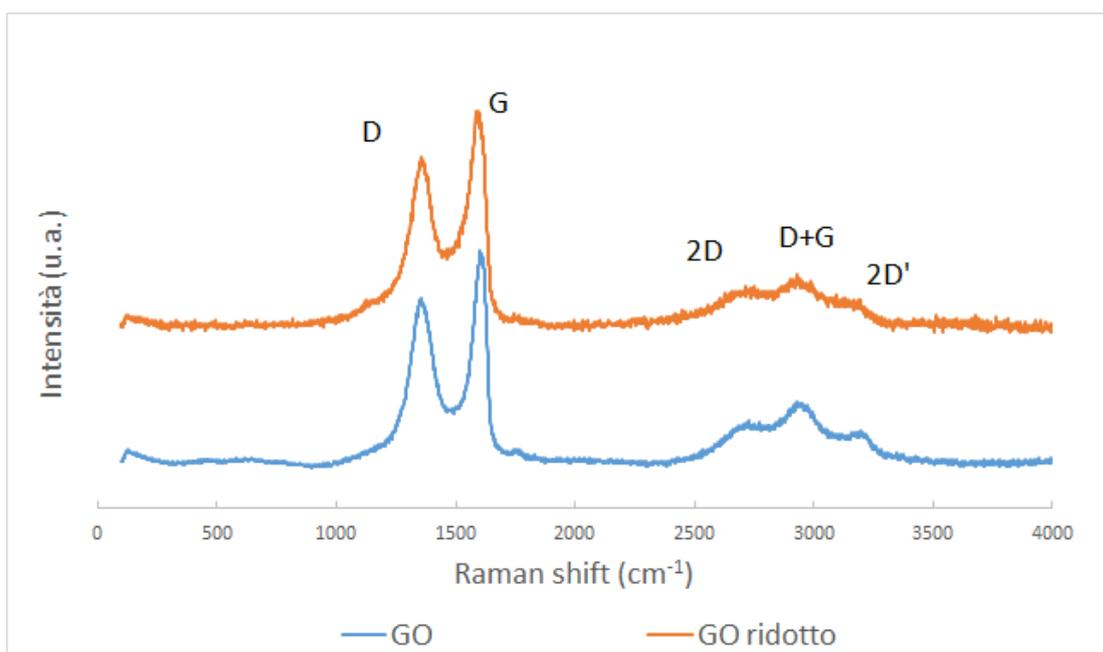


Figura 51 Spettri Raman dei campioni di GO e del GO ridotto

Catalizzatori strutturati in pellet

Dopo aver caratterizzato il GO si è passati a studiare la sua influenza nei catalizzatori per la riduzione dell'HMF a BHMf. Per questo motivo si sono messi a confronto i catalizzatori preparati con la metodologia della codeposizione, cioè in cui GO e il Pt sono stati depositati insieme utilizzando come precursore H_2PtCl_6 e come supporti pellets di anatase (ANA42) e rutilo (RUT). I campioni preparati sono: Pt/ANA42_pel, Pt/GO/ANA42_pel, GO/ANA42_pel, Pt/RUT_pel, Pt/GO/RUT_pel e GO/RUT_pel. Questi catalizzatori non sono stati calcinati per la presenza del GO e per avere un confronto diretto non sono stati calcinati neanche i catalizzatori Pt/ANA42_pel e Pt/RUT_pel. A causa della morfologia più complessa dei pellet rispetto alle polveri non è stato possibile eseguire tutte le caratterizzazioni.

Analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR)

Dalle analisi di riduzione in programmata di temperatura si è visto che il catalizzatore GO/RUT_pel non ha mostrato nessun picco di riduzione. Anche se il GO consuma H_2 e si riduce, a causa della sua piccola quantità sui pellets non è possibile osservare nessun segnale al TPR.

Ugualmente i catalizzatori Pt/RUT_pel e Pt/GO/RUT_pel non hanno mostrato nessun picco di riduzione. Questo comportamento si potrebbe mettere in relazione con una riduzione del metallo durante la fase di preparazione, in particolare durante la fase di asciugatura con la retina metallica mediante il fenomeno dell'electroless reduction.¹⁴

Il campione di GO supportato su ANA42, GO/ANA42_pel, come quello del campione GO/RUT_pel, non ha mostrato la presenza di nessun picco di riduzione a causa della piccola quantità di GO depositata sui pellet. Invece, le analisi TPR (Figura 52) dei catalizzatori contenenti Pt, Pt/ANA42_pel e Pt/GO/ANA42_pel, hanno mostrato due picchi. Il picco di riduzione a più bassa temperatura, 160°C per Pt/GO/ TiO_2 e 200°C per Pt/ TiO_2 , rappresenta la riduzione delle specie di platino a Pt metallico. La differenza di 40°C tra il massimo dei due picchi si potrebbe mettere in relazione con le dimensioni delle particelle o con la diversa interazione col supporto.¹⁵ I risultati sembrerebbero indicare che la presenza di GO porta all'ottenimento di particelle più piccole.

Nel campione contenente Pt/GO/ TiO_2 come per il campione Pt/ TiO_2 è possibile osservare il picco a più alta temperatura caratteristico della riduzione della titania. Si sono osservate delle piccole differenze nella posizione del massimo, 340°C per Pt/GO/ TiO_2 e 350°C per Pt/ TiO_2 . La differenza tra le temperature dei due picchi, anche in questo caso, potrebbe

essere dovuta alla diversa dimensione delle particelle di Pt o a una diversa interazione di queste con il supporto. Infatti, se nel campione contenente GO le particelle di Pt sono più piccole o hanno una minor interazione con il supporto, esse attivano maggiormente l'H₂.

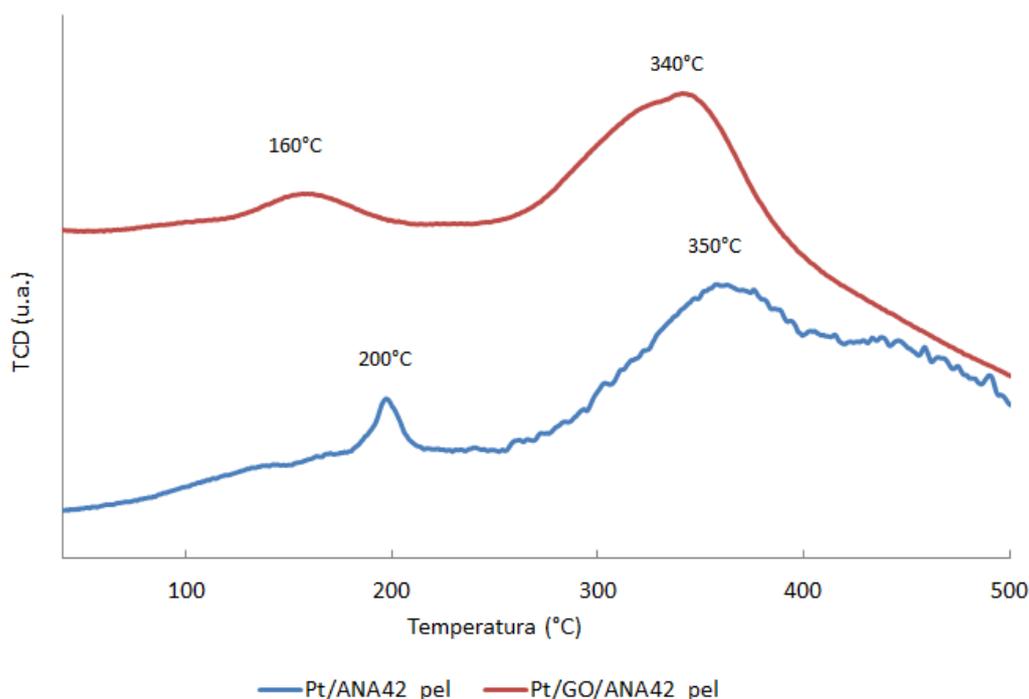


Figura 52 Analisi TPR dei catalizzatori Pt/ANA42_pel e Pt/GO/ANA42_pel

Misure di area superficiale

Le misure di area superficiale e del volume dei pori sono state eseguite sui campioni GO_RUT e GO_ANA42. Per entrambi i campioni non si è vista nessuna riduzione di area superficiale rispetto al supporto dato che il catalizzatore di rutilo presenta un valore di 4 m² g⁻¹ mentre quello di anatase mostra un valore di 36 m² g⁻¹, gli stessi valori presentati dal supporto. Allo stesso modo, non si è notata nessuna riduzione del volume dei pori dato che presentano gli stessi valori del supporto cioè 0.013 cm³ g⁻¹ per il sistema di rutilo 0.152 cm³ g⁻¹ per quello di anatase.

Analisi mediante spettroscopia Raman

I campioni Pt/GO/TiO₂ usando sia rutilo che anatase come supporti sono stati studiati mediante spettroscopia Raman. Gli spettri normalizzati alla banda G sono riportati nella Figura 53. Dallo spettro non si notano differenze né di intensità e né di posizione riguardanti le bande D a 1355 cm⁻¹ e la banda G a 1600 cm⁻¹. Nella regione ad alti valori di raman shift si può vedere la banda 2D posizionata a 2750 cm⁻¹. Le bande sensibili ai difetti del secondo ordine D+G e 2D' sono posizionata a 2930 e 3180 cm⁻¹. Le bande al di sotto dei 1000 cm⁻¹, presenti nello spettro del campione Pt/GO/ANA42_pel sono le bande

caratteristiche dell'anatase¹⁶: 145, 400, 520 e 640 cm^{-1} .¹³ Nel campione Pt/GO/RUT_pel non sono invece visibili le bande relative al rutilo¹⁶ che si troverebbero al di sotto dei 1000 cm^{-1} , in particolare a 145, 230, 440 e 620 cm^{-1} .

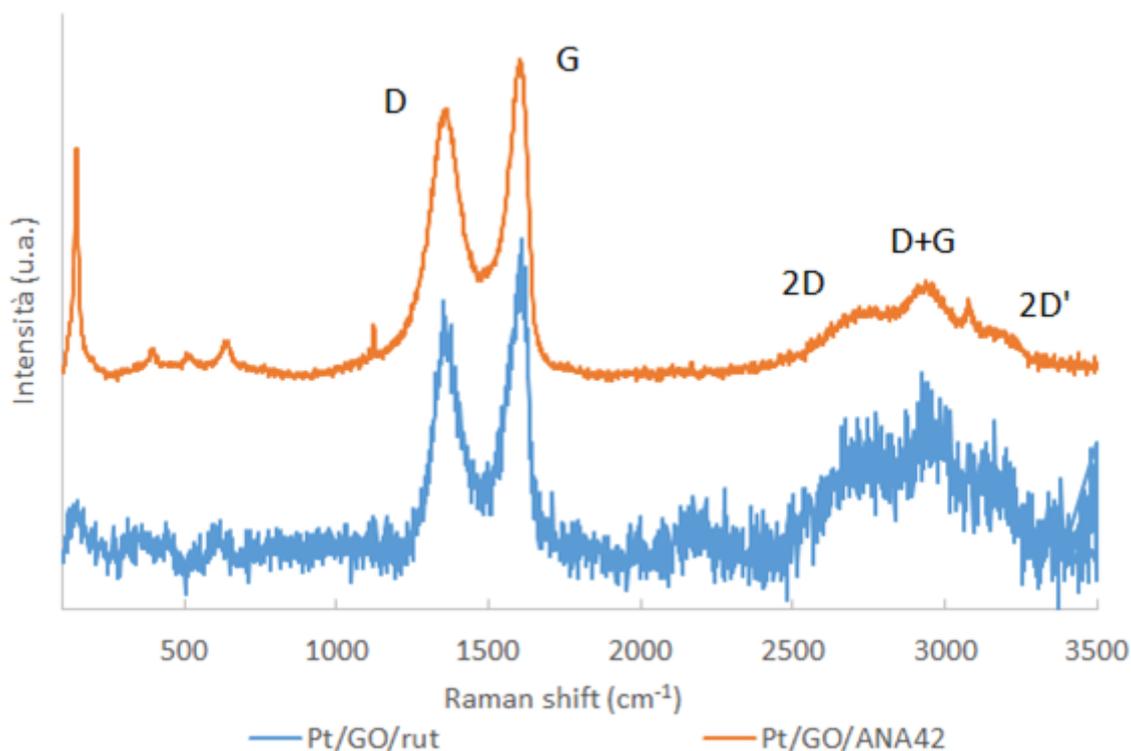


Figura 53 Spettri Raman dei campioni Pt/GO/ANA42_pel e Pt/GO/RUT_pel.

Dalle analisi si è visto che i pellet del campione Pt/GO/ANA42_pel non sono coperti omogeneamente su tutta la loro superficie perché in alcune zone l'intensità delle bande relative al supporto sono molto più alte rispetto a quelle del GO ed in altre zone invece l'intensità è simile come mostra la Figura 54. Pertanto, la sintesi deve essere migliorata in futuro per ottenere dei campioni con dei ricoprimenti omogenei.

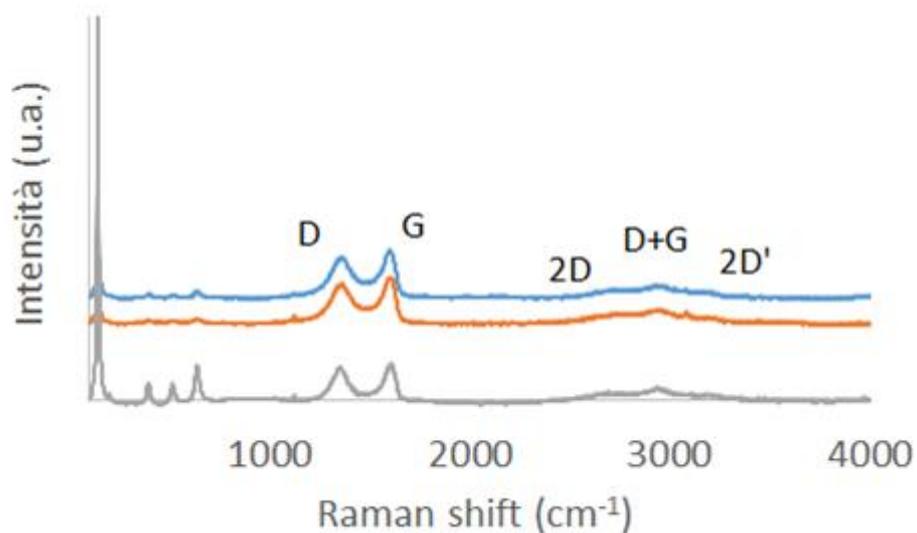


Figura 54 Spettri Raman in diverse zone del campione Pt/GO/ANA42_pel

Analisi SEM-EDS/Raman

Sono state analizzate delle cross section dei pellets Pt/GO/RUT_pel e Pt/GO/ANA42_pel (Figura 55) per osservare in dettaglio l'ottenimento di un catalizzatore core shell. Le immagini SEM mostrano la morfologia granulare della titania. Non è possibile osservare il GO neanche ad alti ingrandimenti suggerendo la formazione di film molto sottili. Tuttavia, mediante l'analisi puntuale tramite la sonda Raman presente all'interno della camera del SEM, si è confermata la sua presenza.

