

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Preparazione di elettrocatalizzatori 3D a base di
Ag per la riduzione del 5-idrossimetilfurfurale**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Angelo Mondello

RELATORE

Dott.ssa. Patricia Benito Martin

CORRELATORI

Dott. Phuoc Hoang Ho

Dott.ssa Alice Lolli

Prof.ssa Stefania Albonetti

Sessione III

Anno Accademico 2016-2017

Parole chiave

argento

schiume di Cu

elettrocatalisi

5-idrossimetilfurfurale

2,5-bisidrossimetilfurano

elettroriduzione

Sommario

Scopo della tesi	1
1 Introduzione	3
1.1 Le fonti rinnovabili e la biomassa	3
1.2 Composizione e struttura della biomassa lignocellulosica	6
1.3 Conversione della biomassa lignocellulosica	9
1.3.1 Trattamenti fisici	9
1.3.2 Trattamenti fisico-chimici	10
1.3.3 Trattamenti chimici	10
1.3.4 Trattamenti biologici	11
1.4 I furani	12
1.5 Il 5-idrossimetilfurfurale	13
1.5.1 Sintesi	13
1.5.2 Applicazioni dell'HMF	15
1.5.3 Riduzione di HMF	17
1.6 L'elettrocatalisi	20
1.7 Elettrocatalizzatori	24
1.7.1 Schiume metalliche e il loro impiego in elettrocatalisi	24
1.7.2 Deposizione di Ag su Cu	25
2 Parte sperimentale	27
2.1 Materiali e reagenti utilizzati	27
2.2 Preparazione degli elettrocatalizzatori	27
2.3 Prove elettrocatalitiche	28
2.4 Analisi dei prodotti di reazione	30
2.5 Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori	32
2.5.1 Analisi SEM-EDS (Microscopio elettronico a scansione–Spettroscopia a Raggi X a dispersione di energia)	32
2.5.2 Diffrazione ai raggi X	33
3 Risultati e discussioni	35
3.1 Ottimizzazione del processo di preparazione degli elettrocatalizzatori	35
3.1.1 Schiume di Cu e Ag	36
3.1.2 Schiume Ag/Cu: 5 mM 5 min	40

3.1.3 Schiume Ag/Cu: 5 mM 5 min + 5 min.....	42
3.1.4 Schiume Ag/Cu: 5 mM 5 min + 5 s -0.1 V	42
3.1.5 Schiume Ag/Cu: 10 mM 5 min	43
3.2 Ottimizzazione della fase di preparazione del catalizzatore	45
3.3 Studio dei parametri di reazione	48
3.3.1 Velocità di agitazione della soluzione elettrolitica	49
3.3.2 Concentrazione di HMF nella soluzione elettrolitica.....	50
3.3.3 Effetto del tempo di reazione	53
3.3.4 Potenziale applicato.....	55
3.4 Prove di stabilità.....	57
3.5 Effetto dell'area geometrica del catalizzatore	60
4 Conclusioni	64

Scopo della tesi

Una schiuma a pori aperti ha una struttura altamente macroporosa, che fornisce una superficie più ampia, più siti attivi e una maggiore penetrazione dell'elettrolita e diffusione di gas rispetto ad altri supporti 2D e 3D. La sua struttura 3D, generalmente metallica, conduttiva e continua consente un'eccellente resistenza meccanica e percorsi 3D veloci per il trasferimento di elettroni. Questo materiale può essere utilizzato come substrato 3D o collettore di corrente, per accrescere o supportare sostanze catalitiche attive e anche direttamente utilizzati come catalizzatori. Uno dei settori in cui possono essere impiegati è quello della conversione elettrocatalitica di molecole piattaforma come 5-idrossimetilfurfurale (HMF), derivato dalla trasformazione della biomassa, in molecole di interesse industriale.

Nel presente lavoro di tesi è stata indagata la reazione di riduzione elettrochimica selettiva del gruppo aldeidico dell'HMF per ottenere 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF), utilizzato per la produzione di polimeri e schiume poliuretaniche usando elettrocatalizzatori basati su schiume metalliche di Cu a poro aperto. Questa è un'alternativa promettente alla convenzionale idrogenazione poiché è eseguita a temperatura ambiente e usando H^+ o H_2O come fonti di idrogeno, evitando così l'utilizzo di H_2 . In questo lavoro proponiamo l'uso di Ag supportato su schiume di Cu per sostituire i convenzionali elettrodi 2D, che combinano le alte prestazioni di nanoparticelle di Ag con l'alta area geometrica, trasferimento di massa e di elettroni della schiuma di Cu ottenendo un elettrodo 3D altamente attivo per la riduzione di HMF in BHMF.

Lo scopo della tesi è duplice: i) preparazione degli elettrodi di Ag supportato su schiume di Cu per spostamento galvanico; ii) ottimizzazione dei parametri di reazione.

Nella prima parte del lavoro, le condizioni di sintesi sono state ottimizzate sulla base di tre importanti parametri, ovvero la concentrazione di $AgNO_3$, tempo di sintesi e agitazione durante lo spostamento galvanico, nonché una combinazione con elettrodeposizione o spostamenti multipli. I campioni ottenuti sono stati quindi caratterizzati tramite SEM per correlare le proprietà del ricoprimento con l'attività catalitica.

Nella seconda parte, le reazioni elettrochimiche che hanno luogo sono state investigate (riduzione di HMF o acqua). Lo studio è continuato valutando l'influenza dei parametri di reazione (velocità di agitazione della soluzione elettrolitica, concentrazione di HMF, carica

scambiata e il potenziale al quale sono condotte le prove) sull'attività degli elettrocatalizzatori (conversione di HMF, selettività in BHMF ed efficienza faradica. Infine, è stato studiato l'effetto dell'area geometrica dell'elettrocatalizzatore sull'attività catalitica confrontando due campioni preparati con la stessa metodica ma aventi area geometrica uno il doppio dell'altro.

1 Introduzione

1.1 Le fonti rinnovabili e la biomassa

Con l'aumento della popolazione globale, l'aumento delle richieste di energia e il conseguente progressivo esaurimento delle fonti fossili presenti sul pianeta unito all'imminente cambiamento climatico, sono state sollevate importanti preoccupazioni sulla sicurezza del nostro futuro energetico.¹ Risulta quindi estremamente necessario lo sviluppo di percorsi sostenibili e privi dell'utilizzo di fonti fossili per produrre carburanti e sostanze chimiche. Ciò potrebbe svolgere un ruolo importante nella riduzione delle emissioni di CO₂ nell'atmosfera fornendo allo stesso tempo le materie prime necessarie per produrre i prodotti che usiamo quotidianamente.¹ Esiste quindi un serio impulso a diversificare le nostre fonti energetiche, riducendo la nostra dipendenza dai combustibili fossili (carbone, petrolio e gas naturale) passando alle fonti rinnovabili.

Sono considerate rinnovabili quelle fonti che per loro caratteristiche intrinseche si rigenerano almeno alla stessa velocità con cui vengono consumate o non sono esauribili nella scala dei tempi umani e, per estensione, il cui utilizzo non pregiudica le risorse naturali per le generazioni future.² Sono quindi forme alternative alle tradizionali fonti fossili e molte di esse hanno la particolarità di essere anche fonti pulite ovvero di non immettere in atmosfera sostanze nocive quali ad esempio la CO₂ che è un cosiddetto gas serra. Al contrario, quelle non rinnovabili, sia per avere lunghi periodi di formazione, di molto superiori a quelli di consumo attuale come petrolio, carbone, gas naturale, sia per essere presenti in riserve esauribili sulla scala dei tempi umana sono limitate nel futuro.²

Tra le fonti energetiche rinnovabili troviamo l'energia solare, l'eolica, l'idroelettrica, geotermica. Le tecnologie solari sfruttano direttamente la grande potenza del sole e utilizzano quell'energia per produrre calore, luce e potenza. Attraverso la tecnologia fotovoltaica è possibile convertire la luce solare direttamente in elettricità. Esistono anche i sistemi solari termici che convertono il calore del sole in elettricità. Per quando riguarda l'energia eolica si sfrutta la tecnologia delle turbine eoliche in cui il vento fa girare le pale della turbina attorno a un mozzo centrale, il quale è collegato a un albero, che alimenta un generatore per produrre elettricità. L'energia idroelettrica è fonte più matura e più grande di energia rinnovabile. Nelle centrali idroelettriche viene convertita l'energia potenziale

dell'acqua in elettricità. La forma più comune di energia idroelettrica utilizza una diga su un fiume per mantenere un grande serbatoio d'acqua che viene rilasciata e passando attraverso delle turbine genera energia elettrica. L'energia geotermica deriva dal flusso di calore che passa dal nucleo alla superficie della terra formando serbatoi sotterranei di acqua calda e vapore alla quale si accede attraverso dei pozzi perforati per un miglio o più nella terra. Il vapore o l'acqua calda vengono convogliati dal pozzo per azionare una turbina a vapore, che alimenta un generatore elettrico. L'aspetto importante delle di queste fonti energetiche è la possibilità di produrre in modo pulito energia elettrica che rappresenta sempre più la forma di energia più utilizzata. Un'altra fonte rinnovabile risulta senza dubbio la biomassa che attraverso la bioraffineria subisce dei processi di trasformazione in cui essa viene convertita in una vasta gamma di prodotti quali combustibili e composti chimici.

I principali svantaggi che rendono le biomasse meno competitive dei combustibili fossili sono i processi chimici di trasformazione che, non essendo ancora ottimizzati per quanto riguarda le energie alternative, vanno ad incidere in maniera significativa sul costo finale dei prodotti aggiungendosi a ciò il necessario pretrattamento delle biomasse stesse³ con un ulteriore aumento dei costi di processo.

Si definisce biomassa qualsiasi sostanza di matrice organica, vegetale o animale, che non ha subito alcun processo di fossilizzazione. In questa definizione rientrano (come è possibile vedere in Figura 1.1):

- i prodotti delle coltivazioni agricole e della forestazione;
- residui delle lavorazioni agricole e gli scarti dell'industria agro-alimentare;
- le alghe;
- i reflui zootecnici;
- la frazione organica dei rifiuti solidi urbani.