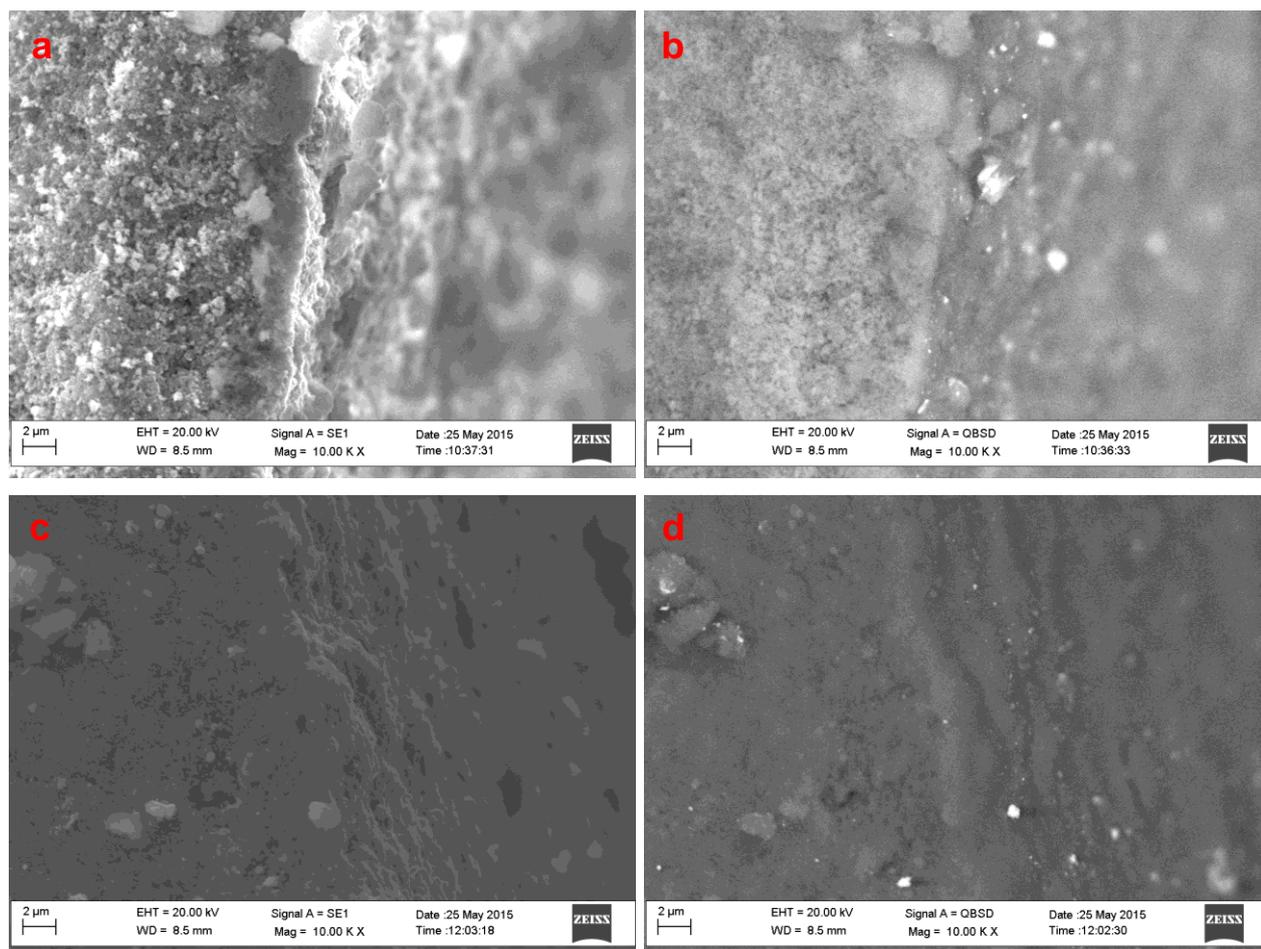


Figura 55 Immagini SEM delle sezioni trasversali. dei campioni Pt/GO/RUT_pel e Pt/GO/ANA42_pel. a) Immagine degli elettroni secondari di Pt/GO/RUT_pel. b) Immagine in backscattering di Pt/GO/RUT_pel. c) Immagine degli elettroni secondari di Pt/GO/ANA42_pel. d) Immagine in backscattering di Pt/GO/ANA42_pel.

Le immagini in backscattering ci hanno permesso di studiare la distribuzione del Pt, poichè ha un elevato numero atomico, è possibile distinguerlo dalla titania per contrasto. Dalle immagini si possono distinguere delle particelle di Pt di grandi dimensioni.

La distribuzione del Pt è stata studiata mediante analisi EDS sia sulla superficie del pellet che al suo interno. L'interno del pellet non ha mostrato la presenza del Pt mentre sulla superficie esterna è possibile rivelare il Pt in quantità variabile.

Tra i due campioni non si osservano differenze sostanziali né morfologiche né composizionali.

4.2.3.1 Prove catalitiche

Dopo aver caratterizzato tutti i sistemi si è studiata la loro reattività nella reazione di riduzione dell'HMF a BHMF in condizioni di 20 bar di H₂, 60°C e con un'agitazione di 400 rpm per 3 h. Gli andamenti dei catalizzatori supportati su rutilo e su anatase sono diversi come si può vedere dalla Figura 56. Il catalizzatore Pt/RUT_pel mostra una conversione di HMF maggiore siccome presenta un valore di 25% contro il 15% di quello di Pt/ANA42_pel. La selettività in BHMF segue lo stesso andamento della conversione perché mostra una selettività maggiore nel catalizzatore di rutilo (82%) rispetto a quello di anatase (64%). Inoltre, con il catalizzatore supportato su rutilo si ottiene una maggiore resa in BHMF (20%) se confrontato con quella ottenuta con l'anatase. Quindi confrontando i risultati ottenuti con i sistemi Pt/RUT_pel e Pt/ANA42_pel si può vedere come l'area superficiale non influenzi le prestazioni catalitiche. E' però probabile che la diversa fase cristallina e l'esposizione di differenti piani cristallografici modifichi la reattività del sistema.

Invece, i catalizzatori GO/RUT e GO/ANA42 mostrano valori pressoché simili per entrambi i supporti dato che la conversione di HMF è pari all'8% per il rutilo e 4% per l'anatase, la selettività è del 100% per entrambi i catalizzatori e, di conseguenza, la resa in BHMF risulta pari all'8% per il rutilo e al 4% per l'anatase. Per questo motivo si può affermare che il GO singolarmente non è particolarmente attivo nella riduzione dell'HMF a BHMF in queste condizioni.

Tuttavia, il catalizzatore Pt/GO supportato su titania mostra un andamento diverso dai sistemi sopra citati perché il catalizzatore Pt/GO/ANA42_pel presenta una conversione di HMF maggiore rispetto a quella di Pt/GO/RUT_pel. Infatti, la conversione di HMF è pari al 9% per il catalizzatore di rutilo mentre per il sistema supportato sull'anatase è del 18%. Tuttavia, l'andamento della selettività in BHMF conferma ancora una volta che la preparazione di un catalizzatore strutturato con rutilo permette l'ottenimento di un sistema maggiormente selettivo (76%) e che la fase cristallina gioca un ruolo importante nello sviluppo di questo tipo di catalizzatori. Comunque, la resa in BHMF rimane uguale per entrambi i catalizzatori dato che è del 7% per il sistema supportato su rutilo e del 9% per quello supportato su anatase.

Risultati e discussione

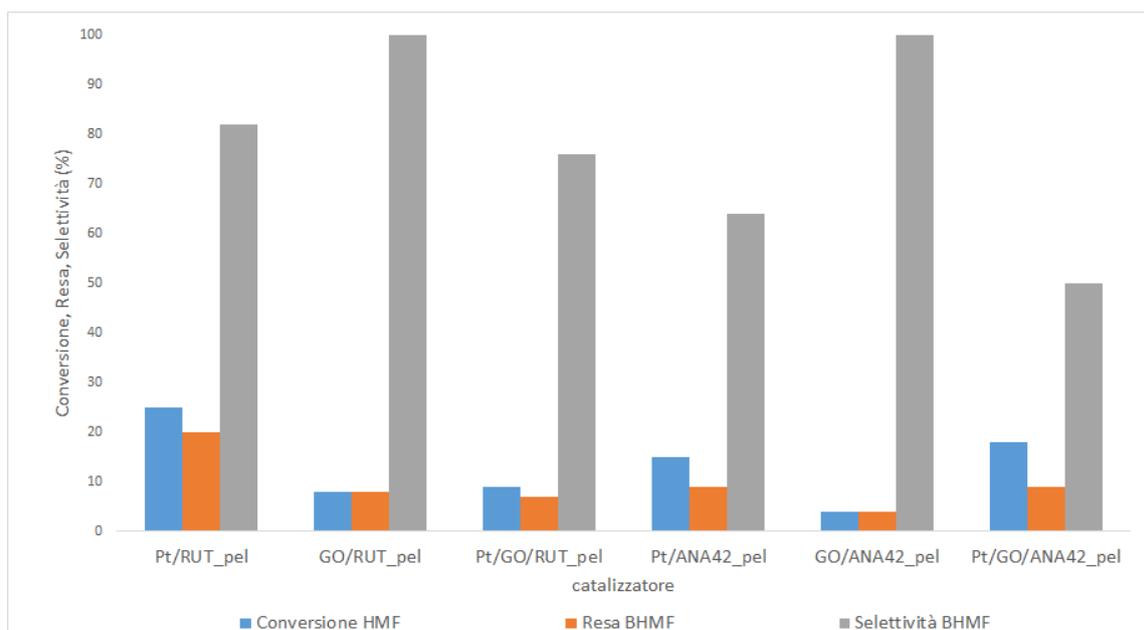


Figura 56 Influenza del GO sulle prestazioni catalitiche. Condizioni di reazione: T = 60 °C, p = 20 bar di H₂, agitazione = 400 rpm, tempo di reazione = 3 h, solvente = H₂O e rapporto molare Pt/HMF = 1/100.

La miscela di fine reazione è stata analizzata mediante ESI-MS, in modo tale da identificare alcuni co-prodotti formati, ed XRF per verificare un eventuale leaching di Pt del catalizzatore.

Dalle analisi ESI-MS si è osservata la presenza di HMF e di BHMf ed anche la formazione di MFU, di HMTHFU e di BHMTHF, gli stessi co-prodotti che si sono ottenuti per i catalizzatori in polvere.

Invece, dalla analisi XRF della soluzione di fine reazione non è stata rilevata la presenza del Pt in soluzione e quindi, si conclude che, con questi sistemi, non si verifica alcuna perdita di fase attiva (leaching) durante la reazione.

L'aggiunta del GO nel catalizzatore di rutilo mostra un peggioramento dell'attività catalitica, mentre con l'anatase l'attività catalitica rimane pressochè costante. Questo effetto è dovuto alla non ottimale procedura di sintesi, che sarà da modificare in futuro per migliorare sia l'adesione che la dispersione del metallo sul GO.

Caratterizzazione dei catalizzatori scaricati

I catalizzatori sono stati caratterizzati anche dopo la reazione per verificare la presenza di modifiche strutturali dovute alle condizioni di reazione.

Misure di area superficiale

Le misure di area superficiale e del volume dei pori sono state eseguite sul campione Pt/GO/ANA42_pel. Dalle analisi si è visto che non vi è una riduzione di area superficiale,

pari a $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Allo stesso modo, non si nota una differenza nel volume dei pori dato che il catalizzatore mostra $0.148 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, come il supporto.

Analisi mediante spettroscopia Raman

Al termine della reazione i catalizzatori scaricati Pt/GO/RUT_pel e Pt/GO/ANA42_pel sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman per studiare possibili cambiamenti nella struttura del GO dovuti alle condizioni di reazione (Figura 57). In particolare, si è voluto investigare se vi sono state variazioni nelle distribuzioni delle fasi, confrontando l'intensità delle bande del supporto con quelle del GO, e se vi sono state variazioni del GO e della fase cristallina della titania durante la reazione, confrontando le bande dei due materiali prima e dopo la reazione.

Dagli spettri non si notano differenze né di intensità né di posizione riguardanti le bande D, posizionata a 1350 cm^{-1} e la banda G, posizionata a 1600 cm^{-1} . Tra le due bande si può osservare la banda D'', il suo spostamento a raman shift più alti indica il contenuto di ossigeno nel campione, tuttavia, non è possibile identificare la posizione del massimo siccome è sovrapposta con la banda G.

Nella regione ad alti valori di raman shift si può vedere la banda 2D posizionata a 2770 cm^{-1} . Le bande sensibili ai difetti del secondo ordine D+G e 2D' sono posizionate a 2920 e 3170 cm^{-1} .¹³

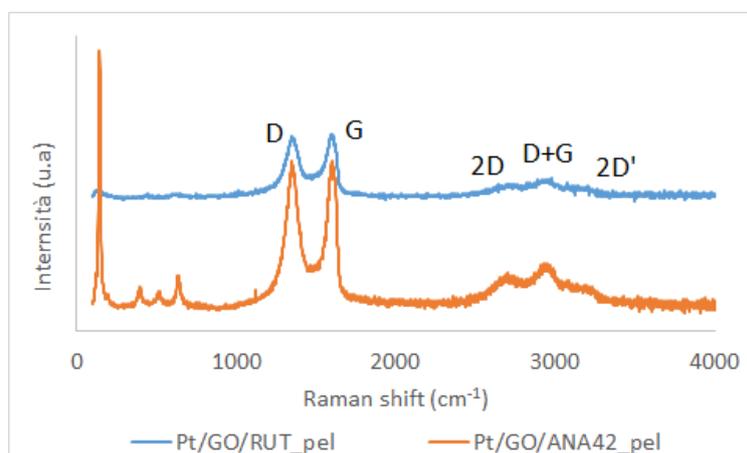


Figura 57 Spettro Raman dei campioni scaricati Pt/GO/RUT_pel e Pt/GO/ANA42_pel.

Analisi SEM-EDS

Il campione scaricato Pt/GO/ANA42_pel supportato su anatase è stato caratterizzato mediante analisi SEM-EDS allo scopo di studiare il ricoprimento del supporto con GO e le dimensioni delle particelle di Pt (Figura 58). La morfologia del campione appare granulare cioè vi sono presenti dei grani di diverse dimensioni di titania. Purtroppo, dalle immagini ottenute con il SEM non è stato possibile vedere il GO, nonostante sia l'EDS che il Raman

indichino la sua presenza. Per provare a osservare il GO al SEM si è inoltre tentato di analizzare delle cross-sections, ma comunque non si è ottenuto il risultato sperato. Tuttavia, sia mediante EDS che Raman non si è vista la presenza del GO e del Pt all'interno dei pellet indicando l'ottenimento di un catalizzatore core shell.

Dalle immagini SEM in backscattering si possono notare particelle bianche e luminose che contraddistinguono le particelle di Pt. La presenza di zone, in cui vi sono maggiormente e zone in cui non ve ne sono, è indice della non uniformità dalla dispersione del Pt sulla superficie. Inoltre, si è visto che alcune particelle di Pt sono di grosse dimensioni, questo implica la sinterizzazione della fase attiva durante le prove catalitiche in autoclave.

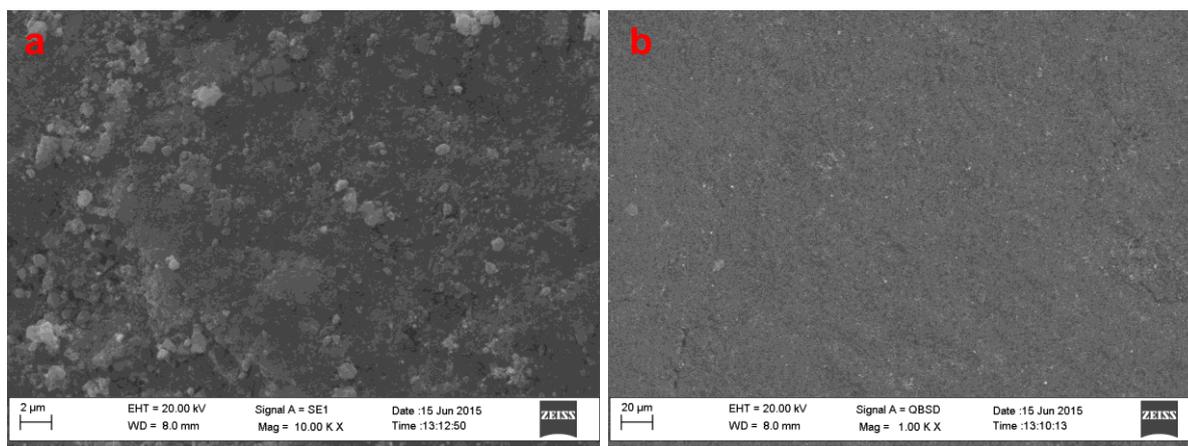


Figura 58 Immagini SEM del campione scaricato Pt/GO/ANA42_pel. a) Immagine degli elettroni secondari. b) Immagine in backscattering.

La presenza di questi agglomerati di particelle di Pt determina la riduzione di selettività di Pt/GO/ANA42_pel osservato nelle prove catalitiche, poiché la modalità di adsorbimento delle molecole del reagente (HMF) dipende dalla dimensione delle particelle. Infatti, in questo campione vi sono particelle di Pt di maggiori dimensioni e questo favorisce l'ancoraggio dell'HMF planarmente e non perpendicolarmente tramite il carbonile.¹⁷

4.2.4 Confronto con altri catalizzatori a base di carbone

I risultati ottenuti nella sezione precedente hanno indicato che non è possibile ottenere delle particelle piccole e disperse sui catalizzatori preparati sia in presenza che in assenza di GO. Questo fatto è probabilmente la causa della diminuzione dei valori di resa in BHMF ottenuti con i catalizzatori con GO rispetto a quelli ottenuti con i campioni supportati su allumina e titania impregnati e calcinati. Allo scopo di indagare sulle ragioni che hanno portato a questo risultato e per conoscere meglio l'attività di sistemi catalitici a base di carbone nella reazione d'interesse, sono stati preparati dei catalizzatori supportati su due tipi di supporti carboniosi. Sono stati scelti come supporti:

1. Carbone attivo ad alta area superficiale che risulta essere attivo nei processi di idrogenazione sia in fase liquida che in fase gas^{18,19}
2. Grafene allo scopo di avere un campione con caratteristiche più simili a quelli precedentemente studiati contenenti GO.

I catalizzatori ottenuti sono indicati con le seguenti sigle: Pt/CA il catalizzatore costituito da Pt supportato su carbone attivo e Pt/G il catalizzatore costituito da Pt su grafene.

I campioni sono stati preparati per impregnazione a bagnabilità incipiente e come per i sistemi a base di GO non è stato effettuato alcun trattamento termico in aria a 350 °C dopo il processo di asciugatura. Prima di eseguire le prove catalitiche sono stati ridotti nelle medesime condizioni degli altri catalizzatori.

4.2.4.1 Caratterizzazione dei catalizzatori

Le tecniche utilizzate per la caratterizzazione dei campioni sono state l'analisi TPR (riduzione in programmata di temperatura), XRD, misure di area superficiale e del volume dei pori.

Diffrazione ai Raggi X (XRD)

I diffrattogrammi ai raggi X dei catalizzatori Pt/G e Pt/CA dopo l'impregnazione e riduzione sono riportati in Figura 59. L'analisi XRD del campione di Pt supportato su grafene (Figura 59a) mostra un riflesso stretto ed intenso a 26.6° 2θ rappresentativo del piano cristallino (002) caratteristico dell'impilamento dei fogli di grafene. A valori di 2θ maggiori si osservano i riflessi a 43° 2θ del piano con disordini turbostratici (10), a 53° 2θ del piano (004) ed a 78° 2θ del piano (11).

Invece, il diffrattogramma dei campioni a base di carbone (Figura 59b) mostra un riflesso largo con il massimo intorno a 25° 2θ attribuito al piano non basale (002) di carbone turbostratico con un impaccamento meno ordinato rispetto a quello della grafite, a causa della rotazione e traslazione casuale dei piani.²⁰ Il picco a 43° 2θ caratteristico dell'arrangiamento 2D dei piani cristallini basali (10) del carbone.²¹ Il segnale ben definito a 26° 2θ è legato alla presenza di impurezze di quarzo nel campione. Il riflesso è infatti il più intenso del diffrattogramma del campione e corrisponde al piano cristallino (101).

Risultati e discussione

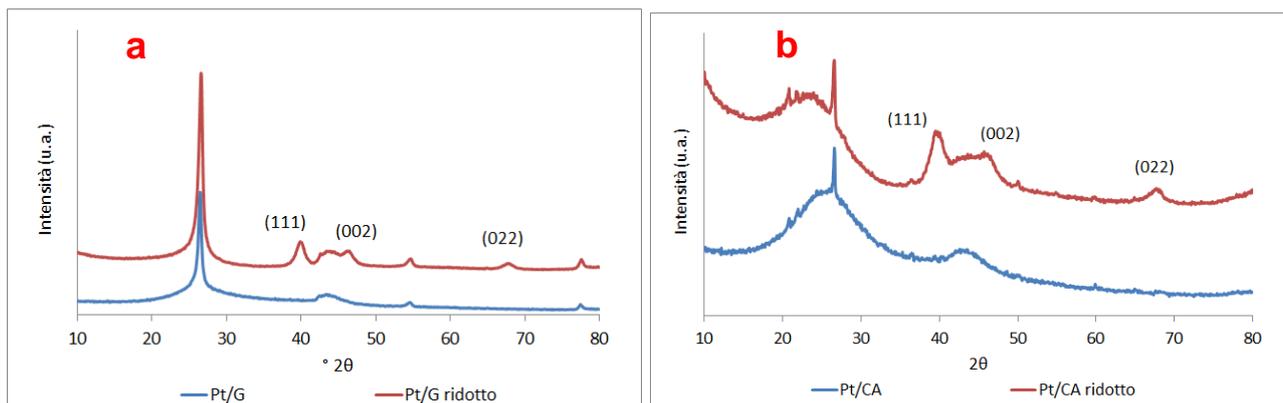


Figura 59 Diffratogrammi dei campioni: a) Pt/G e Pt/G ridotto, b) Pt/CA e Pt/CA ridotto.

In entrambi i campioni ridotti (Figura 59), è possibile osservare i riflessi del Pt metallico. A $39^\circ 2\theta$ vi è il riflesso più intenso dei piani (111) del cristallo, a $46^\circ 2\theta$ vi è il riflesso dei piani reticolari (002) ed infine a $67^\circ 2\theta$ vi è il riflesso dei piani reticolari (022). Per entrambi i campioni si sono ottenute delle particelle di Pt con dimensioni maggiori rispetto ai quelle supportate su titanio. Probabilmente, in base alle intensità dei picchi del Pt nei due campioni ridotti, il metallo risulta maggiormente disperso sul carbone attivo, poiché i riflessi risultano molto meno intensi.

Analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR)

I TPR dei campioni Pt/G e Pt/CA sono mostrati in Figura 60 assieme a quelli dei campioni Pt/GO/ANA42_pel e Pt/ANA42_pel. Dai profili di riduzione in programmata di temperatura dei catalizzatori Pt/G e Pt/CA si può osservare che mentre il campione Pt/G mostra un solo unico picco di riduzione centrato a 210°C il profilo di consumo d'idrogeno per il campione Pt/CA è più complesso, con dei picchi a 200 , 250 e 400°C .

Per entrambi i supporti il picco a più basse temperature è probabilmente riconducibile alla riduzione di specie di Pt presenti. La presenza di due picchi intorno ai 200 - 250°C per il campione Pt/CA potrebbe indicare due distribuzioni di dimensioni di particelle. Invece, il consumo d'idrogeno che ha luogo per il carbone attivo a più alta temperatura (400°C) contraddistingue la riduzione superficiale di quest'ultimo per mezzo del Pt.²²

Da un confronto fra le analisi TPR dei catalizzatori supportati su grafene e carbone con quelli su anatase si può notare che i consumi di H_2 dovuti alla riduzione del Pt hanno luogo a più bassa temperatura per i campioni Pt/ANA42_pel e Pt/GO/ANA42_pel rispetto a quelli di Pt/G e Pt/CA. Il motivo per cui i picchi si trovano a temperatura inferiore può essere messo in relazione sia alla minore dimensione delle particelle metalliche che alla diversa interazione con il supporto.

Risultati e discussione

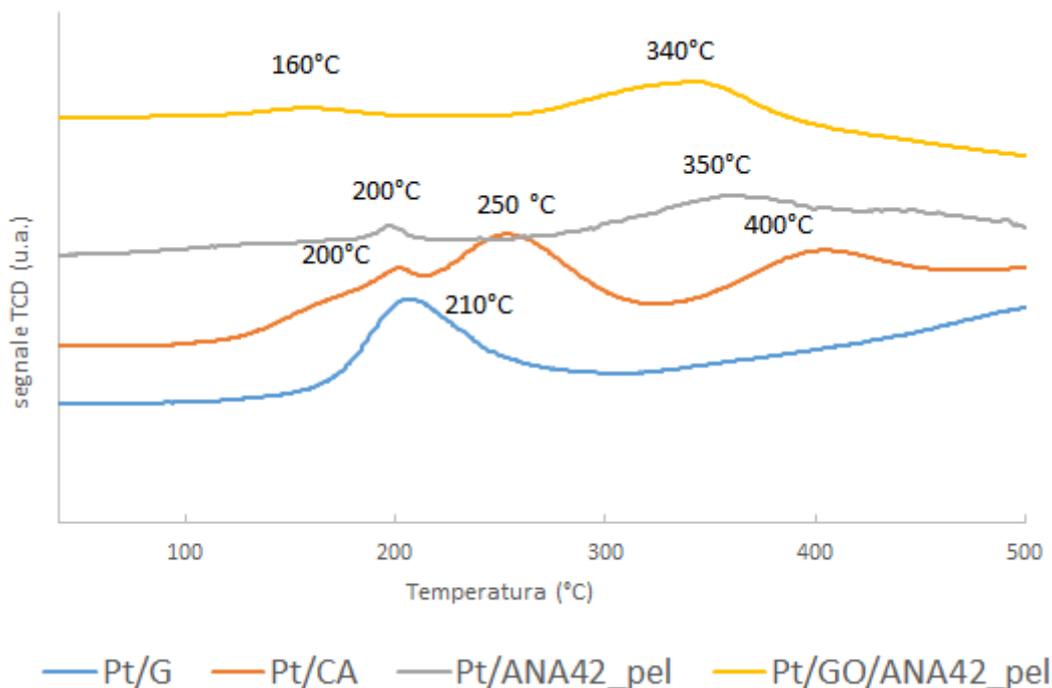


Figura 60 Analisi TPR dei campioni Pt/G, Pt/CA, Pt/ANA42_pel e Pt/GO/ANA42_pel

Misure di area superficiale

L'area superficiale ed il volume dei pori dei campioni freschi vengono riportate nella Tabella 7. I dati mostrano che il carbone attivo ha i tipici valori di area superficiale molto elevata (oltre i 900 m²/g), più elevata rispetto a quella del grafene. Dai risultati ottenuti si può vedere come la sintesi ha portato, per entrambi i campioni ad una riduzione sia di area superficiale che del volume dei pori. La riduzione di area superficiale è circa uguale per entrambi i catalizzatori indice probabilmente che il metallo non è ben disperso sul supporto. Il calo di volume dei pori è invece molto minore per il campione supportato su carbone attivo (7%), rispetto a quello supportato su grafene (17%), indicando una maggiore occlusione dei pori per quest'ultimo.