Figura 1.1. Vari tipi di biomasse: a) prodotti delle coltivazioni agricole e della forestazione; b) residui delle lavorazioni agricole e gli scarti dell'industria agro-alimentare; c) alghe; d) reflui zootecnici; e) frazione organica dei rifiuti solidi urbani.

La possibilità di utilizzare materiale di scarto per la produzione di prodotti chimici e combustibili potrebbe essere utile anche per risolvere parzialmente anche il problema dello smaltimento dei rifiuti.

Tra tutti questi tipi di biomassa elencati, quella di origine vegetale risulta senza dubbio la fonte di biomassa più diffusa sul nostro pianeta. Ciò potrebbe aiutare ad evitare problemi politici tra i paesi, poiché ogni paese ha una propria fonte entro i propri confini. Essa si può considerare energia solare legata chimicamente ed è il frutto della fotosintesi clorofilliana. Le piante utilizzano luce solare, CO_2 e H_2O per effettuare la fotosintesi secondo la seguente formula:



Si ottengono così come prodotto di questa reazione sostanze organiche più complesse, come la cellulosa, gli zuccheri e gli oli. Essa si può considerare una fonte di energia pulita in quanto il suo utilizzo non comporta, in misura considerevole, l'emissione di CO_2 , dato che la quantità liberata con la combustione o con gli altri processi che ne decompongono la struttura (sia che avvengano naturalmente, sia per effetto della conversione energetica) è equivalente a quella assorbita per la crescita della biomassa stessa ed in tempi non troppo dissimili. A seconda dell'origine della biomassa vegetale si possono distinguere tre differenti generazioni:

- biomasse derivanti dall'alimentazione;
- biomasse provenienti dagli scarti di attività (es. potature, estrazione di materiale legnoso in eccesso per riduzione del rischio di autoincendi, altre tecniche di esbosco per protezione antincendio, etc.)⁴
- biomasse derivanti da modifiche genetiche di coltivazione energetiche o alimentare per facilitarne l'uso in chimica.⁵

L'utilizzo di materiale di scarto risulta essere la migliore fonte di biomassa in quanto facilmente reperibile ma soprattutto in quanto dal punto di vista etico eviterebbe la competizione alimentare.

1.2 Composizione e struttura della biomassa lignocellulosica

I materiali lignocellulosici possiedono una struttura complessa (Figura 1.2), essi sono costituiti da tre componenti principali:

- cellulosa (38-50%), rappresenta lo scheletro dell'intera struttura;
- emicellulosa (23-32%) presente come matrice che circonda lo scheletro di cellulosa;
- lignina (15-30%) presente come materiale che funge da protezione⁶

La depolimerizzazione dei materiali lignocellulosici porta alla formazione di monosaccaridi, che possono essere ulteriormente convertiti in molecole di piattaforma.

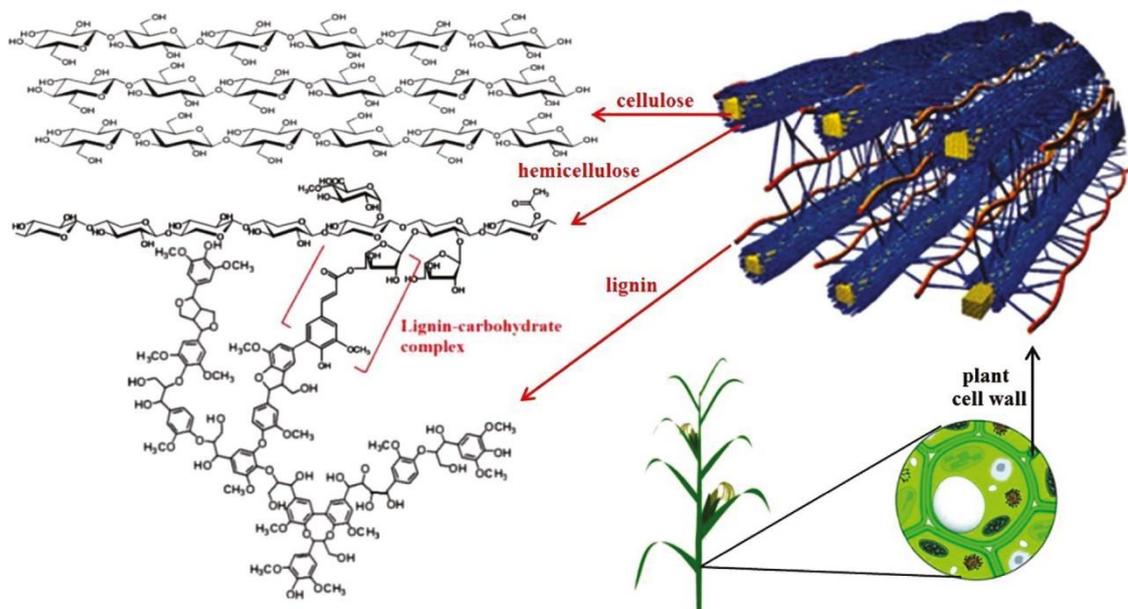


Figura 1.2. Struttura della biomassa lignocellulosica.⁷

La Cellulosa:

La cellulosa è un materiale polimerico naturale formato dall'unione di unità monomeriche di D-glucosio attraverso legami glicosidici β -1,4 (Figura 1.3).

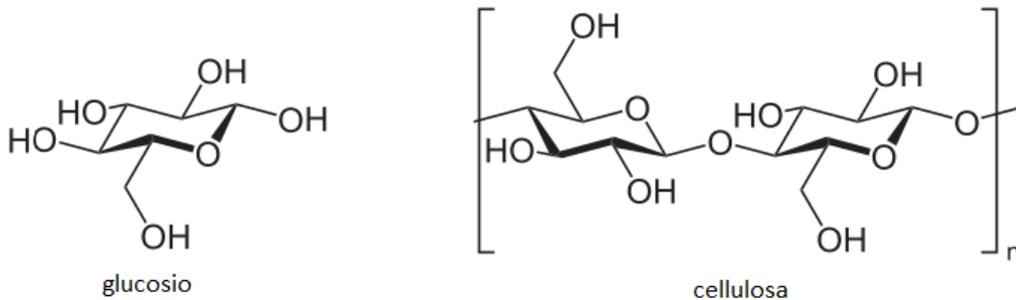


Figura 1.3. Struttura della cellulosa.

Questo tipo di legame rende le catene della cellulosa lineari presentando una distribuzione di gruppi ossidrilici all'esterno di ciascuna catena. Quando due o più catene vengono a contatto si ha la chiusura della catena in quanto i gruppi ossidrilici si orientano in modo da formare legami idrogeno tra una catena e l'altra. Quando questi legami si estendono a più catene si ha la formazione di un polimero insolubile (Figura 1.4), rigido e fibroso.⁸

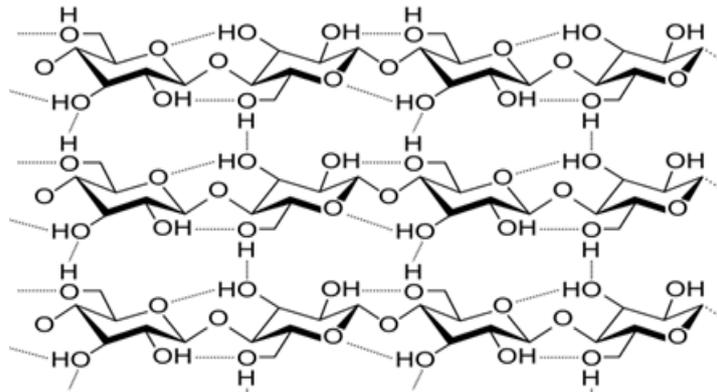


Figura 1.4. Catene di cellulosa che mostrano una struttura compatta.

L'emicellulosa⁹

Il termine emicellulosa (Figura 1.5) è un termine collettivo che viene usato per rappresentare una famiglia di polisaccaridi come arabino-xilani, gluco-mannani, galattani e altri che si trovano nella parete cellulare delle piante e hanno diversa composizione e struttura a seconda della loro fonte e del metodo di estrazione. Il tipo più comune di

polimeri che appartiene alla famiglia delle emicellulose di polisaccaridi è lo xilano. la molecola di uno xilano coinvolge 1-4 legami di unità xilopiranosiliche con unità α - (4-O)-metil-D-glucuronopiranosiliche legate a unità di anidrossilosio. Il risultato è una catena polimerica ramificata composta principalmente da monomeri di zucchero a cinque di carbonio, xilosio e, in misura minore, monomeri di zucchero a sei atomi carbonio come il glucosio. Il grado di polimerizzazione non supera le 200 unità, mentre il limite minimo può essere di circa 150 monomeri.

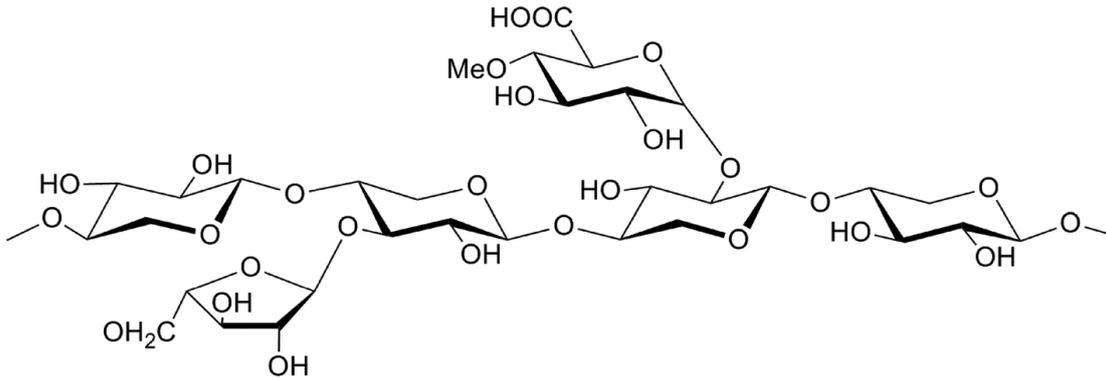


Figura 1.5. Struttura della Emicellulosa.