Catalizzatore	Area superficiale BET (m ² g ⁻¹)	Volume dei pori (cm ³ g ⁻¹)
G	478	0,931
Pt/G	441	0,774
CA	942	0,685
Pt/CA	866	0,637

Tabella 7 Analisi dell'area superficiale e del volume dei pori dei supporti e dei catalizzatori impregnati.

4.2.4.2 Prove catalitiche

La reattività di tutti i catalizzatori è stata studiata nella reazione di riduzione dell'HMF a BHMF. Le condizioni di lavoro sono state: 20 bar di H₂, 60°C ed un'agitazione di 400 rpm per 3 h.

I dati catalitici ottenuti per i campioni Pt/G, Pt/CA, Pt/ANA42_pel e Pt/GO/ANA42_pel sono riportati in Figura 61. Il campione Pt/G mostra una conversione elevatissima (100%) e una selettività e una resa del 54% di BHMF. Il campione Pt/CA ha una conversione elevata dell' 81%, ma minore rispetto a quella del catalizzatore supportato su grafene, una selettività del 46% e una resa del 57% nel prodotto voluto. I valori di conversione, quindi di resa, indicati sono in realtà falsati dall'elevato adsorbimento del reagente su questi supporti dovuto alla loro elevata area superficiale. Il catalizzatore Pt/G adsorbe il 19% dell'HMF presente nella soluzione iniziale, mentre il Pt/CA ne adsorbe il 28%. Per tale motivo i valori relativi a selettività, conversione e resa non sono affidabili. I catalizzatori Pt/ANA42_pel e Pt/GO/ANA42_pel mostrano delle conversioni rispettivamente del 15% e del 18%. I valori di selettività di BHMF sono del 64% per il Pt/ANA42_pel e del 50% per il catalizzatore Pt/GO/ANA42_pel. Entrambi i catalizzatori presentano una resa del 9%.

I catalizzatori supportati su grafene e su carboni attivi risultano quindi più attivi nella produzione del BHMF in quanto mostrano una resa superiore al 50%, rispetto a un valore del 9% per i catalizzatori supportati su TiO₂, nonostante vi sia il problema dell'adsorbimento del substrato (HMF) sul supporto.

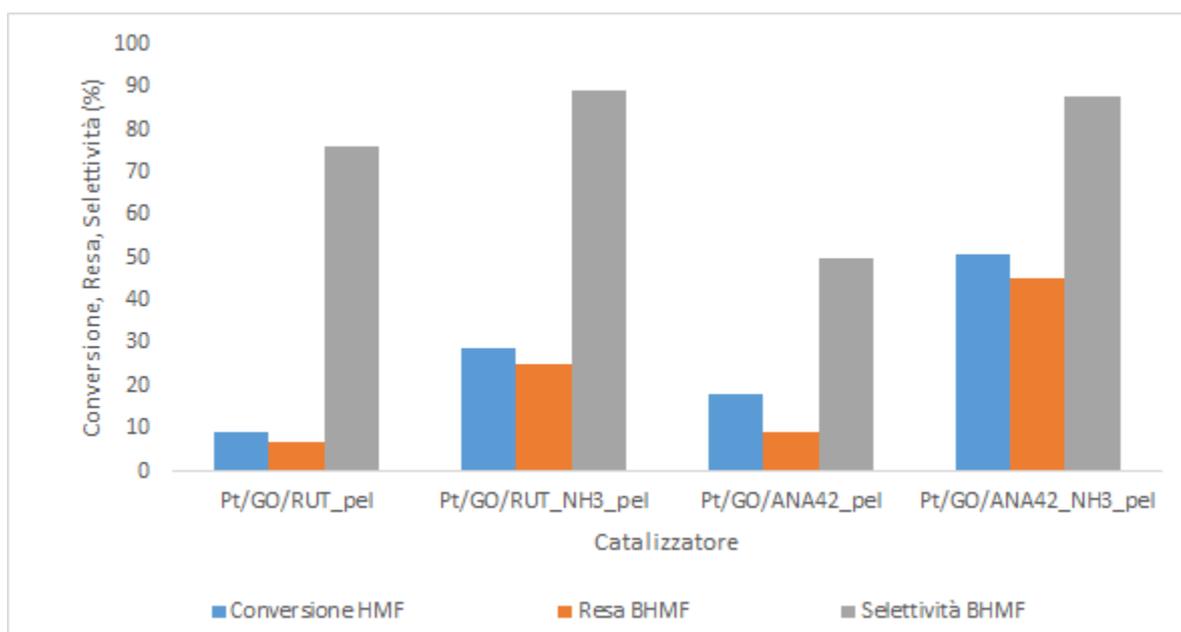


Figura 61 Confronto tra le prestazioni catalitiche dei sistemi carboniosi. Condizioni di reazione: T = 60 °C, p = 20 bar di H₂, agitazione = 400 rpm, tempo di reazione = 3 h, solvente = H₂O, rapporto molare Pt/HMF = 1/100.

Le soluzioni di fine reazione sono state analizzate mediante ESI-MS ed hanno mostrato che oltre ad essere presenti HMF e BHMF, vi sono anche MFU, HMTHFU e BHMTHFU come i catalizzatori precedentemente studiati.

4.2.4.3 Caratterizzazione dei catalizzatori scaricati

I catalizzatori scaricati sono stati studiati per osservare se vi siano stati dei cambiamenti dovuti al decorso della reazione.

Diffrazione ai Raggi X (XRD)

I catalizzatori Pt/G e Pt/CA dopo reazione sono stati caratterizzati mediante analisi di diffrazione ai raggi X e confrontati con i campioni analoghi ridotti (Figura 62 e Figura 59). Confrontando i riflessi presenti nei diffrattogrammi dei campioni supportati su grafene prima e dopo reazione, si può osservare che mentre nel campione ridotto si osservano i tre riflessi tipici del Pt metallico nel campione scaricato si osserva solo il riflesso più intenso a $39^\circ 2\theta$ caratteristico del piano cristallino (111). Questo può significare che il campione ridotto ha particelle metalliche più grandi rispetto allo scaricato. Tuttavia, la diminuzione dell'intensità dei picchi può indicare anche il possibile leaching del platino durante la reazione.

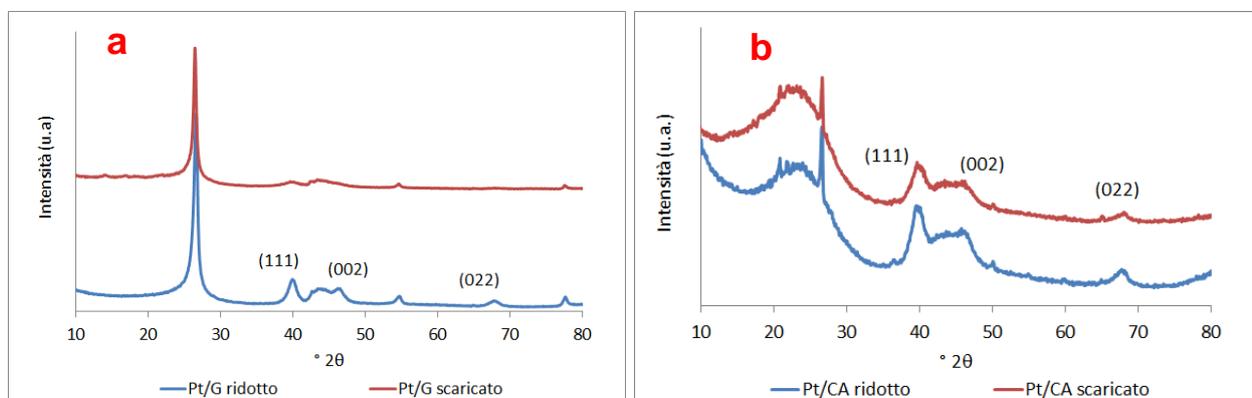


Figura 62 Immagine a: diffrattogramma dei catalizzatori Pt/G fresco e scaricato, immagine b: diffrattogramma dei catalizzatori Pt/CA fresco e scaricato.

Lo stesso comportamento si è osservato per i campioni a base di carbone attivo in cui le particelle di Pt sembrerebbero più grandi nel campione prima della reazione siccome mostrano i riflessi relativi al Pt più intensi.

Analisi mediante microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

La distribuzione e le dimensioni delle particelle di Pt sono state studiate mediante analisi HRTEM e HAADF-STEM su entrambi i catalizzatori scaricati Pt/G e Pt/CA (Figura 63).

Risultati e discussione

Le immagini HRTEM del campione di Pt/G (Figura 63a) mostrano che il supporto presenta una morfologia grafenica²³, ovvero costituita da piani di carbonio, organizzato per lo più in anelli aromatici di tipo benzenico, impilati in modo più o meno ordinato. Le particelle di Pt sono di dimensioni maggiori rispetto a quelle supportate sulla titania. Infatti, la distribuzione statistica delle particelle indica che la dimensione delle particelle sul campione non è omogenea e varia da 1 a 10 nm, con una dimensione media di 3.5 nm (Figura 64a)

Le immagini TEM del campione Pt/CA (Figura 63c) mostrano una morfologia amorfa del supporto, poiché nelle immagini non è visibile nessun tipo di struttura ordinata. Le dimensioni delle particelle di Pt sono superiori a quelle della titania e sono simili a quelle del campione a base di grafene. La distribuzione delle particelle di Pt (Figura 63d). mostra una dimensione media di 3 nm anche se vi sono particelle di 7 nm e non è omogenea come per il campione di grafene (Figura 64b).

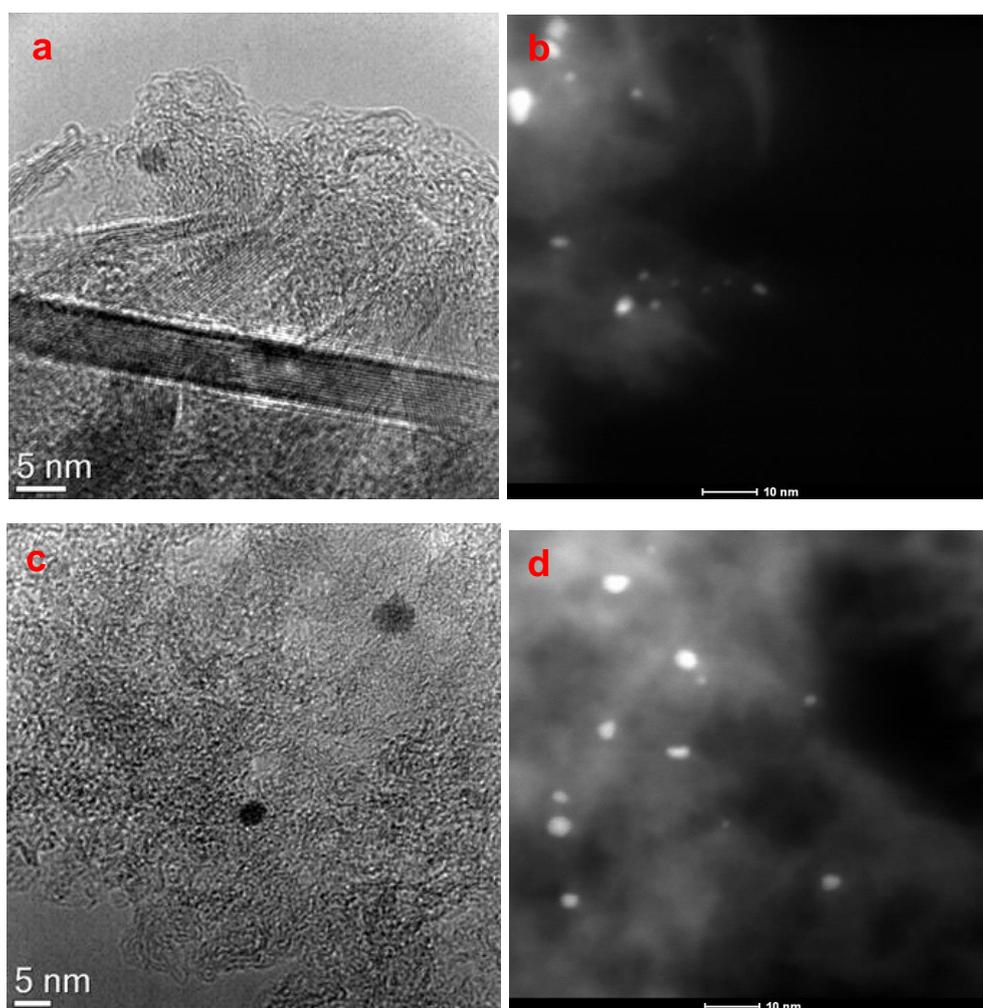


Figura 63 Immagini HRTEM e HAADF-STEM dei campioni Pt/G e Pt/CA dopo reazione. A) Immagine HRTEM del campione Pt/G. b) Immagine HAADF-STEM del campione Pt/G. c) Immagine HRTEM del campione Pt/CA. d) Immagine HAADF-STEM del campione Pt/CA.

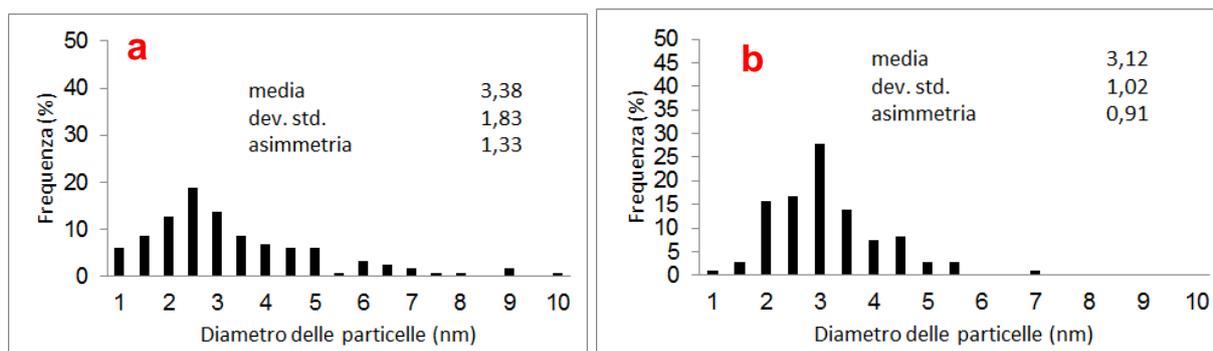


Figura 64 Distribuzione statistica delle dimensioni delle particelle di Pt. a) Pt/G. b) Pt/CA.