La lignina

La lignina è un biopolimero composto da tre precursori di alcol fenil-propanolo-alcool cumarile, alcool conifilico e alcool sinapilico (Figura 1.6).

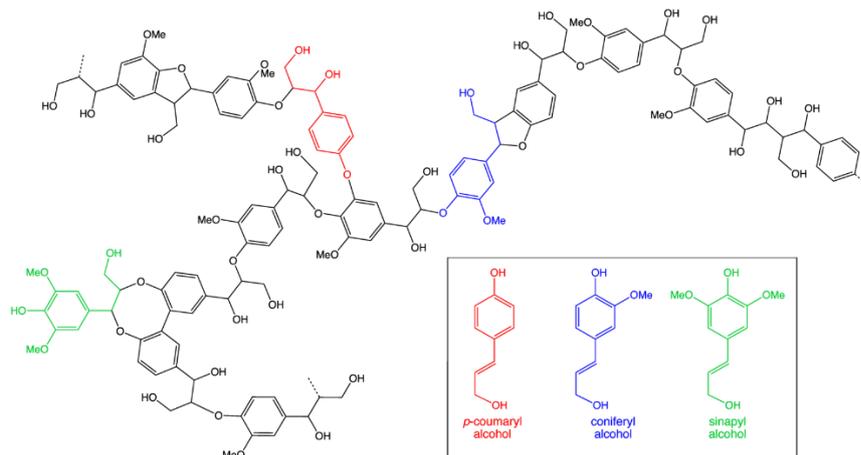


Figura 1.6. Struttura e componenti della lignina.

A differenza dei polisaccaridi o dei lipidi, la lignina è l'unico biopolimero che possiede un alto contenuto di gruppi aromatici ed è un candidato ideale come risorsa rinnovabile per le

sostanze chimiche aromatiche. La struttura altamente ramificata e irregolare della lignina svolge un ruolo fondamentale nel fornire il supporto biomeccanico delle piante, aiutando la difesa patogena e il trasporto dell'acqua.¹⁰

1.3 Conversione della biomassa lignocellulosica

La natura produce biomasse lignocellulosiche come materiali strutturali ad alta resistenza: il pretrattamento è richiesto per rimuovere tali barriere fisiche e chimiche e facilitare, dunque, la trasformazione chimica dei componenti. La conversione delle biomasse per l'ottenimento di fuels o chemicals necessita di un preliminare trattamento che può avvenire attraverso differenti metodi:

- fisici (macinazione, pirolisi)
- fisico-chimico (steam-explosion, ammonia fiber expansion);
- chimici (idrolisi acida, idrolisi basica);
- biologici

1.3.1 Trattamenti fisici

Tra i trattamenti fisici troviamo quello meccanico in cui è prevista la macinazione che riduce la dimensione delle particelle, aumenta la superficie specifica e riduce la cristallinità della cellulosa migliorando l'accessibilità della biomassa per l'uso di catalizzatori chimici e biologici. Il pretrattamento meccanico da solo non può essere utilizzato come un'opzione di pretrattamento efficace per la lavorazione della biomassa a causa dell'alto consumo energetico specifico. È piuttosto usato come ulteriore passo prima dei pretrattamenti fisico-chimici.¹⁰ Per la corretta ottimizzazione e progettazione di attrezzature per la macinazione della biomassa, le proprietà meccaniche dovrebbero essere ben note. La velocità di avanzamento del materiale, la dimensione iniziale delle particelle, le variabili della macchina e il contenuto di umidità influenzano notevolmente il fabbisogno energetico per ridurre le dimensioni del materiale lignocellulosico.⁶

Un altro trattamento ampiamente utilizzato risulta essere la pirolisi in cui si effettua una decomposizione termica che si verifica in assenza di ossigeno. Utilizzando temperature di processo moderate e lunghi tempi di residenza dei vapori si favorisce la produzione di carbone. Temperature elevate e lunghi tempi di permanenza aumentano la conversione della biomassa in gas, e temperature moderate e brevi tempi di permanenza del vapore

sono ottimali per la produzione di liquidi. Vengono prodotti sempre composti liquidi, solidi e gassosi ma le proporzioni possono essere variate su un ampio intervallo mediante la regolazione dei parametri di processo. La pirolisi rapida per la produzione di liquidi è attualmente di particolare interesse in quanto il liquido può essere immagazzinato e trasportato e utilizzato per energia, prodotti chimici o come vettore di energia.¹¹

1.3.2 Trattamenti fisico-chimici

Il processo steam-explosion è uno dei più noti metodi fisico-chimici per pretrattare la biomassa, esso comporta la pressurizzazione della biomassa ad alta temperatura con vapore saturo seguita da una rapida decompressione.¹⁰ Questo trattamento solubilizza l'emicellulosa in monomeri, modifica la struttura della lignina precipitandola sulla biomassa e provoca la separazione delle fibre. L'acido può essere aggiunto come catalizzatore durante l'esplosione del vapore; tuttavia, l'aggiunta di acido non è obbligatoria. Il pretrattamento a vapore viene definito auto-idrolisi se alla biomassa vegetale non viene aggiunto alcun catalizzatore acido esogeno. Tuttavia, è possibile ottenere una depolimerizzazione della lignina più estesa con il trattamento con acido del 1%.¹² Questo processo però, non rompe completamente la lignina e genera composti che possono inibire i microrganismi che vengono utilizzati nei processi successivi.¹² Un metodo alternativo è l'ammonia fiber expansion (AFEX). Durante questo processo la biomassa viene trattata con ammoniaca liquida anidra ad alte temperature e pressioni seguita da una rapida decompressione. Di conseguenza, il materiale trattato si gonfia includendo la solubilizzazione della lignina, la decristallizzazione della cellulosa e l'idrolisi dell'emicellulosa. Questo pretrattamento è unico in quanto frammenta la lignina in piccoli blocchi senza distruggere la struttura chimica dei polimeri di lignina.¹⁰

1.3.3 Trattamenti chimici

Tra i trattamenti chimici più usati troviamo l'idrolisi che è una reazione chimica in cui si ha la scissione di legami chimici dovuta all'aggiunta di acqua, essa può essere catalizzata sia da acidi (idrolisi acida) che da basi (idrolisi basica). L'idrolisi acida può essere effettuata con soluzioni diluite e concentrate. Nel primo caso viene utilizzata una soluzione diluita di acido (H_2SO_4 o HCl) e temperature superiori o inferiori a 160 °C dipendenti dal contenuto di solidi da trattare. A seguito di questo trattamento l'emicellulosa rilascia zuccheri monomerici e oligomeri solubili. Il trattamento offre buone prestazioni in termini di

recupero degli zuccheri emicellulosici ma ci sono anche alcuni inconvenienti. Gli zuccheri di emicellulosa potrebbero essere ulteriormente degradati a furfurolo e idrossimetilfurfurale, forti inibitori della fermentazione microbica. Il metodo è particolarmente adatto per la biomassa con basso contenuto di lignina, poiché quasi nessuna lignina viene rimossa dalla biomassa. Nel secondo metodo si utilizzano soluzioni concentrate di acidi forti come H_2SO_4 per effettuare l'idrolisi, a seguito di questo trattamento non è necessario l'uso di enzimi successivi. I vantaggi dell'idrolisi acida concentrata sono la flessibilità in termini di scelta della materia prima, elevata resa in zucchero monomerico così come le moderate condizioni di temperatura che sono necessarie. Gli inconvenienti legati all'utilizzo di acidi concentrati sono invece la natura corrosiva della reazione e la necessità di riciclare gli acidi per ridurre i costi.¹⁴ Per quanto riguarda l'uso di basi l'effetto principale del pretrattamento è la rimozione della lignina dalla biomassa, migliorando così la reattività dei restanti polisaccaridi. In questo metodo, la biomassa viene immersa in soluzioni alcaline, come idrossido di calcio, potassio, sodio e ammoniaca e quindi miscelato a una temperatura adatta per un certo periodo di tempo. Questo processo comporta l'alterazione della struttura della lignina, parziale decristallizzazione della cellulosa e parziale solvatazione di emicellulosa.^{13,14} Il pretrattamento con NaOH è ottimale alle alte temperature e tempi di reazione lunghi ottenendo degradazione della lignina a una resa di xilosio elevata. L'utilizzo di ammoniaca acquosa a temperature moderate rimuove buona parte della lignina, mentre tutta la cellulosa e lo xilano rimangono nei solidi. Questo è un problema poiché rimanendo nei solidi blocca l'accesso degli enzimi al substrato.¹⁰ Nel pretrattamento con calce, la CO_2 è stata utilizzata per la neutralizzazione senza la necessità di un passaggio di separazione solido-liquido. Tuttavia, il pretrattamento della calce ha un costo considerevole ed è energivoro rispetto ad altri metodi di pretrattamento alcalini.