Studio dell'influenza del precursore di Pt nei catalizzatori

Allo scopo di migliorare la dispersione del platino e perciò le prestazioni catalitiche è stata modificata la natura del precursore di platino impiegato. Le interazioni elettrostatiche fra sale di Pt ed il supporto stanno alla base del metodo di scambio ionico che ha portato a valori elevati di dispersioni nella preparazione di catalizzatori a base di carbone.²⁴ Si è deciso quindi di utilizzare $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, anziché H_2PtCl_6 , precursore impiegato per la sintesi di tutti i sistemi catalitici precedentemente riportati. Il H_2PtCl_6 è carico negativamente, proprio come il GO, mentre il complesso $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ è carico positivamente: questo può determinare una maggiore interazione tra il GO ed il complesso metallico.

Per i campioni con il precursore ammoniacale non è stato possibile utilizzare lo stesso metodo di sintesi perché nella soluzione il Pt e la sospensione di GO si agglomeravano appena venivano messi in contatto a causa della carica opposta di Pt (positivo) e della superficie di GO (negativa), per cui la deposizione sugli estrusi non risultava omogenea. Pertanto, si è provveduto ad utilizzare la deposizione sequenziale in quattro step, nei primi due si deposita solo la sospensione di GO e nei successivi due solamente il Pt.

I catalizzatori in pellet di Pt/GO supportato su rutilo (Pt/GO/RUT_NH3_pel) e di Pt/GO supportato su anatase (Pt/GO/ANA42_NH3_pel) sintetizzati mediante la deposizione sequenziale ed utilizzando il precursore ammoniacale sono riportati in (Figura 65 a,c). Dall'immagine si può vedere come il ricoprimento sia omogeneo per entrambi i campioni. Inoltre, dalle cross-section dei campioni (Figura 65 b,d) si può vedere che l'interno del catalizzatore è bianco e questo suggerisce l'ottenimento di un catalizzatore core shell.

Risultati e discussione



Figura 65 Immagini dei campioni dopo la sintesi e le relative cross-section. a) Pt/GO/RUT_NH3_pel dopo la sintesi. b) cross-section Pt/GO/RUT_NH3_pel. c) Pt/GO/ANA42_NH3_pel dopo la sintesi. d) cross-section Pt/GO/ANA42_NH3_pel.

Inoltre, si è studiato l'effetto della forma del catalizzatore sul dato catalitico e quindi del trasferimento di massa sul catalizzatore con il nuovo precursore. Per questo motivo, si sono messi a confronto il catalizzatore in pellet Pt/GO/RUT_NH3_pel con l'analogo in polvere Pt/GO/RUT_NH3.

4.2.5 Caratterizzazione dei catalizzatori

4.2.5.1 Analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR)

Per prima cosa è stata eseguita un'analisi TPR dei campioni Pt/GO/ANA42_NH3_pel e Pt/GO/RUT_NH3_pel e i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti per i campioni preparati col precursore clorurato (Figura 66).

L'analisi TPR del catalizzatore Pt/GO/ANA42_NH3_pel presenta due picchi sovrapposti, a 170°C e 180°C, che rappresentano la decomposizione del complesso, con la rimozione di NH₃ e degli NO_x, e la riduzione del platino a platino metallico. Nello stesso intervallo di temperatura (170-210 °C) vi è anche la decomposizione del complesso e riduzione delle particelle metalliche del catalizzatore supportato su rutilo, anche se il profilo di riduzione è più complesso che per il catalizzatore su anatase. Inoltre, è possibile osservare la riduzione dell'anatase superficiale che viene promossa dallo spillover di Pt/GO supportato ma anche da una parziale presenza di particelle di Pt sulla titania. Tuttavia, nel campione supportato su rutilo non è possibile osservare la riduzione della titania superficiale molto probabilmente perché il rutilo presenta una minore area superficiale e quindi la sua

riduzione superficiale non può essere apprezzata mediante questa analisi per la piccola quantità di rutilo esposta a riduzione.

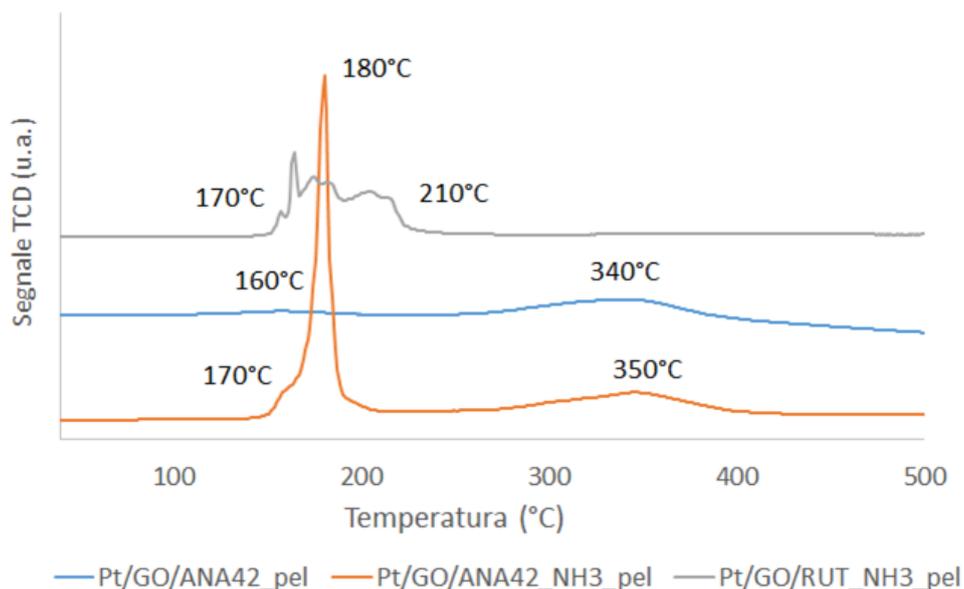


Figura 66 TPR dei campioni Pt/GO/ANA42_NH3_pel, Pt/GO/RUT_NH3_pel e Pt/GO/ANA42_pel.

4.2.5.2 Analisi mediante spettroscopia Raman

Il campione Pt/GO/ANA42_NH3_pel è stato analizzato mediante spettroscopia Raman (Figura 67). Dallo spettro si può vedere come il GO presenti la banda D a 1355 cm^{-1} e la banda G a 1600 cm^{-1} e non si notano delle differenze in posizione. Tuttavia, non si riescono a distinguere le bande a più alti Raman shift anche se si vede la loro presenza. La bassa intensità di queste bande è dovuta al basso ricoprimento del supporto nella zona analizzata dato che si può notare la banda dell'anatase a 145 cm^{-1} che è molto più intensa delle bande del primo ordine del GO.

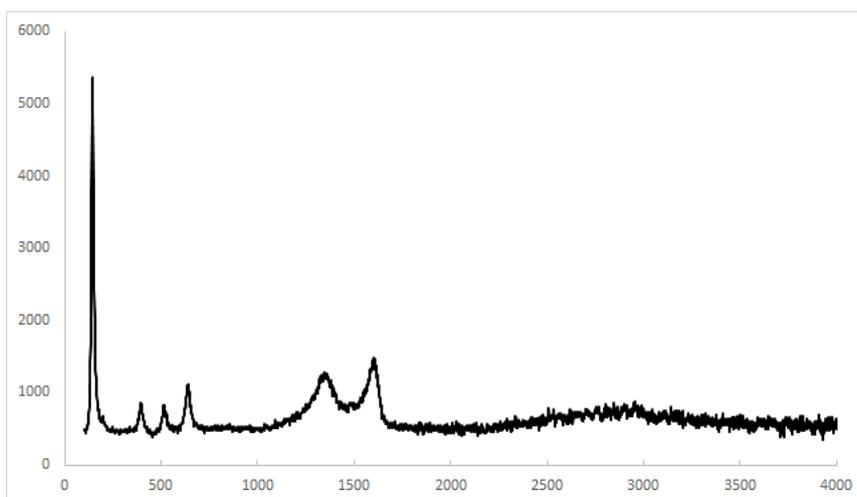


Figura 67 Spettro Raman del campione Pt/GO/ANA42/NH3_pel.

4.2.5.3 Analisi SEM-EDS/Raman

Il ricoprimento dei campioni Pt/GO/RUT/NH₃_pel e Pt/GO/ANA42/NH₃_pel è stato studiato con analisi SEM-EDS/Raman delle cross section (Figura 68). Come per i campioni preparati con il precursore clorurato non si osserva il film di GO ma è stata confermata la sua presenza tramite Raman.

La distribuzione del Pt è stata indagata mediante immagini in backscattering ed analisi EDS. Non è stato possibile individuare delle particelle di Pt nel campione di anatase, mentre le immagini del campione di rutilo mostrano zone più ricche in Pt, questo è dovuto alla maggiore area superficiale dell'anatase che permette una maggiore dispersione. Infatti, le analisi EDS hanno mostrato una distribuzione più omogenea del Pt.

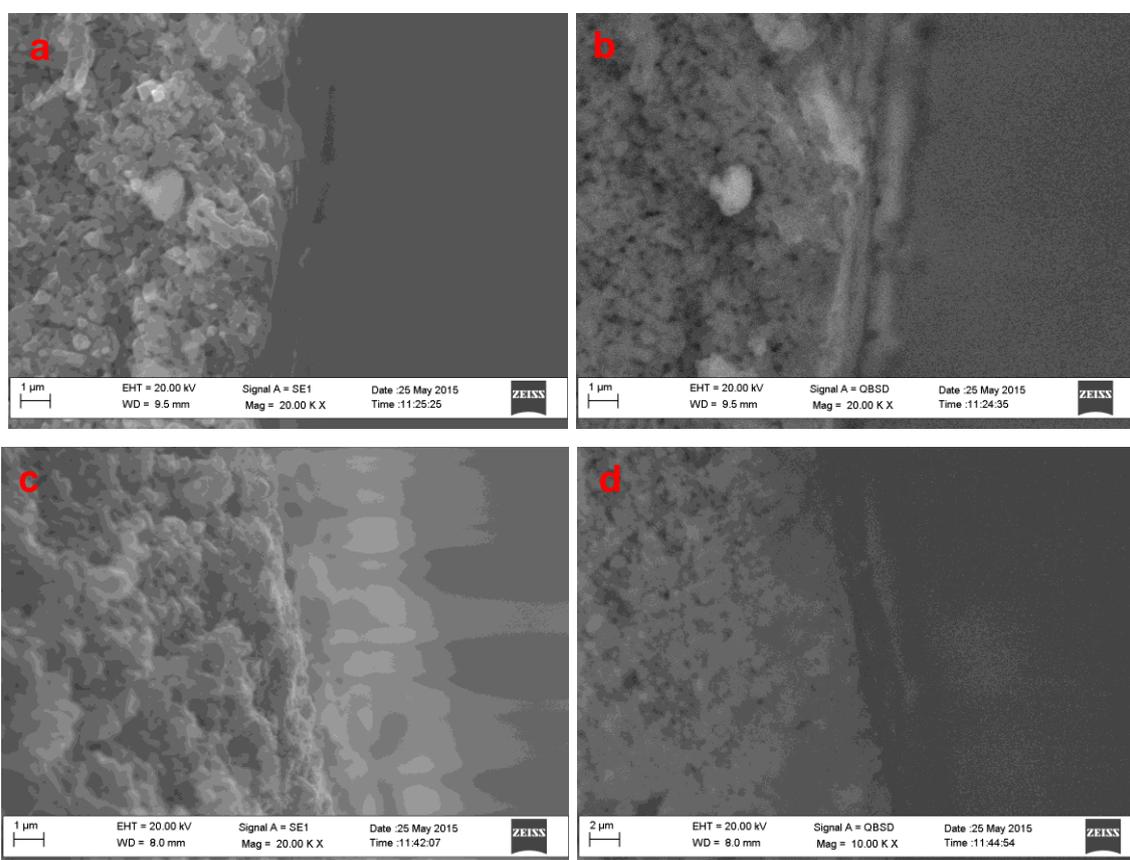


Figura 68 Immagini SEM delle sezioni trasversali dei campioni Pt/GO/RUT_NH₃_pel e Pt/GO/ANA42_NH₃_pel. a) Immagine degli elettroni secondari di Pt/GO/RUT_NH₃_pel. b) Immagine in backscattering di Pt/GO/RUT_NH₃_pel. c) Immagine degli elettroni secondari di Pt/GO/ANA42NH₃_pel. d) Immagine in backscattering di Pt/GO/ANA42_NH₃_pel.

Dopo aver osservato che il campione Pt/GO/ANA42_NH₃_pel mostra una buona dispersione di Pt, lo si è voluto studiare in maniera più approfondita e quindi è stato caratterizzato anche dopo riduzione.

La morfologia e la composizione del catalizzatore Pt/GO/ANA42_NH3_pel ridotto sono state studiate mediante analisi SEM-EDS (Figura 69). Dalle immagini SEM in elettroni secondari (Figura 69a) si può vedere come la morfologia del campione presenta dei grani di titania di diverse dimensioni. Non è possibile distinguere la morfologia del GO depositato. Invece, dalle immagini in backscattering si può distinguere soltanto qualche particella di Pt di grandi dimensioni. Tuttavia nelle regioni dove non si osservano delle particelle di Pt, l'analisi EDS rivela la presenza di Pt, suggerendo l'esistenza di particelle molto piccole che non sono identificabili con la risoluzione del SEM. Dalle analisi EDS si può osservare che la percentuale di Pt sul supporto non è uniforme, infatti varia da un 3% ad un 7% in peso.

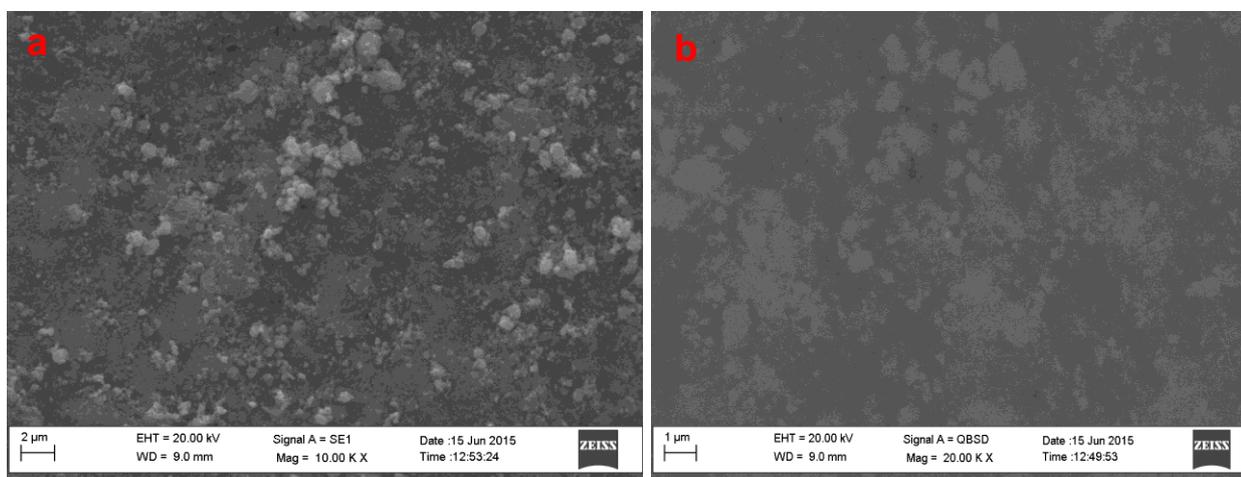


Figura 69 Immagini SEM del campione Pt/GO/ANA42_NH3_pel ridotto. a) Immagine SEM con elettroni secondari, b) Immagine SEM in backscattering.

4.2.5.4 Analisi mediante HRTEM

Per avere di più informazioni sulle dimensioni delle particelle nel campione Pt/GO/ANA42_NH3 è stata eseguita l'analisi HRTEM della polvere. Il campione da analizzare è stato grattato meccanicamente dal pellet e si è ottenuta così la polvere che si è analizzata mediante HRTEM. Le immagini TEM (Figura 70a) mostrano sia la morfologia plate-like della TiO₂ che dei fogli di GO, infatti si possono osservare anche i piani reticolari. La presenza di GO è anche confermata dalle analisi STEM-EDS che hanno rivelato la presenza contemporanea sia di Ti che di C. Il Pt è presente sotto forma di particelle di piccole dimensioni. Tuttavia, non si può distinguere chiaramente se le particelle di Pt siano sul GO o sulla titania o su entrambe le fasi. Comunque, bisogna tenere presente che il campione è stato grattato, per cui, pur avendo cercato di operare in superficie, non si può essere certi degli strati prelevati.

Risultati e discussione

Le analisi HAADF-STEM (Figura 70b) hanno mostrato ancora particelle di Pt di piccole dimensioni. La distribuzione delle loro dimensioni è riportata in Figura 71, le particelle hanno in media dimensione di 2 nm senza mostrare particelle di dimensioni superiori ai 3 nm, dimostrando così una buona dispersione del metallo sul supporto.

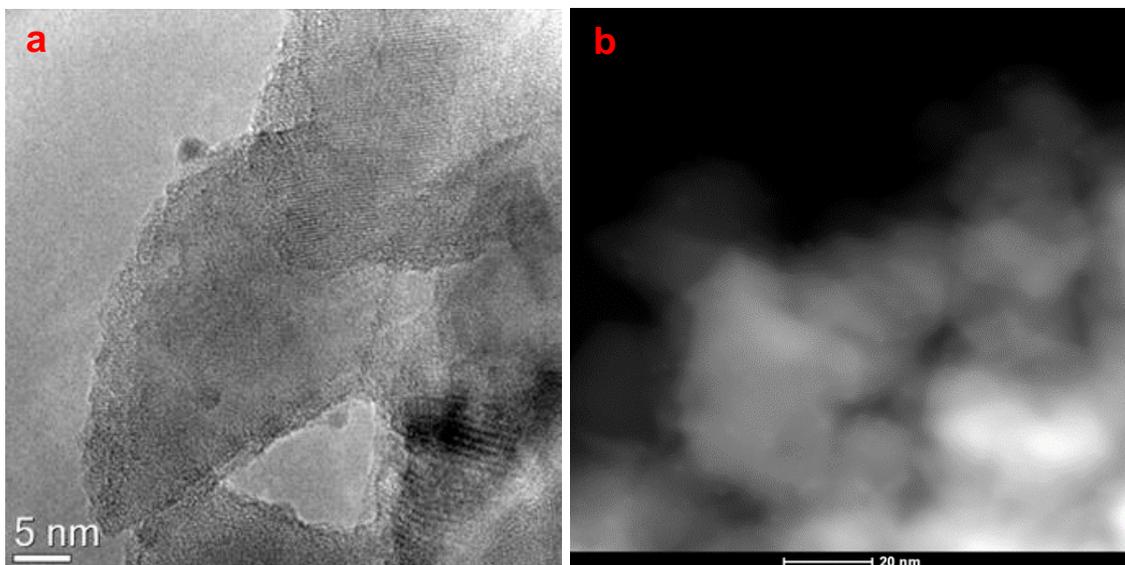


Figura 70 Immagini degli strati superficiali prelevati dal campione Pt/GO/ANA42_NH3_pel. a) HRTEM b) HAADF-STEM.

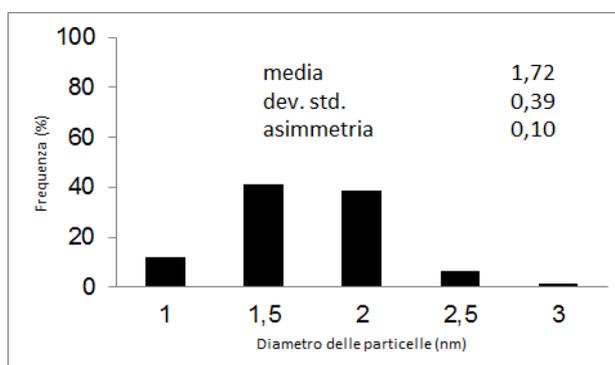


Figura 71 Distribuzione statistica delle dimensioni delle particelle di Pt degli strati superficiali prelevati dal campione Pt/GO/ANA42_NH3_pel.

Confrontando la distribuzione delle particelle di questo campione con quelle del campione Pt/ANA80 si può vedere come non vi siano delle modifiche. Infatti, per entrambi i campioni le particelle sono piccole ed hanno dimensioni pari a 2 nm. Pertanto, si può affermare che la modifica del precursore e del metodo di sintesi ha permesso di mantenere le dimensioni delle particelle. Inoltre, la migliore interazione del precursore con il GO permette di ottenere particelle di Pt più piccole rispetto a quelle dei catalizzatori analoghi preparati con il precursore clorurato.

4.2.6 Prove catalitiche

Le prestazioni catalitiche dei sistemi preparati con il precursore $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ sono state confrontate con i risultati precedentemente riportati relativi ai catalizzatori preparati con H_2PtCl_6 .

Le prove, relative ai catalizzatori supportati su anatase sono riportate in Figura 72. Il catalizzatore Pt/GO/ANA42_NH3_pel si mostra maggiormente attivo rispetto a Pt/GO/ANA42_pel. Infatti, la conversione di HMF risulta maggiore nel catalizzatore Pt/GO/ANA42_NH3_pel (51%) rispetto a quella del sistema Pt/GO/ANA42_pel. Inoltre, anche la selettività in BHMf risulta migliore nel catalizzatore preparato con il precursore ammoniacale infatti presenta un 88% contro il 50% del sistema analogo preparato con H_2PtCl_6 . Di conseguenza, anche la resa in BHMf del catalizzatore Pt/GO/ANA42_NH3_pel (45%) risulta essere maggiore del sistema Pt/GO/ANA42_pel (9%). Pertanto, la sintesi con il precursore ammoniacale porta dei miglioramenti sia in termini di conversione di HMF che in termini di resa e di selettività di BHMf. Questo fenomeno può essere dovuto alla maggiore interazione del GO con il precursore ammoniacale siccome la carica superficiale delle due fasi risulta essere opposta.

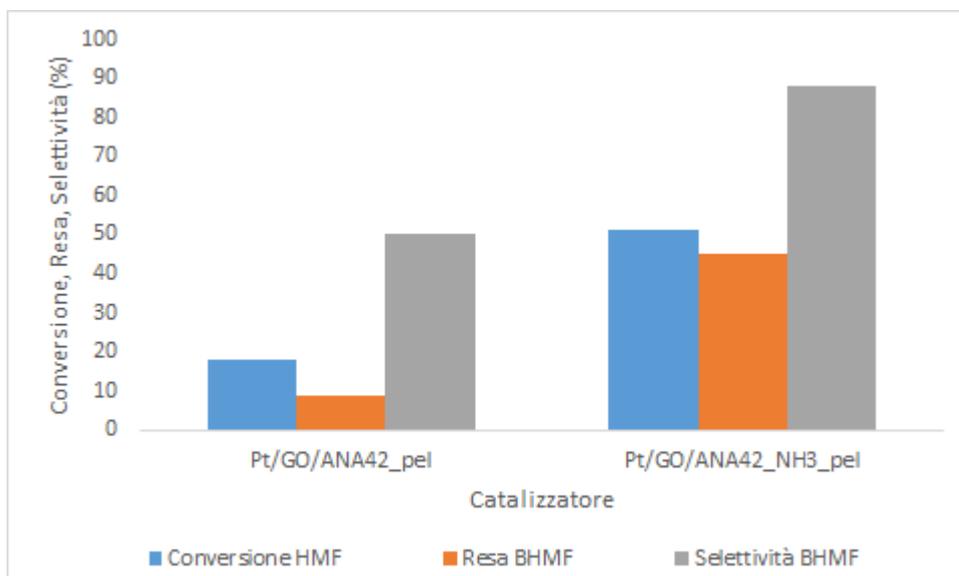


Figura 72 Confronto tra i catalizzatori Pt/GO/ANA42_pel e Pt/GO/ANA42_NH3_pel. Condizioni di reazione: T = 60 °C, p = 20 bar di H_2 , agitazione = 400 rpm, tempo di reazione = 3 h, solvente = H_2O ed un rapporto molare Pt/HMF = 1/100.

Lo stesso andamento (Figura 73) può essere notato nel catalizzatore supportato su rutilo siccome il catalizzatore preparato con il precursore ammoniacale presenta dei miglioramenti sia in termini di conversione di HMF, sia in termini di resa e selettività di BHMf. Infatti la conversione di HMF passa dal 9%, del catalizzatore preparato con il

Risultati e discussione

precursore clorurato, al 29% ottenuto con il sistema sintetizzato con il precursore ammoniacale. Lo stesso andamento può essere notato in termini di selettività di BHMF siccome il catalizzatore preparato con $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ presenta un 89%, contro il 76% dell'altro sistema. Pertanto, anche in termini di resa di BHMF si osserva un aumento notevole perché si osserva un incremento di circa il 20% con il nuovo procedimento sintetico.

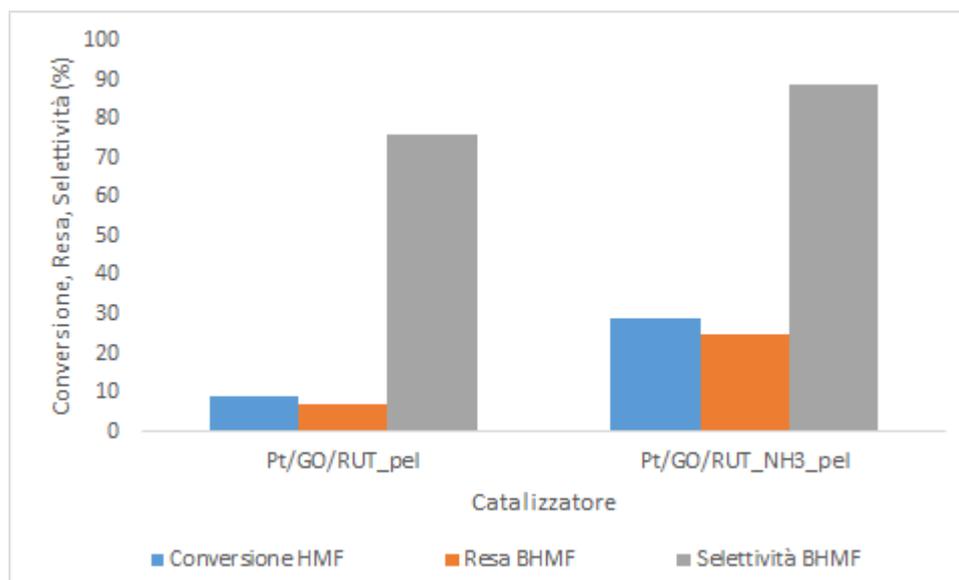


Figura 73 Confronto tra i catalizzatori Pt/GO/RUT_pel e Pt/GO/RUT_NH3_pel. Condizioni di reazione: T = 60 °C, p = 20 bar di H₂, agitazione = 400 rpm, tempo di reazione = 3 h, solvente = H₂O ed un rapporto molare Pt/H₂O di 1/100.

Le soluzioni di fine reazione sono state analizzate mediante ESI-MS, per individuare i co-prodotti ottenuti, ed XRF, per osservare se si verifica la perdita di fase attiva durante la reazione. Le analisi hanno mostrato che i catalizzatori preparati con H₂PtCl₆ mostrano la formazione anche di MFU, HMTHF, BHMTFH (Figura 74a). Invece, i catalizzatori preparati con il precursore $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ hanno mostrato la formazione solamente di due co-prodotti l'MFU ed il HMTHF (Figura 74b). Dai risultati sembra che avvengano principalmente le reazioni dirette che partono dall'HMF e non si nota la presenza di idrogenazioni consecutive di questi composti, questo fenomeno potrebbe essere correlato con la diversa interazione del GO con il precursore di Pt.

Invece, dalla analisi XRF della soluzione di fine reazione non è stata rilevata la presenza del Pt in soluzione e quindi, si può affermare che i catalizzatori durante la reazione non hanno problemi di leaching.