1.3.4 Trattamenti biologici

Alcuni funghi atti alla decomposizione delignificano la biomassa producendo enzimi che degradano la lignina come perossidasi di manganese e perossidasi di lignina.^{10,15} L'uso di enzimi cellulasi per convertire la cellulosa in oligomeri e monomeri di zucchero è definito saccarificazione enzimatica e si verifica nel secondo stadio dell'idrolisi. Mantenere separati questi processi biologici è concettualmente conveniente, ma bisogna considerare che molti dei microbi rilevanti idrolizzano contemporaneamente cellulosa e lignina per ottenere

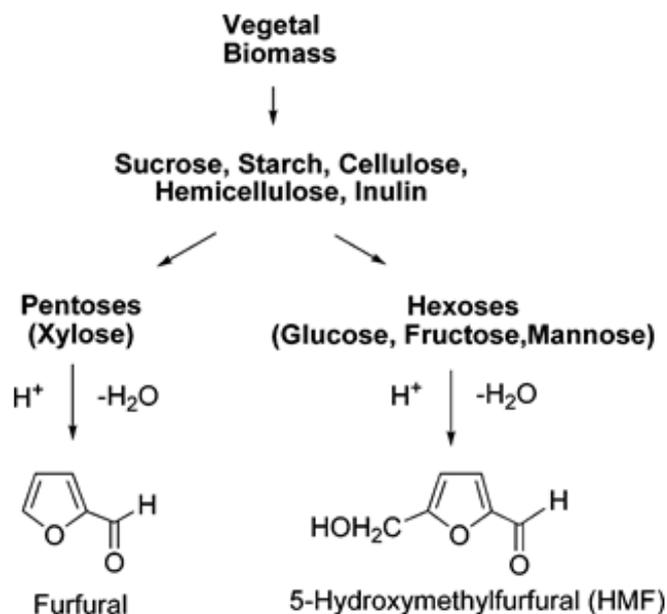
carbonio ed energia dalla biomassa.¹² Sebbene si tratti di un processo rispettoso dell'ambiente che non comporta l'uso di sostanze chimiche, ci sono ulteriori problemi che riguardano il ridimensionamento del reattore e l'accumulo di calore e il controllo del processo.¹⁰¹⁶ I lunghi tempi di pretrattamento e minore digeribilità rispetto ad altri pretrattamenti sono altri problemi che si aggiungono al processo. Tuttavia, lo sviluppo di ceppi microbici più aggressivi può produrre miglioramenti in futuro per lo sviluppo di impianti di piccola scala.¹⁰

La bioconversione della biomassa produce diverse sostanze che possono essere convertite per produrre combustibili e molecole piattaforma d'interesse per l'industria chimica.

Tra le numerose famiglie di sostanze che è possibile ottenere, dai vari processi di conversione, troviamo: polisaccaridi, lignina, oli vegetali, zuccheri, glicerolo e quella molto importante dei furani.

1.4 I furani

La chimica dei furani e dei loro derivati appare essere molto interessante perché l'utilizzo di questi composti per ottenere dei materiali macromolecolari può essere pianificato fino ad ottenere delle strategie sintetiche simili a quelle dei derivati del petrolio. Un aspetto rilevante è che da una coppia di composti furanici di prima generazione è possibile ottenere una grande varietà di composti simili a quelli del petrolio. Tra i composti furanici che stanno ottenendo numero interesse troviamo il furfurale che può essere utilizzato per la sintesi di resine attraverso la formazione di alcol furfurilico come step intermedio. Un altro composto importante di questa famiglia risulta essere il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) che può essere utilizzato come un efficiente molecola piattaforma per la produzione di altri composti chimici. Entrambe queste due molecole vengono ottenute dalla disidratazione di zuccheri (a 5 atomi di carbonio per il furfurale e a 6 per il 5-idrossimetilfurfurale) come è possibile vedere dal seguente schema.



Schema 1.1 *Prodotti di disidratazione di monosaccaridi a 5 e 6 atomi di carbonio.*¹⁷

1.5 Il 5-idrossimetilfurfurale

L'HMF (5-idrossimetilfurfurale) negli ultimi anni ha suscitato notevole interesse tra i ricercatori grazie alla sua versatilità, dovuta alla presenza di un gruppo idrossilico e carbonilico, in quanto funge da molecola piattaforma per la sintesi di numerose molecole a valore aggiunto d'interesse industriale. L'HMF è ottenuto dalla disidratazione di zuccheri¹⁸ come fruttosio e glucosio. È un solido bianco a basso punto di fusione che è altamente solubile sia in acqua che in solventi organici.

1.5.1 Sintesi

La ricerca per la produzione di HMF da carboidrati è iniziata quasi un secolo fa con l'impiego di sistemi acquosi e di acidi inorganici (principalmente H₂SO₄ e HCl) come catalizzatori. Si è inizialmente scelto di utilizzare l'acqua come solvente perché essa solubilizza la maggioranza degli zuccheri in alta concentrazione cosa che invece non è in grado di fare la maggior parte dei solventi organici.¹⁹ Uno stadio problematico però dell'utilizzo di solventi acquosi, nel processo di sintesi, è l'isolamento del prodotto dopo di essa: l'HMF non si estrae facilmente dalla fase acquosa, poiché il coefficiente di distribuzione tra la fase organica e la fase acquosa non è così favorevole.²⁰ Questo unito alla relativamente bassa selettività di HMF nei sistemi acquosi, ha fatto sì che a partire dal

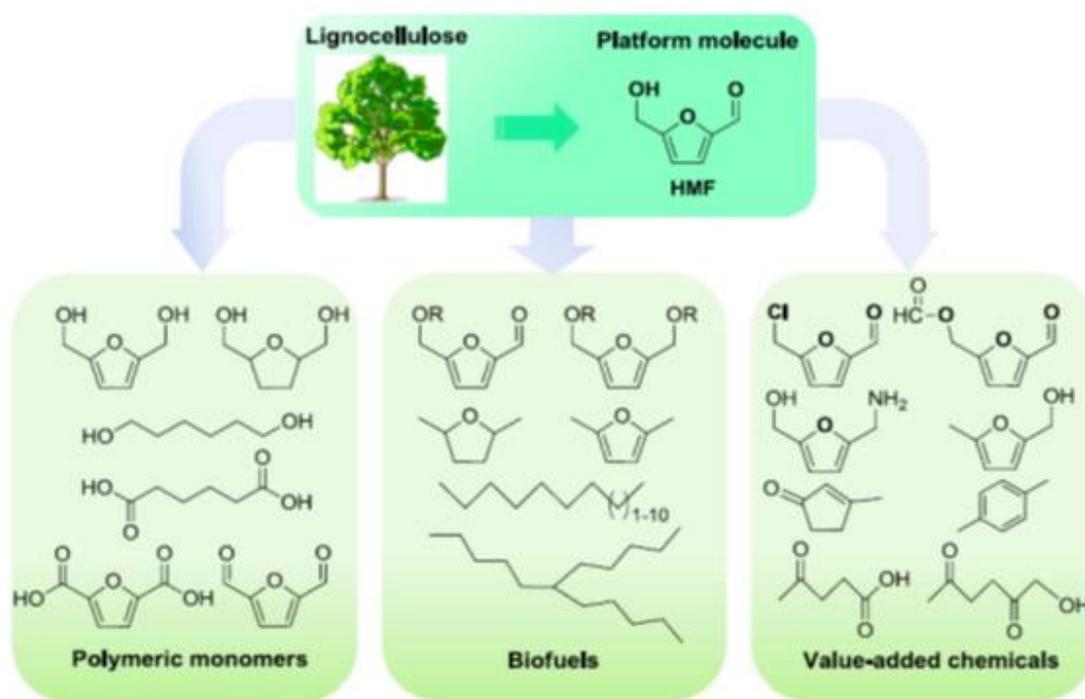
1980 è cresciuto l'impiego dei solventi organici come DMSO, DMF, DMA, acetone, acido acetico e metanolo.²¹ La sintesi di HMF si basa sulla tripla disidratazione acido catalizzata degli esosi (principalmente glucosio e fruttosio), sebbene gli oligosaccaridi e i polisaccaridi così come i rifiuti industriali convertiti possano essere usati come fonti di HMF.²¹ Su quest'ultimi però, per poter essere utilizzati, è necessario effettuare una reazione di idrolisi per avere la depolimerizzazione della catena. Il catalizzatore, tuttavia, più efficiente per l'idrolisi degli stessi è basico e questo crea un notevole problema in quanto la disidratazione dei monomeri è promossa da catalizzatori acidi.²⁰

Negli anni si sono succeduti tanti metodi di sintesi, sempre più ottimizzati e sempre più a basso impatto ambientale. Inizialmente si è partiti da fruttosio e glucosio, due monosaccaridi esosi, che come già detto sono i monomeri maggiormente utilizzati per questo processo di sintesi ed è stato usato DMSO come agente disidratante: questo metodo favoriva alte rese ad una temperatura di 150 °C, tuttavia veniva prodotta un'eccessiva quantità di acqua che favoriva la produzione di sottoprodotti, quali acido levulinico e acido formico.²² Si è poi passati all'utilizzo di acidi minerali come catalizzatori per convertire le biomasse in HMF: ad alte temperatura venivano ottenute rese fino all'80%.²³ Per evitare tuttavia di sottrarre risorse utili ai bisogni umani, il fruttosio è stato quindi in buona parte sostituito da glucosio o altri composti a 6 atomi di carbonio e la sintesi è stata effettuata utilizzando catalizzatori a base di niobio; questa sintesi, però, prevedeva l'utilizzo di acqua come solvente che, alle alte temperature, favoriva la decomposizione dell'HMF appena formato.²⁴ Per risolvere il problema dei sottoprodotti, si è iniziato ad usare, negli ultimi anni, solventi organici ionici, ritenuti non dannosi per l'ambiente e facilmente recuperabili a fine reazione. Il grosso vantaggio di questi solventi sta nella loro capacità di far avvenire la sintesi in condizioni blande, evitando alte temperature che porterebbero alla degradazione dell'HMF con conseguente formazione di sottoprodotti; in particolare, il cloruro di 1-butil-3-metilimidazolo è stato ritenuto il solvente con le caratteristiche migliori per la sintesi in esame.²⁵ Scelto il solvente ideale, sono poi stati fatti innumerevoli studi per la scelta del catalizzatore: CrCl₂, essendo un acido di Lewis, favoriva una buona resa in HMF e una limitata quantità di sottoprodotti. L'utilizzo del cromo risulta, però, svantaggioso in termini di impatto ambientale. Di conseguenza è risultata necessaria la scelta di un altro acido di Lewis: i triflati dei metalli delle terre rare sono stati catalogati come ecologici e meno corrosivi di altre sostanze. Il miglior catalizzatore è risultato essere il triflato di itterbio: ecologico, potente acido di Lewis, è in grado di fornire un'ottima

selettività in HMF anche a basse temperature. Inoltre, è sufficiente una minima quantità di questo composto per favorire alte rese in HMF e risulta facilmente recuperabile a fine reazione.²⁰ Sono stati sviluppati nuovi sistemi catalitici per la sintesi di HMF in soluzione acquosa in condizioni supercritiche a 240 °C in presenza di fosfato di zirconio; il catalizzatore è risultato stabile e gli unici sottoprodotti ottenuti sono stati polimeri solubili.