Risultati e discussione

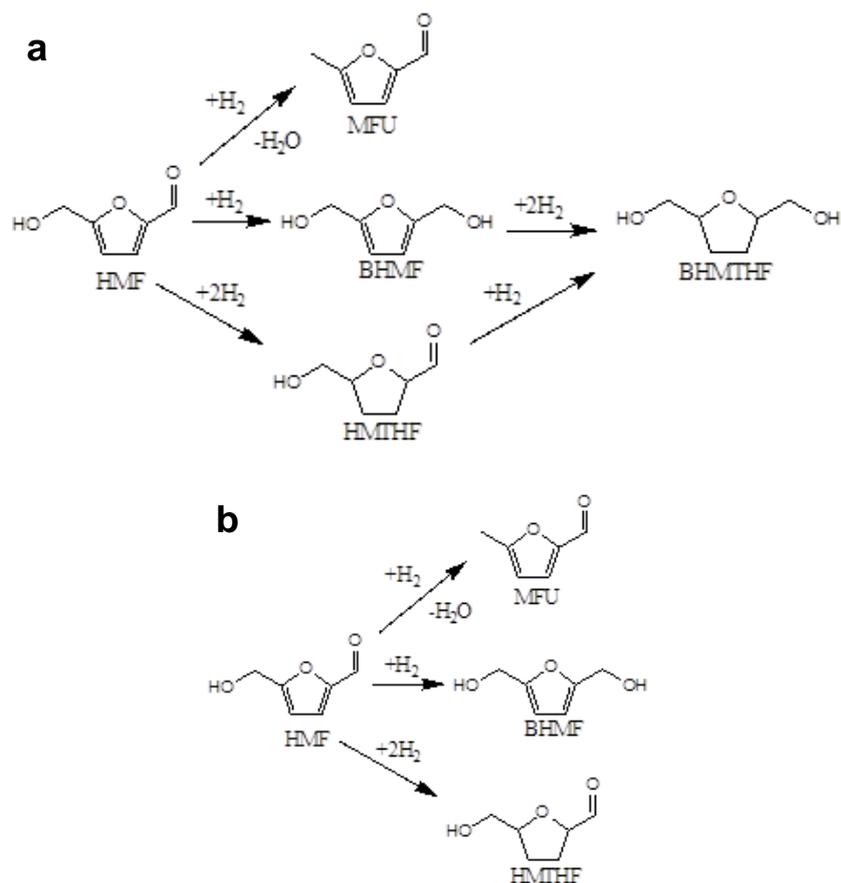


Figura 74 Schema della riduzione dell'HMF catalizzata da: a) Pt/GO/RUT_pel e Pt/GO/ANA42_pel. b) Pt/GO/RUT_NH3_pel e Pt/GO/ANA42_NH3_pel.

La modifica del precursore di Pt ha mostrato dei miglioramenti nei risultati catalitici per entrambi i supporti. Questo fenomeno può essere dovuto ad una migliore adesione tra il Pt ed il GO, per i catalizzatori preparati con il precursore ammoniacale, che presentano una carica superficiale opposta.

È stata infine verificata l'influenza del trasferimento di massa anche nei sistemi contenenti GO, mediante il confronto delle prestazioni catalitiche di Pt/GO/RUT_NH3_pel e dello stesso sistema macinato Pt/GO/RUT_NH3. I risultati catalitici ottenuti sono riportati in Figura 75.

Dalle prove catalitiche si può vedere come il catalizzatore in pellet mostri una conversione di HMF (29%) inferiore al catalizzatore macinato (43%). Tuttavia, il catalizzatore in pellet presenta una selettività in BHMf (89%) molto superiore rispetto a quella del sistema macinato (60%). Di conseguenza, la resa di BHMf è uguale per entrambi i catalizzatori, 25% per il pellet e 26% per il catalizzatore macinato.

Risultati e discussione

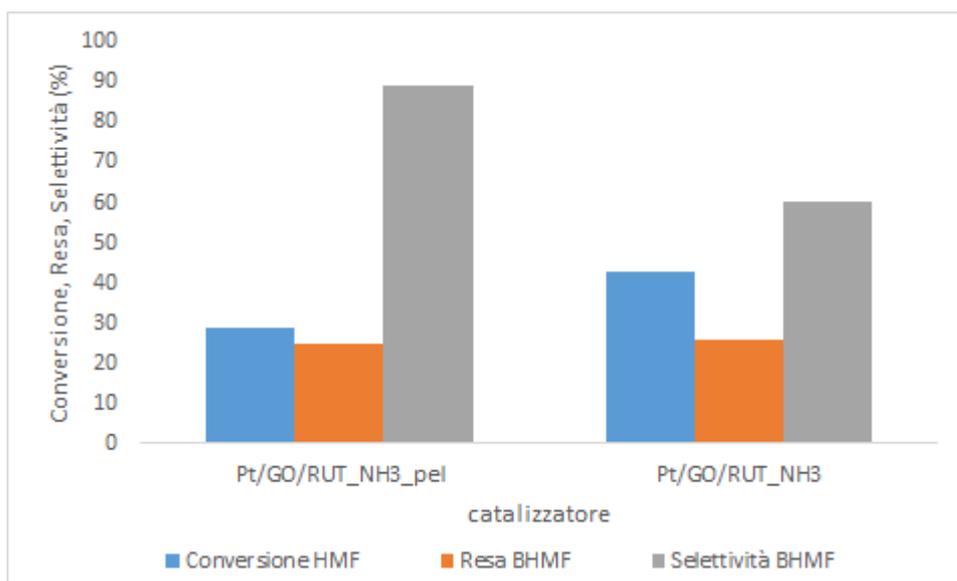


Figura 75 Confronto tra i catalizzatori Pt/GO/RUT_NH3_pel e Pt/GO/RUT_NH3. Condizioni di reazione: T = 60 °C, p = 20 bar di H₂, agitazione = 400 rpm, tempo di reazione = 3 h, solvente = H₂O ed un rapporto molare Pt/H₂O di 1/100.

Inoltre, le soluzioni di fine reazione sono state analizzate mediante ESI-MS ed hanno mostrato che il catalizzatore macinato presenta la formazione degli stessi coprodotti (MFU, HMTHF) presentati dal campione analogo Pt/GO/RUT_NH3_pel ed anche del composto BHMTf, come per gli altri catalizzatori preparati con il precursore H₂PtCl₆. La formazione di questo co-prodotto può essere dovuta alla maggiore attività del catalizzatore in polvere che mostra un 14% in più di conversione rispetto al catalizzatore in pellet. Pertanto, il catalizzatore in pellets presenta dei risultati migliori rispetto al sistema analogo macinato perché, a parità di resa in BHMf, questo sistema mostra una selettività molto maggiore, portando alla formazione di una minor quantità di coprodotti.

4.2.7 Caratterizzazione dei catalizzatori scaricati

Misure di area superficiale

Le misure di area superficiale e del volume dei pori sono state eseguite sul catalizzatore scaricato Pt/GO/ANA42_NH3_pel e sono state confrontate con Pt/GO/ANA42_pel. Entrambi i sistemi hanno mostrato area superficiale pari a 36 m² g⁻¹, quindi non si osservano modifiche di area superficiale sia durante la preparazione del catalizzatore che durante la reazione. Allo stesso modo anche il volume dei pori rimane immutato dato che è pari a 0.115 cm³ g⁻¹ per entrambi i sistemi. Questo può essere indice del fatto che il metallo è ben disperso sul supporto.

Analisi mediante spettroscopia Raman

Al termine della reazione i catalizzatori scaricati Pt/GO/RUT_NH3_pel e Pt/GO/ANA42_NH3_pel sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman (Figura 76). Dagli spettri si può vedere di come la banda D sia posizionata a 1350 cm^{-1} e la banda G a 1600 cm^{-1} . Nella regione ad alti valori di raman shift si può vedere la banda 2D posizionata a 2700 cm^{-1} . Le bande sensibili ai difetti del secondo ordine D+G e 2D' sono posizionate a 2920 e 3170 cm^{-1} . Le bande al di sotto dei 1000 cm^{-1} sono le bande caratteristiche di entrambe le fasi cristalline della titania.²⁵

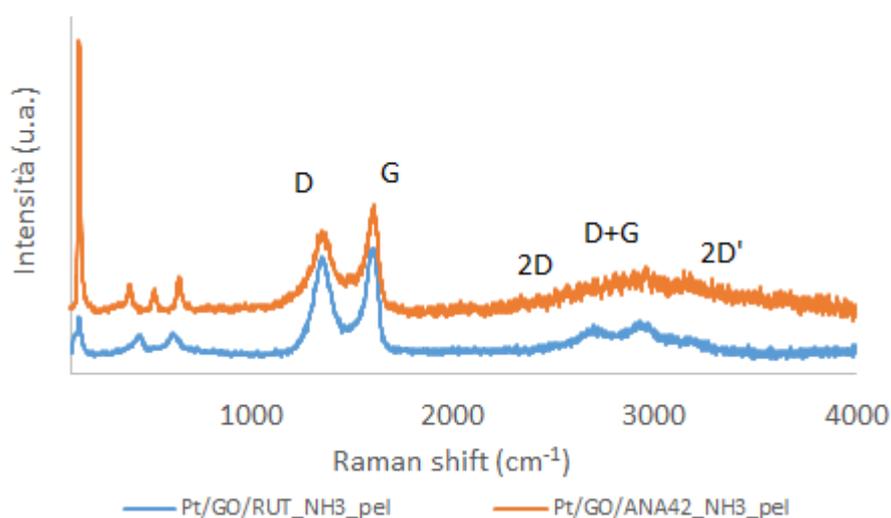


Figura 76 Spettro Raman dei campioni Pt/GO/RUT_NH3_pel e Pt/GO/ANA42_NH3_pel.

Analisi SEM-EDS

Le analisi SEM-EDS sono state eseguite sui catalizzatori scaricati Pt/GO/RUT_NH3_pel e su Pt/GO/ANA42_NH3_pel.

Dalle immagini SEM in backscattering del campione Pt/GO/RUT_NH3_pel (Figura 77) si è osservata la presenza di particelle di Pt di grandi dimensioni probabilmente costituite da aggregati di piccole particelle però non si osservano aggregati di Pt a nessun ingrandimento. Nelle immagini in backscattering si vede che la distribuzione del Pt sulla titania non è perfettamente omogenea. Anche le analisi EDS confermano che il Pt non è distribuito uniformemente sul supporto, siccome si osserva una percentuale di Pt variabile a seconda delle zone analizzate.

Risultati e discussione

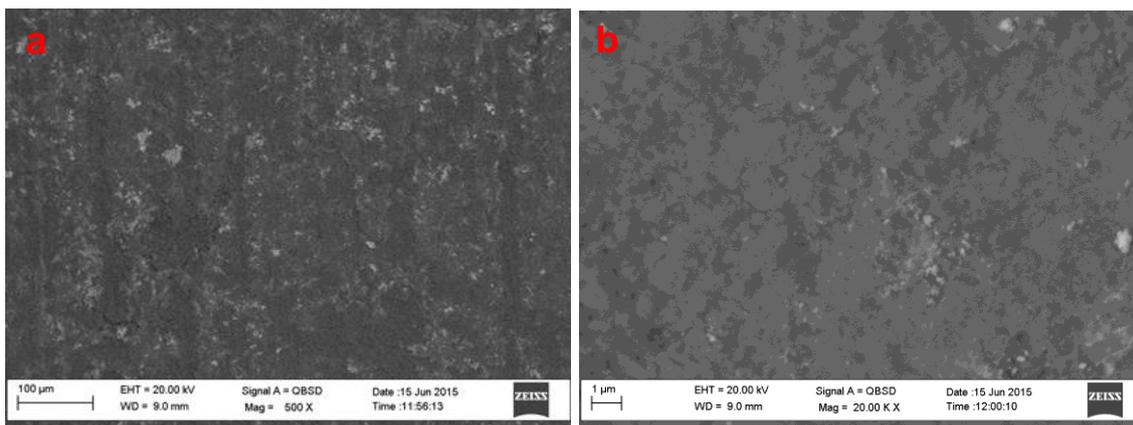


Figura 77 Immagini SEM in backscattering del campione Pt/GO/RUT_NH3_pel.

Le immagini SEM in backscattering relative al sistema Pt/GO/ANA42_NH3_pel (Figura 78) non mostrano la presenza di particelle di grandi dimensioni sulla superficie del catalizzatore come per il campione ridotto. Questo è rappresentativo della alta dispersione del metallo sul supporto e quindi delle piccole dimensioni delle particelle. Pertanto, la dimensione delle particelle per questo campione è stata studiata mediante analisi TEM. Tuttavia, dalle analisi EDS si è osservato che il Pt è presente in quantità variabile dall'1% al 6% in peso quindi si può dire che la sua dispersione non è ottimale anche se è migliore rispetto agli altri campioni.

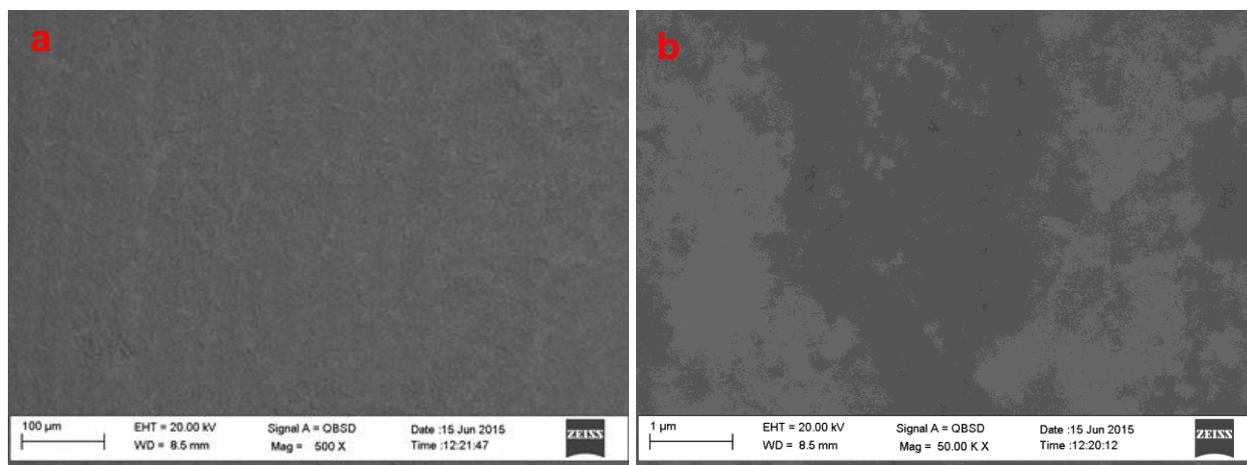


Figura 78 Immagini SEM del campione Pt/GO/ANA42_NH3_pel a) Immagine SEM degli elettroni secondari. B) Immagine SEM in backscattering.

Analisi mediante HRTEM

Per stimare le dimensioni delle particelle metalliche e quindi osservare se il Pt ha sinterizzato, si è ricorso ad analisi TEM e HAADF-STEM del catalizzatore Pt/GO/ANA42_NH3_pel (Figura 79). Il catalizzatore non ha mostrato dei fenomeni di sinterizzazione delle particelle durante la reazione, infatti il diametro medio delle particelle è di 2 nm (Figura 80), uguale a quelle delle campione fresco.

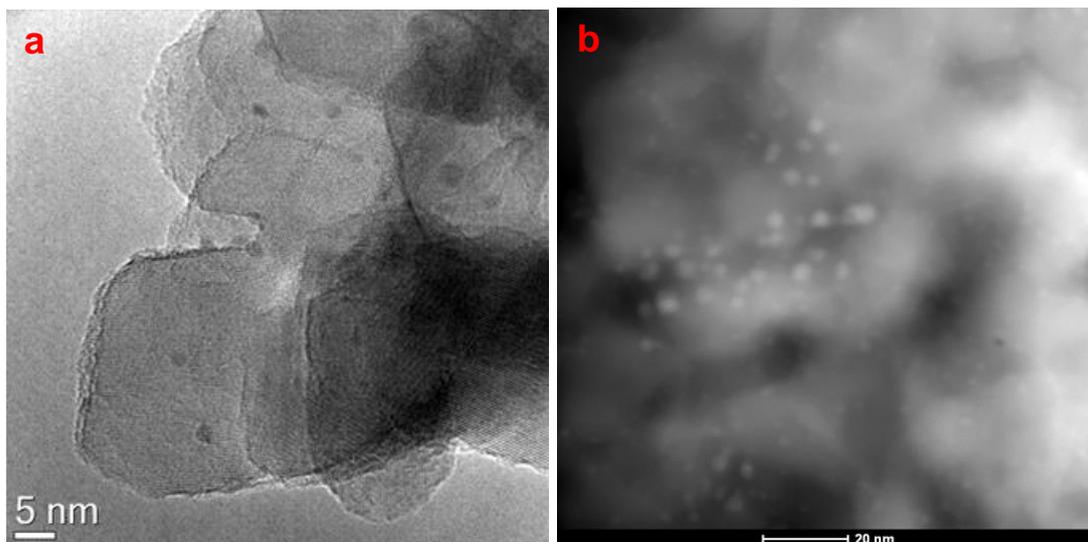


Figura 79 Immagini del campione scaricato Pt/GO/ANA42_NH3_pel a) HRTEM. B) Immagine HAADF-STEM.

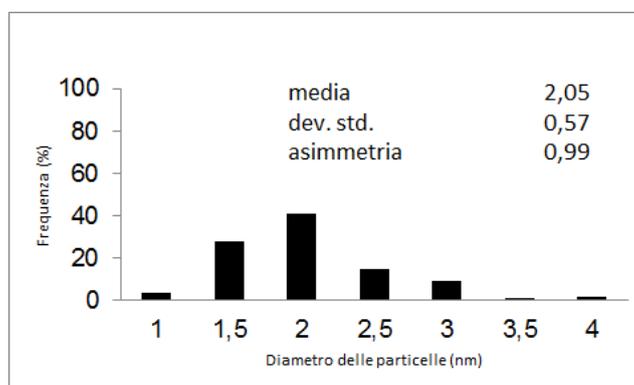


Figura 80 Distribuzione statistica delle dimensioni delle particelle di Pt del campione scaricato Pt/GO/ANA42_NH3_pel preparato con il campione ammoniacale.

Il miglioramento dell'attività catalitica ottenuta con questo catalizzatore può essere spiegata, oltre che per la migliore interazione tra il Pt e l'ossido di grafene (su cui si trova forse una parte del metallo), favorita in fase di sintesi a causa della opposta carica superficiale del sale metallico e del GO, anche dal fatto che le particelle metalliche non sinterizzano durante la reazione, mantenendo una buona reattività durante tutto il tempo della prova catalitica.

Diffrazione ai Raggi X (XRD)

Il diffrattogramma relativo al catalizzatore scaricato Pt/GO/RUT_NH3 (Figura 81) mostra i riflessi tipici del rutilo. Nel diffrattogramma è possibile identificare il riflesso più intenso del Pt metallico che è a $39^\circ 2\theta$, caratteristico del piano cristallino (111). La presenza di questo riflesso indica probabilmente la formazione di aggregati, come già osservato dalle analisi SEM effettuate su questo campione.

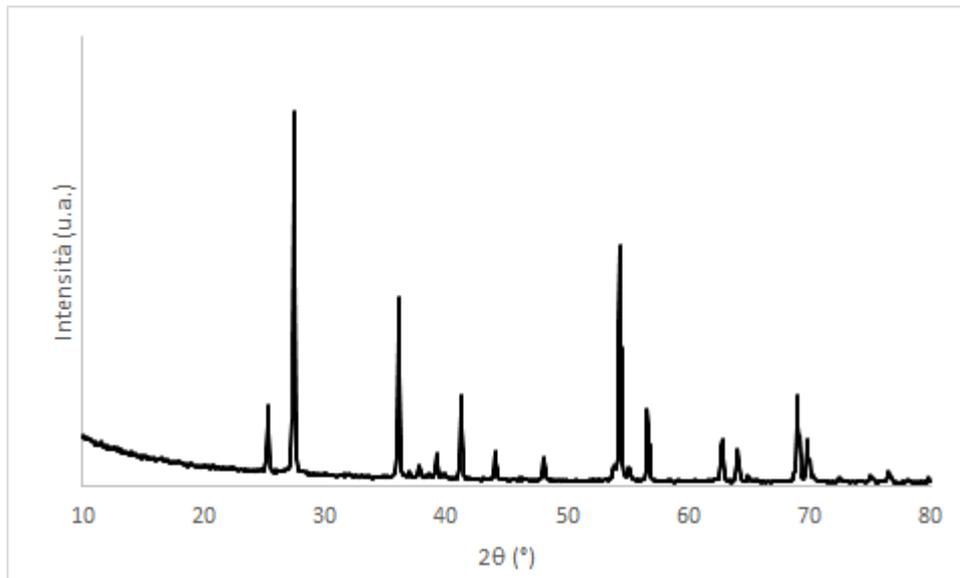


Figura 81 Diffrattogramma del catalizzatore Pt/GO/RUT_NH3.

Bibliografia

- ¹ R. Nie, J. Wang, L. Wang, Y. Qin, P. Chen, Z. Hou, *Carbon*, **2012**, 50, 586–596.
- ² M. Mirza-Aghayan, M.M. Tavana, R. Boukherrou, *Catalysis Communications*, **2015**, 69, 97–103.
- ³ A.M. Ruppert, J. Grams, M. Jedrzejczyk, J. Matras-Michalska, N. Keller, K. Ostojka, P. Sautet, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 1538–1547.
- ⁴ J.Y. Carriat, M. Che, M. Kermarec, *Catalysis Letters*, **1994**, 25, 127-140.
- ⁵ A. Djeddi, I. Fechete, F. Garin, *Top Catal.*, **2012**, 55, 700–709
- ⁶ K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, S.-J. Kim, *Carbon*, **2013**, 53, 38-49.
- ⁷ J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Carbon*, **1999**, 37, 1379-1389.
- ⁸ M. Acik, K. Cho, G. Lee, C. Mattevi, Y. Chabal, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 19761–19781.
- ⁹ A.C. Ferrari, D.M. Basko, *Nature Nanotechnology*, 2013, 8, 235-246.
- ¹⁰ A.C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B*, 2000, 61, 14095-14107.
- ¹¹ D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 6027-6053.
- ¹² J.M. Ting, *Surface & Coatings Technology*, **2013**, 231, 487-491.
- ¹³ S. Claramunt, A. Varea, D. Lopez-Diaz, M. M. Velazquez, A. Cornet, A. Cirera, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 10123-10129.
- ¹⁴ S. Kikandi, J. Brito, O.A. Sadik, *Journal of The Electrochemical Society*, **2007**, 154, 7, D346-D353.
- ¹⁵ M. Shen, L. Lv, J. Wang, J. Zhu, Y. Huang, J. Wang, *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 255, 40–48.
- ¹⁶ T. Mazza, E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, D. Cattaneo, A. Li Bassi, C. E. Bottani, C. Ducati; *Physical Review B*, **2007**, 75, 045416-1-045416-1
- ¹⁷ L.R. Baker, G. Kennedy, M. Van Spronsen, A. Hervier, X. Cai, S. Chen, L.-W. Wang, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14208–14216
- ¹⁸ P. Serp, J.L. Figueiredo; *Carbon materials for catalysis*, **2009**, 131-156.
- ¹⁹ D.S. Su, S. Perathoner, G. Centi; *Chem. Rev.*, **2013**, 113; 5782-5816.
- ²⁰ Z.Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, *Carbon*, **2007**, 45, 1686-1695
- ²¹ M.A. Short, P.L. Walker Jr, *Carbon*, **1963**, 1, 3-9.

²² W.C. Connor Jr, J.L. Falconer, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 759-708.

²³ Y. Wu, P. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 43-45.

²⁴ P. Serp, J. L. Figueiredo; "Carbon materials for catalysis", **2009**.

²⁵ S. Claramunt, A. Varea, D. Lopez-Diaz, M. M. Velazquez, A. Cornet, A. Cirera, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 10123-10129.

5 Conclusioni

La ricerca condotta durante questo lavoro di tesi è stata incentrata sulla preparazione e caratterizzazione di catalizzatori strutturati core-shell a base di platino e ossido di grafene (GO) supportati su ossidi ceramici (Al_2O_3 , TiO_2) per la produzione in fase liquida di 2,5-bisidrossimetilfurfurale (BHMF) a partire da 5-idrossimetilfurfurale (HMF).

Le prove preliminari condotte su sistemi in polvere Pt supportato su Al_2O_3 e TiO_2 hanno permesso di identificare le condizioni operative ottimali (temperatura e pressione) ed il miglior supporto da utilizzare. Entrambi i catalizzatori hanno mostrato una temperatura ottimale di lavoro di 60°C , alla quale si produce una minore quantità di prodotti di riduzione secondaria. Invece, per quanto riguarda la pressione d'idrogeno, l'effetto dipende dal supporto. L'aumento di pressione conduce ad un aumento della resa in BHMF per il catalizzatore a base di allumina. Invece, usando come supporto titania, la resa raggiunge un massimo a 20 bar. Queste differenze nell'attività catalitica dei due sistemi sono dovute alla diversa dimensione delle particelle, all'effetto del supporto ed all'interazione tra il metallo e l'ossido. Sull'allumina le particelle di Pt sono stabili, mentre nel catalizzatore supportato su titania le particelle aumentano di dimensione a pressioni superiori a 20 bar.

Quindi, dal momento che le migliori prestazioni in condizioni di reazione più blande (60°C e 20 bar di H_2) sono state ottenute con il catalizzatore supportato su titania, è stato scelto questo tipo di supporto per la preparazione dei catalizzatori in pellet.

Confrontando i dati catalitici ottenuti con lo stesso tipo di catalizzatore in forma di pellets o di polvere, è stato inoltre verificato che non è presente alcun effetto di trasferimento di massa.

La caratterizzazione preliminare del GO di partenza, effettuata tramite XRD, ATR e spettroscopia Raman, ha indicato che il materiale ha un elevato grado di ossidazione dovuto alla presenza di gruppi epossidici, eteri ed alcolici sulla superficie e di gruppi carbonilici e carbossilici sui bordi. In seguito ai trattamenti di riduzione, necessari per la preparazione del catalizzatore che deve essere costituito da Pt metallico, si è osservato che la quantità di difetti e gruppi

Conclusioni

funzionali nella struttura del GO diminuisce e di conseguenza si riduce anche la distanza interplanare presente tra gli strati che compongono il materiale.

Nella preparazione dei catalizzatori core-shell in pellet Pt/GO supportati su titania, la natura del supporto (rutilo ed anatase) e l'utilizzo di un diverso sale di platino (H_2PtCl_6 e $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$) determinano la distribuzione del Pt e le prestazioni catalitiche. La natura del supporto influenza il grado di ricoprimento; la presenza di anatase, caratterizzata da una maggiore area superficiale, favorisce un ricoprimento più omogeneo ed una dispersione maggiore del Pt permettendo così l'ottenimento di particelle di minori dimensioni rispetto a quelle supportate su rutilo. Questo provoca un miglioramento delle prestazioni catalitiche, in termini di resa di BHMF, specialmente nel caso in cui venga usato $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ come precursore metallico. Infatti, un altro aspetto molto importante è l'interazione tra il metallo ed il GO, che viene favorita dall'utilizzo del suddetto sale ammoniacale di Pt. Questo si verifica poiché la carica superficiale di questo precursore risulta essere opposta rispetto a quella del GO, favorendo così una migliore interazione tra l'ossido di grafene ed il platino. L'utilizzo del precursore ammoniacale ha permesso di ottenere valori di conversione di HMF, resa e selettività in BHMF molto superiori rispetto ai catalizzatori preparati con il precursore clorurato.

Infine, confrontando i risultati relativi al catalizzatore Pt/GO supportato su anatase e preparato con il precursore ammoniacale con quelli ottenuti con i catalizzatori supportati su grafene e carboni attivi, si può osservare che tutti i sistemi mostrano valori di resa in BHMF simili. Il catalizzatore Pt/GO raggiunge valori di selettività maggiori di circa un 20% ed in aggiunta, questo sistema non presenta il problema dell'adsorbimento del substrato. Pertanto, la sintesi del catalizzatore a base di GO ha portato ad un miglioramento delle prestazioni catalitiche dei sistemi carboniosi.

In futuro, saranno necessari ulteriori studi per migliorare la conoscenza di questi sistemi innovativi e la relazione tra le loro proprietà e la loro attività catalitica. Al fine di migliorare le loro prestazioni catalitiche, occorrerà aumentare l'interazione tra il metallo ed il GO, favorendo così una maggiore dispersione.