1.5.2 Applicazioni dell'HMF

L'HMF può essere impiegato per ottenere differenti prodotti come viene evidenziato dalla seguente schema (che mostra alcuni tra i possibili derivati ottenibili):



Schema 1.2. Possibili prodotti ottenibili dall'HMF.²⁶

Tra le possibili reazioni che è possibile effettuare sull'HMF troviamo senza dubbio le reazioni di ossidazione e riduzione.

L'ossidazione di HMF può essere eseguita selettivamente sui gruppi aldeide o idrossile per formare rispettivamente acido 5-idrossimetil-2furancarbossilico (HMFCFA) e 2,5-diformilfurano (DFF), oppure può coinvolgere entrambi i gruppi per dare acido 2,5-furandicarbossilico (FDA) (Figura 1.7), che sono composti di notevole interesse per l'industria.²⁷

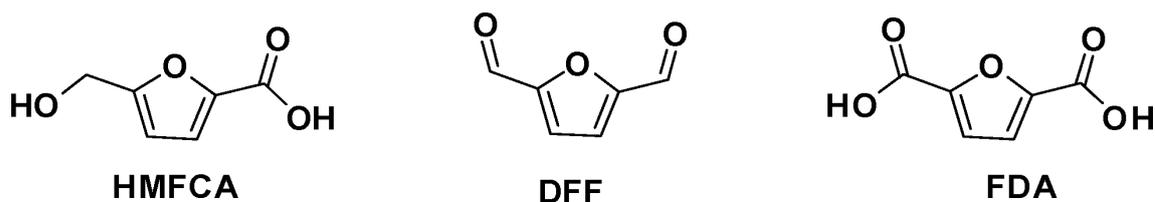


Figura 1.7 Prodotti di ossidazione dell'HMF.

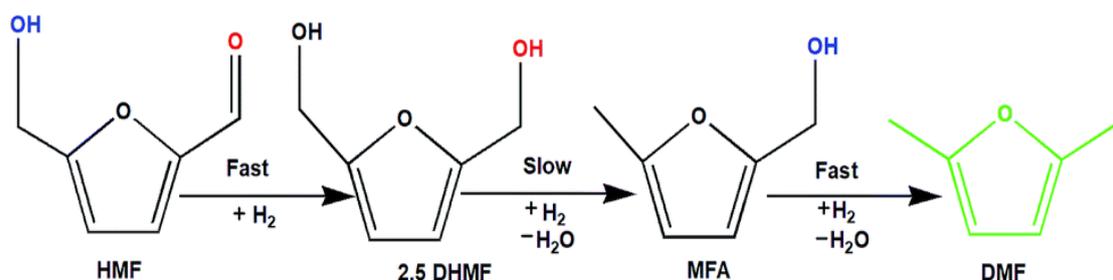
Ad esempio, l'acido 2,5-furandicarbossilico è in grado di sostituire gli acidi tereftalico, isoftalico e adipico nella produzione di poliammidi, poliesteri e poliuretani.

La riduzione selettiva del gruppo aldeide dell'HMF porta alla formazione di 2,5-bis-idrossimetilfurano (BHMF) (Schema 1.3), che è un importante building block chimico utilizzato nella produzione di polimeri e schiume poliuretaniche.²⁸ Il 2,5-bis-idrossimetiltetraidrofurano completamente saturo, derivato dalla successiva riduzione del BHMF (Schema 1.3), può essere usato come alcan-diolo nella preparazione di poliesteri.²⁹



Schema 1.3 Riduzione dell'HMF a BHTHF.

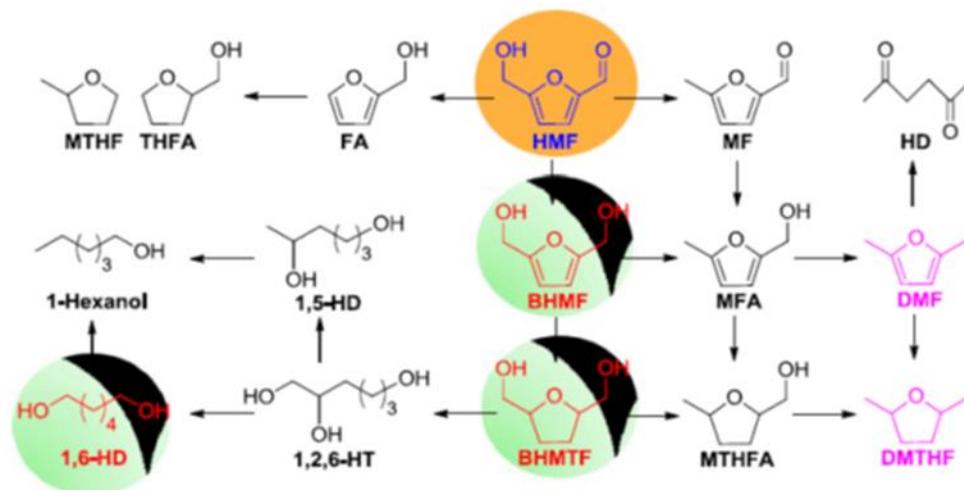
La riduzione di entrambi i gruppi aldeide e idrossile dell'HMF (Schema 1.4) porta alla formazione di un'altra interessante molecola: il 2,5-dimetilfurano (DMF), che è di particolare interesse a causa del suo alto contenuto energetico e del potenziale uso come biocarburante.³⁰



Schema 1.4. Riduzione dell'HMF a DMF.³⁰

1.5.3 Riduzione di HMF

L'idrogenazione dell'HMF, come accennato precedentemente e riassunto nello schema 1.5, può portare alla formazione di numerosi prodotti.



Schema 1.5. Possibili prodotti formati dall'idrogenazione dell'HMF.³³

Questo dipende dalla reattività del gruppo ossidrilico e carbonilico nonché dell'anello furanico stesso. A causa di ciò però durante l'idrogenazione si possono avere reazioni multiple dovute all'idrogenazione del gruppo carbonilico o dell'anello furanico, alla rimozione del gruppo ossidrilico e carbonilico e all'apertura dell'anello. Questo è uno svantaggio poiché risulta difficile effettuare un'idrogenazione selettiva dell'HMF per ottenere i prodotti desiderati. È chiaro comunque che il percorso di reazione e la distribuzione dei prodotti dipendono fortemente dalle condizioni di reazione e dai catalizzatori utilizzati.²⁶

I catalizzatori a base di Ru, ad esempio, favoriscono l'idrogenazione del gruppo C=O a temperature relativamente basse per dare BHMF mentre operando a temperature relativamente elevate, tramite idrogenolisi, si ha una ulteriore reazione che porta alla formazione di DMF insieme ad altri intermedi o sottoprodotti. I catalizzatori a base di Pd possiedono un'elevata attività per l'idrogenazione dell'anello furanico o la rimozione del gruppo carbonilico per dare rispettivamente 2,5-bisidrometiltetraidrofuran (BHMTF) o alcol furfurilico, che possono ulteriormente convertirsi in prodotti altamente idrogenati tra cui l'alcol 5-metiltetraidrofurfurilico (MTHFA) e l'alcol tetraidrofurfurilico (THFA)^{31,32}.

Il primo prodotto di riduzione è il BHMF che si forma mediante idrogenazione selettiva del gruppo C=O in HMF attraverso l'uso di una fonte di H₂. La riduzione di HMF con H₂

molecolare è stata ampiamente studiata, specialmente su catalizzatori eterogenei. Pochi lavori si sono concentrati sull'uso di catalizzatori omogenei per l'idrogenazione selettiva di HMF in BHMF. Ad esempio, in letteratura si ritrova uno studio in cui viene utilizzato il catalizzatore di Shvo omogeneo a base di Ru in toluene ottenendo in 1 ora una resa ottimale in BHMF del 99% utilizzando una temperatura di 90 °C e una pressione iniziale di H₂ di 10 bar.³³ Tuttavia, il BHMF ottenuto ha mostrato un effetto di inibizione della riduzione di HMF nelle condizioni date, probabilmente a causa dell'interazione tra BHMF e il catalizzatore. Inoltre, il catalizzatore di Shvo basato su Ru è molto costoso e presenta scarse prestazioni in termini di riciclabilità. Ciò porta a concentrarsi maggiormente sull'uso di catalizzatori eterogenei grazie alla loro economicità e recuperabilità. Sono stati testati numerosi catalizzatori di metalli nobili supportati che hanno mostrato una buona attività per la conversione di HMF in BHMF. Ad esempio, Au/Al₂O₃ è stato preparato per l'idrogenazione di HMF in acqua, ottenendo in 2 ore una resa in BHMF del 96% utilizzando una temperatura di 120 °C e una pressione iniziale di H₂ di 65 bar.³⁴

Oltre alla fase attiva anche il supporto catalitico gioca un ruolo notevole nell'idrogenazione dell'HMF. In letteratura è stata trovata una selettività in BHMF del 69.7%, ottenuta ad una conversione completata di HMF, in 3 h a 50 °C con una pressione iniziale di H₂ di 60 bar utilizzando Ir/C, mentre nel caso di Ir/TiO₂, nelle stesse condizioni, la selettività è aumentata fino al 95.4%.³⁴ L'eccellente attività catalitica di Ir/TiO₂ è stata attribuita alla promozione di siti difettivi (Ti³⁺ o lacune di O) formati dall'interazione tra metallo attivo e supporto riduttivo nella regione interfacciale Ir-Ti, che possono coordinare e attivare il gruppo C=O durante l'idrogenazione. Ciò suggerisce che sia le specie attive che i supporti dominano l'attività intrinseca e la selettività dei catalizzatori per l'idrogenazione dell'HMF.

L'attività del catalizzatore dipende notevolmente anche dai solventi che vengono adoperati. I solventi polari protici hanno presentato prestazioni superiori per la conversione dell'HMF rispetto ai solventi polari aprotici o non polari. Nel caso del Pt/MCM-41 è stato osservato che la conversione dell'HMF è diminuita passando dal 100% in acqua al 10,1% in esano nelle stesse condizioni di reazione, lavorando per 2 h alla temperatura di 35 °C e alla pressione di 8 bar di H₂.³⁵ La diversa solubilità del H₂ in questi solventi e l'interazione tra solventi e catalizzatori potrebbero essere responsabili della differenza nell'attività catalitica di Pt/MCM-41. Anche l'acidità della soluzione utilizzata può influenzare la distribuzione del prodotto per l'idrogenazione dell'HMF. Ad esempio, possono formarsi polioli, come il

1,2,6-HT, dall'apertura dell'anello acido catalizzata e successiva idrogenazione di BHMF.³⁶

L'utilizzo di metalli di transizione non nobili, per la loro economicità, risulta essere altamente desiderabile per la riduzione selettiva di HMF in BHMF. Tuttavia, sono probabilmente necessarie condizioni più severe quando si usano catalizzatori di questi metalli per ottenere rese in BHMF simili a quelle ottenute nel caso dell'utilizzo di metalli preziosi, ciò potrebbe portare a prodotti profondamente idrogenati come il DMF. Ad esempio, l'uso di Cu-ZnO come catalizzatore ha mostrato un'attività dipendente dalla temperatura per l'idrogenazione selettiva dell'HMF in BHMF o DMF, ottenendo una resa del 99.1% in BHMF se si opera a 100 °C o una resa del 91.8% in DMF operando a 220 °C.³⁷

Si può quindi concludere che l'idrogenazione del gruppo C=O a gruppo -OH potrebbe procedere a temperatura relativamente bassa, mentre la scissione del legame C-O potrebbe avere luogo a temperatura relativamente elevata. È stato notato anche che rispetto ai catalizzatori monometallici, i catalizzatori bimetallici possono mostrare notevole attività per l'idrogenazione selettiva di HMF. Ad esempio, l'uso di Ni-Fe/CNT ha fornito una resa in BHMF fino al 96.1% a 110 °C in 18 ore, mentre una resa in BHMF del solo 76.4% o nessuna conversione dell'HMF sono state ottenute rispettivamente su Ni/CNT o Fe/CNT nelle medesime condizioni.³⁸ I calcoli di DFT hanno suggerito che l'aggiunta di Fe per formare una lega di Ni-Fe favorisce la stabilizzazione delle specie di superficie η^2 -(C, O), che promuovono l'idrogenazione del gruppo C=O a gruppo -OH sulla lega bimetallica a causa di una forte interazione tra l'O del carbonile e gli atomi di Fe ossifilici.³⁹ Catalizzatori bimetallici contenenti metalli nobili potrebbero inoltre consentire condizioni più blande per l'idrogenazione di HMF in BHMF. Ad esempio, IrReO_x/SiO₂ è risultato essere un catalizzatore altamente attivo e selettivo fornendo una resa in BHMF fino al 99% in 6 ore a 30 °C con una pressione iniziale di H₂ di 8 bar.⁴⁰

Bisogna considerare comunque che tutte le sintesi finora trattate prevedono l'utilizzo di H₂ molecolare e che esso stesso per essere prodotto necessita dell'utilizzo di altre fonti di energia, generalmente di origine fossile. L'utilizzo quindi di idrogeno risulta essere una limitazione dei classici sistemi di sintesi e sarebbe quindi auspicabile un metodo di sintesi che non ne preveda l'utilizzo.

Per tale motivo sono state studiate vie alternative che utilizzano altre fonti di idrogeno. Ne è un esempio uno studio che riporta l'utilizzo di acido formico (FA) come fonte di idrogeno per l'idrogenazione di HMF. In tale studio la reazione d'idrogenazione è stata eseguita a 70 °C in THF utilizzando un catalizzatore di Pd/C ed è stata ottenuta dopo tre ore una resa in BHMF superiore al 94.0%.⁴¹ Ciò dimostra che FA come donatore di idrogeno può essere utilizzato in modo efficace per l'idrogenazione selettiva di HMF in BHMF. Tuttavia, l'FA è altamente acido e corrosivo, ciò può richiedere attrezzature resistenti alla corrosione e aumentare i costi di esercizio che ne limitano un ampio utilizzo. Come alternativa al FA sono stati scelti alcoli come metanolo, etanolo e isopropanolo come donatori di idrogeno. Nell'idrogenazione selettiva di HMF in BHMF, gli alcoli si sono dimostrati molto efficaci. Uno studio ritrovato in letteratura riporta l'utilizzo di etanolo come fonte di idrogeno e ZrO(OH)₂ come catalizzatore per la reazione di idrogenazione. I gruppi ossidrilici sulla superficie di ZrO(OH)₂ si sono dimostrati responsabili del diretto trasferimento di idruri nell'idrogenazione selettiva di HMF in BHMF.⁴²

Una strategia di sintesi decisamente alternativa, in un recente studio trovato in letteratura, mostra lo sviluppo di un nuovo sistema elettrocatalitico per l'idrogenazione selettiva di HMF su un gran numero di elettrodi di metallo (come Fe, Ni, Cu), in cui l'acqua o l'H⁺ sono stati utilizzati come donatori di idrogeno in mezzo neutro o acido rispettivamente. Tra i metalli provati in questo sistema Ni e Ag si sono dimostrati essere particolarmente attivi per la formazione di BHMF.^{43,44} Bisogna comunque considerare che l'idrogenazione elettrocatalitica di HMF potrà essere considerato un approccio verde per la produzione di BHMF se l'elettricità utilizzata nel processo deriva direttamente da risorse rinnovabili come l'energia solare.⁴⁵

1.6 L'elettrocatalisi

L'idrogenazione elettrocatalitica (ECH) sta emergendo come approccio ecologico per la riduzione selettiva di sostanze chimiche multifunzionali.⁴⁶ L'ECH è analogo alla idrogenazione termocatalitica convenzionale, con la differenza fondamentale che l'idrogeno adsorbito è generato elettrochimicamente in situ sulla superficie dell'elettrodo mediante H⁺ o riduzione dell'acqua piuttosto che attraverso la dissociazione di H₂ molecolare.^{44,47}

Come per la catalisi, l'obiettivo della elettrocatalisi è quello di aumentare la velocità di una reazione chimica che si verifica sulla superficie di un elettrodo.

Un tipico ciclo elettrocatalitico è essenzialmente costituito da tre passaggi chiave (Figura 1.8):

1. trasporto del reagente dall'elettrolita al sito attivo,
2. reazione elettrocatalitica,
3. trasporto dei prodotti lontano dalla superficie del catalizzatore.

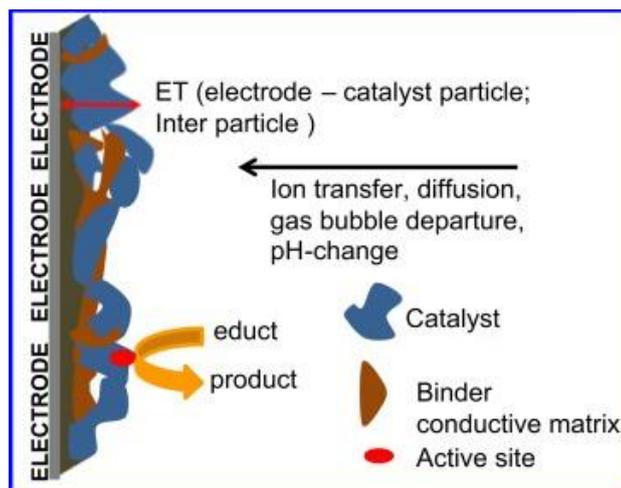


Figura 1.8 Ciclo elettrocatalitico.

In base a questa semplice classificazione, la reazione (ii) è stata considerata come comprendente sub-reazioni, che includono adsorbimento del reagente nel sito attivo, trasferimento degli elettroni e desorbimento del prodotto. In linea di principio, la fase di adsorbimento può avvenire in concomitanza con la fase di trasferimento degli elettroni, e gli intermedi formati possono ulteriormente subire una serie di complessi meccanismi elettrochimici e di reazione chimica prima che si formi il prodotto finale.

Il trasferimento della carica interfacciale durante una reazione elettrochimica coinvolge uno di due possibili meccanismi. Il primo tipo, indicato come quello delle reazioni della sfera esterna, implicano lo scambio di elettroni tra l'elettrodo e le specie reagenti con solo un'interazione diretta molto debole o assente tra loro. In questo caso, la cinetica e la termodinamica del trasferimento di carica sono insensibili alla struttura elettronica dell'elettrodo. Nel secondo tipo di trasferimento di carica interfacciale vi è un'interazione significativa tra l'elettrodo e la specie che reagisce, ciò può anche comportare la rottura e la formazione di legami. Per queste reazioni, la velocità è estremamente sensibile alle proprietà della superficie dell'elettrodo.⁵⁰

Ad eccezione degli elettrodi in bulk le cui superfici possono essere direttamente impiegate per l'elettrocatalisi, si possono distinguere due tipi di interfacce per il caso di elettrodi modificati con strati catalitici: l'interfaccia elettrodo-catalizzatore e l'interfaccia catalizzatore-elettrolita. Se il trasporto di massa è considerato non limitante e le proprietà della regione a doppio strato sono insignificanti per una data reazione elettrochimica, allora la velocità della reazione sarà controllata dalla velocità del trasferimento di elettroni attraverso l'interfaccia elettrodo-catalizzatore.

Per molti catalizzatori costituiti da particelle metalliche, il trasferimento interfacciale degli elettroni attraverso l'interfaccia elettrodo-catalizzatore non è limitante a causa dell'alta conducibilità elettronica intrinseca delle particelle del catalizzatore. Il caso è tuttavia diverso quando un additivo solitamente non conduttivo viene utilizzato come legante per supportare l'adesione delle particelle di catalizzatore sulla superficie dell'elettrodo. Tuttavia, non tutte le particelle dell'elettrocatalizzatore presentano una conduttività elettrica intrinsecamente elevata; e la bassa conduttività elettrica è occasionalmente il fattore limitante dominante nell'elettrocatalisi. Questa situazione è particolarmente aggravata per le particelle grandi con conduttività elettrica intrinsecamente bassa, ad esempio alcuni catalizzatori di ossido di metallo (perovskiti e strutture a spinello) per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER). L'uso di una matrice conduttiva come supporto per particelle di catalizzatore, o incapsulamento delle particelle di catalizzatore in una matrice conduttiva, tipicamente materiali a base di carbonio, di solito porta ad un sostanziale miglioramento dell'elettrocatalisi derivante da un migliore trasferimento di carica.

La pratica dell'elettrocatalisi rende necessario lo studio delle proprietà di un'interfaccia elettrochimica, in particolare quelle elettroniche, geometriche e di superficie dell'elettrodo, in modo da massimizzare la velocità della reazione elettrochimica di interesse e ridurre al minimo il sovrapotenziale (η). La forma generale della costante di velocità elettrochimica (k) di una reazione catalizzata con elettrodo è data da:

$$k = A_0 e^{(-\Delta G/RT)}$$

dove A_0 è il termine pre-esponenziale, ΔG è l'energia libera della reazione, R è la costante universale del gas mentre T è la temperatura assoluta. L'equazione di velocità ci dice che ci sono tre parametri per aumentare k , e cioè, aumentando il termine pre-esponenziale o la temperatura o diminuendo l'energia libera di Gibbs della reazione. Per una reazione in più

fasi, il termine ΔG è collegato alle energie di attivazione delle varie fasi elementari coinvolte. L'obiettivo della elettrocatalisi è quindi di ridurre la barriera alla reazione riducendo al minimo l'energia di attivazione, questo ovviamente può essere raggiunto solo se è noto lo stadio che limita la velocità. Ciò lo si può determinare in maniera relativamente facile per reazioni semplici come l'ossidazione elettrocatalitica o l'evoluzione dell'idrogeno, ma piuttosto complicata per reazioni di trasferimento multifase, multi-elettrone, come nel caso dell'ossidazione elettrocatalitica di alcoli come metanolo ed etanolo. Per le reazioni di trasferimento multifase, multi-elettrone, la fase limitante della velocità può essere solo leggermente più lenta di qualche altra fase elementare; quindi, una fase limitante secondaria emerge al superamento della barriera di energia della reazione limitante primaria. La riduzione della barriera di energia di una fase elementare non limitante in una reazione multi-elettronica a più stadi è irrilevante sulla cinetica globale di una reazione.⁴⁸

Come già introdotto nella sezione precedente, l'idrogenazione elettrocatalitica (ECH) è riconosciuta come un processo pulito per la riduzione di HMF a BHMF, poiché l'acqua onnipresente può essere utilizzata come fonte di idrogeno tramite ECH in condizioni ambientali. Di recente, è stata studiata l'ECH di HMF su numerosi elettrodi metallici in una soluzione acquosa neutra di Na_2SO_4 ed è stata ottenuta una concentrazione di BHMF di 13.1 mM/cm^2 (basata sull'area superficiale del metallo) su un elettrodo di Ag a -0.81 V vs RHE con selettività in BHMF superiore all'85%. La formazione e la selettività di BHMF si sono dimostrate altamente dipendenti dai potenziali applicati e dagli elettrodi metallici utilizzati. Potenziali più negativi hanno ampiamente favorito l'evoluzione d'idrogeno e l'idrogenolisi di HMF e/o BHMF a svantaggio della formazione di BHMF, in particolare i prodotti di idrogenolisi come il DMF diventerebbero addirittura il prodotto principale su un elettrodo di Cu.⁴⁹

La formazione di BHMF e l'efficienza faradica sono significativamente influenzate dal pH degli elettroliti. Ad esempio, è stata ottenuta una formazione di BHMF inferiore a 1.5 mM/cm^2 su tutti gli elettrodi e potenziali in soluzione acida ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) e si è verificata l'idrogenazione dell'anello furanico per dare 2,5-dimetil-2,3-diidrofurano (DMDHF) e BHMTF come prodotti principali.⁵⁰ Al contrario, sia l'efficienza faradica che la selettività di BHMF in prossimità del 100% sono state ottenute utilizzando un elettrodo catalitico di Ag a -1.3 V vs Ag/AgCl in un tampone borato 0.5 M (pH 9.2); tuttavia, la più alta formazione di BHMF ottenuta in questo elettrolita alcalino a -1.7 V è stata di soli $0,19$

mM/cm². Sulla base di ciò è stato presentato un meccanismo plausibile per la riduzione elettrocatalitica dell'HMF su elettrodi metallici. La riduzione di HMF potrebbe procedere attraverso il trasferimento di H⁺ ed e⁻ sugli elettrodi metallici a potenziali relativamente positivi. D'altra parte, l'evoluzione dell'H₂ potrebbe essere ampiamente favorita a potenziali più negativi e ha portato alla formazione di specie -H adsorbite (H_{ads}) sulla superficie dell'elettrodo, che determinano anche la riduzione di HMF a BHMF.⁵¹

L'acqua è un donatore di H altamente desiderabile per l'idrogenazione elettrocatalitica, in quanto è presente in grandi quantità rispetto agli altri donatori di H. Tuttavia, l'idrogenazione elettrocatalitica di HMF a BHMF soffre di bassa efficienza e della formazione di complessi sottoprodotti, così come del problema nella separazione sorto dai tamponi. Infatti, l'uso di tamponi nei sistemi elettrocatalitici potrebbe portare al processo di desalinizzazione per la separazione/purificazione di BHMF. È anche necessario elaborare un meccanismo più chiaro per l'idrogenazione elettrocatalitica di HMF.

1.7 Elettrocatalizzatori

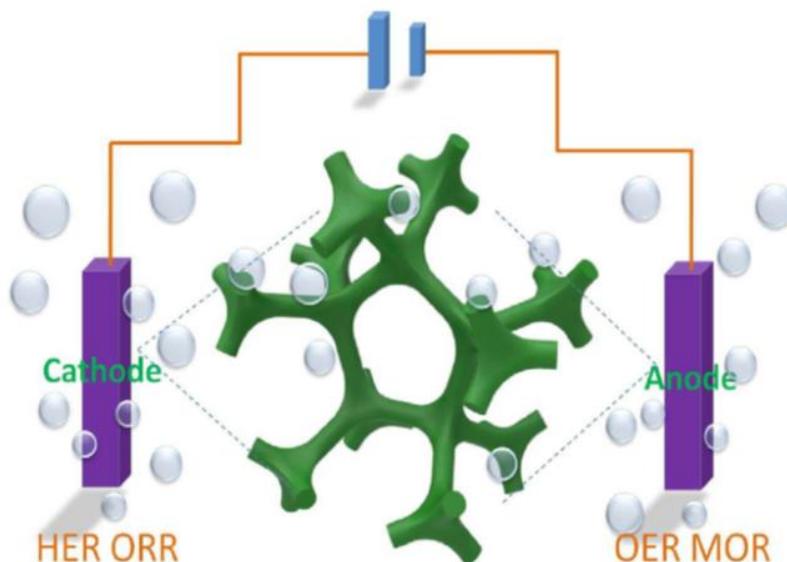
1.7.1 Schiume metalliche e il loro impiego in elettrocatalisi

Lo sviluppo di materiali anodici e catodici a basso costo ed efficienti per l'elettrocatalisi è considerata uno dei percorsi di ricerca più auspicabili ma impegnativi, intimamente collegato alle pressanti questioni energetiche, ambientali e di salute umana.

L'uso di materiali macroporosi 3D commerciali come schiume di Ni, di FeNi, di Cu, di carbonio, di grafene, ecc., sono stati portati alla ribalta nell'elettrocatalisi negli ultimi anni per i loro usi flessibili nella riduzione dell'acqua (HER), reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR), ossidazione dell'acqua(OER) e ossidazione del metanolo (MOR) (Schema 1.6).

Questi materiali possono essere utilizzati come substrati 3D o collettori di corrente, per accrescere o supportare sostanze catalitiche attive e anche direttamente utilizzati come catalizzatori. Rispetto ad altri supporti 2D e 3D come la carta carbone, le fibre di carbonio, la maglia a rete e la lamina di Ti, una schiuma ha una struttura altamente macroporosa, che fornisce una superficie più ampia, più siti attivi e una maggiore penetrazione dell'elettrolita e diffusione di gas. La sua struttura 3D conduttiva e continua consente un'eccellente resistenza meccanica e percorsi 3D veloci per il trasferimento di elettroni. Pertanto, i

catalizzatori assemblati a schiume metalliche miglioreranno le prestazioni catalitiche dei corrispondenti elettrodi monolitici con effetti sinergici.



Schema 1.6 Elettrodi catalitici basati su schiume per HER, ORR, OER, MOR.

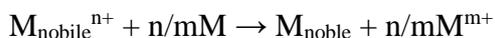
Per i catalizzatori di metalli nobili, i metodi comunemente usati per depositarli su schiume metalliche sono deposizioni elettrochimiche, spontanee e chimiche, che porteranno alla formazione di particelle o film indipendenti sulla superficie di tali schiume.⁵²

1.7.2 Deposizione di Ag su Cu

Tra i metodi deposizione dell'Ag su dei supporti di Cu troviamo “spostamento galvanico” e “elettrodeposizione”.

La reazione di **spostamento galvanico** è un tipo di reazione a singolo stadio che utilizza le differenze tra i potenziali standard di elettrodi di vari elementi, determinando la deposizione di elementi più nobili (Ag) e la dissoluzione di componenti meno nobili (Cu).⁵³ Di solito, richiede solo un piccolo contenitore e non consuma quasi energia. La natura elettrolitica dello spostamento galvanico offre il vantaggio unico e significativo della semplicità. Recentemente, è stato impiegato per fabbricare diversi elettrocatalizzatori per varie reazioni. Tuttavia, sono stati studiati principalmente i metalli nobili, come Pt, Pd, Au e Ag.⁵⁴

Lo spostamento galvanico consiste praticamente nella sostituzione spontanea degli strati superficiali di un metallo ($M = Cu$) con un metallo più nobile ($M_{nobile} = Ag$) dopo l'immersione del primo in una soluzione contenente ioni di quest'ultimo:



La forza trainante di questa reazione è la differenza nei potenziali standard dei metalli ($E^{\circ}_{Mnobile} - E^{\circ}_M > 0$). Il metodo è stato introdotto come un percorso alternativo per la produzione di elettrocatalizzatori poco costosi (a causa della presenza di piccole quantità del metallo nobile sulla superficie del catalizzatore) e più efficienti (dovuti all'interazione metallo-metallo).⁵⁵

Nanostrutture di Ag sono state preparate su templanti di Al o su leghe AlCu⁵⁶ e sono stati preparati su substrati di acciaio inossidabile dendriti di Ag con proprietà superidrofobiche.⁵⁷

L'**elettrodeposizione** è una tecnica conveniente, veloce e versatile per ottenere nanoparticelle su un materiale di supporto conduttivo. Essa viene eseguita applicando un potenziale a un elettrodo e quindi facendo passare corrente attraverso una cella elettrochimica si effettua la riduzione degli ioni metallici dell'elettrolita, del metallo che si vuole far depositare es Ag, che passano alla loro forma metallica.

L'elettrodeposizione offre un buon controllo sul processo di sintesi dal momento che la forza trainante è il potenziale applicato, una quantità che può essere facilmente e precisamente controllata. Fattore estremamente importante, in particolar modo per la preparazione ottimale di elettrocatalizzatori, è la purezza dell'elettrolita. Il principale problema di questa tecnica è però il difficile controllo delle dimensioni e della distribuzione delle nanoparticelle. L'elettrodeposizione è stata utilizzata come approccio relativamente semplice per produrre nanoparticelle di Ag. Tuttavia, le nanoparticelle tendono ad agglomerarsi e formare cluster di particelle di grandi dimensioni o film continuo sul catodo.⁵⁸

2 Parte sperimentale

2.1 Materiali e reagenti utilizzati

Nella seguente tabella viene riportato l'elenco dei composti e delle materie prime utilizzate per la preparazione dei catalizzatori e per l'esecuzione dei test catalitici.

Tabella 2.1 Materiali e reagenti utilizzati

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
NaOH	Pellets	40.0	98	Honeywell
H ₃ BO ₃	Solido bianco	61.8	99.5	Alfa Aesar
Na ₂ SO ₃	Solido bianco	126.0	99	Alfa Aesar
AgNO ₃	Solido bianco	169.9	99.5	Sigma-Aldrich
5-idrossimetilfurfurale (HMF)	Solido giallo	126.1	99	AVA Biochem
Schiume metalliche di Cu	Solido macroporoso	-	-	Alantum
Schiuma metalliche di Ag	Solido macroporoso	-	-	Alantum
HCl	liquido	36.46	-	Sigma-Aldrich
Etanolo	liquido	46.1	100	VWN
Isopropanolo	liquido	60.1	100	VWN

2.2 Preparazione degli elettrocatalizzatori

Gli elettrocatalizzatori utilizzati in questo lavoro di tesi sono delle schiume a cella aperta di rame sulla cui superficie sono state depositate particelle di Ag tramite spostamento galvanico.

Per preparare gli elettrocatalizzatori sono stati ricavati da un foglio di schiuma di Cu con pori di 450 μm . di 300 x 200 x 1.6 mm^3 . dei dischi (del diametro di 10 mm) o lastrine (10 x 16 mm^2). Prima delle deposizioni le schiume sono state lavate con acqua, isopropanolo e acqua per eliminare i possibili contaminanti risultanti del processo di preparazione. Inoltre, data la facilità con cui il Cu si ossida all'aria, il supporto è stato immerso in una soluzione 1 M di HCl, per circa 5 min per rimuovere i possibili ossidi formati sulla superficie, i quali renderebbero disponibile un'area minore per la successiva fase di

deposizione. Dopo aver risciacquato i supporti con acqua per rimuovere le tracce di acido si è passati alla fase di deposizione delle particelle di argento.

Le schiume sono state immerse in una soluzione di AgNO_3 per condurre lo spostamento galvanico. Allo scopo di ottenere il miglior ricoprimento di particelle di Ag sulla superficie delle schiume, e quindi un catalizzatore che abbia delle buone proprietà catalitiche, sono state modificati la concentrazione della soluzione di AgNO_3 , il tempo di spostamento, e la velocità di agitazione della soluzione, Tabella 2.2. Le schiume ricoperte sono state lavate in etanolo assoluto per circa due minuti e posteriormente in acqua.

Il rapporto volume soluzione/dimensione supporto è stato mantenuto costante

Tabella 2.2 Parametri modificati nella preparazione degli elettrocatalizzatori per spostamento galvanico

Concentrazione di AgNO_3	Tempo di deposizione	Velocità di agitazione
5 mM	5 min	-
5 mM	5 min + 5 min	-
5 mM	5 min + 5 s (a -0.1 V)	-
10 mM	5 min	-
10 mM	5 min	500 rpm

2.3 Prove elettrocatalitiche

Le prove elettrocatalitiche sono state condotte in una cella elettrochimica di vetro a tre scomparti i quali sono separati tramite due setti porosi in vetro (Figura 2.1). Nel compartimento centrale (catodico) sono stati inseriti l'elettrodo di lavoro (working electrode. WE) e l'elettrodo di riferimento a calomelano (RE. SCE). Mentre negli altri due scomparti sono stati inseriti i controelettrodi, dei filli di Pt di 25 cm di lunghezza.

L'elettrodo di lavoro è l'elettrodo in un sistema elettrochimico su cui si sta verificando la reazione di interesse. L'elettrodo di riferimento è un elettrodo che ha un potenziale elettrodico stabile e ben noto ed è usato come un punto di riferimento nella cella elettrochimica per il controllo e la misurazione dei potenziali. Il controelettrodo (noto anche come elettrodo ausiliario), è un elettrodo che viene utilizzato per chiudere il circuito di corrente nella cella elettrochimica e solitamente non partecipa alla reazione.

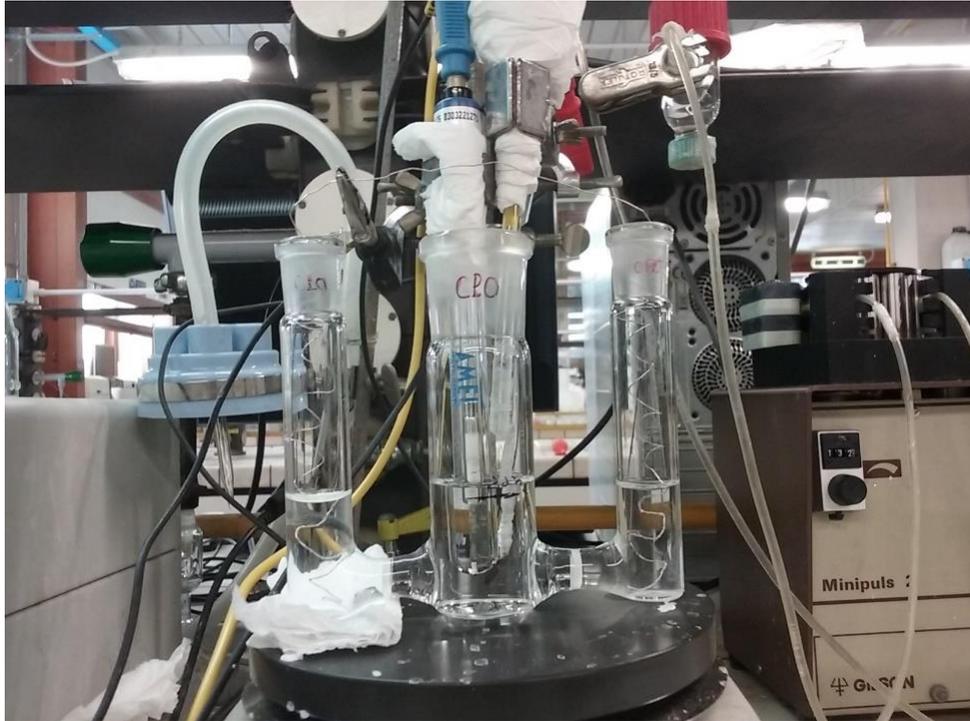


Figura 2.1 Cella elettrochimica di vetro a tre scomparti.

La cella è stata collegata ad un potenziostato (Figura 2.2). Metrohm Autolab PGSTAT12, che controlla accuratamente il potenziale che si instaura tra il contro elettrodo (CE) e l'elettrodo di lavoro (WE) in modo che la differenza di potenziale tra l'elettrodo di lavoro (WE) e l'elettrodo di riferimento (RE) sia ben definita e corrisponde al valore scelto. Questo valore viene accuratamente controllato, in qualsiasi momento durante la misurazione utilizzando un meccanismo di feedback negativo. Come si può vedere dal diagramma, il CE è collegato all'uscita di un blocco elettronico che si chiama Control Amplifier (CA) che forza la corrente a fluire attraverso la cella. Il valore della corrente viene misurato utilizzando un follower di corrente (LowCF) o uno shunt (HighCR), rispettivamente per le correnti basse e alte. La differenza di potenziale viene misurata sempre tra RE e S con un amplificatore differenziale (Diffamp). Poiché questo strumento utilizzato può funzionare sia da potenziostato che da galvanostato a seconda della modalità di utilizzo dello strumento l'interruttore PSTAT / GSTAT viene impostato di conseguenza. Il segnale viene quindi inserito nel punto di somma (Σ) che, insieme alla forma d'onda impostata dal convertitore digitale-analogico (E_{in}), verrà utilizzato come ingresso per l'amplificatore di controllo.

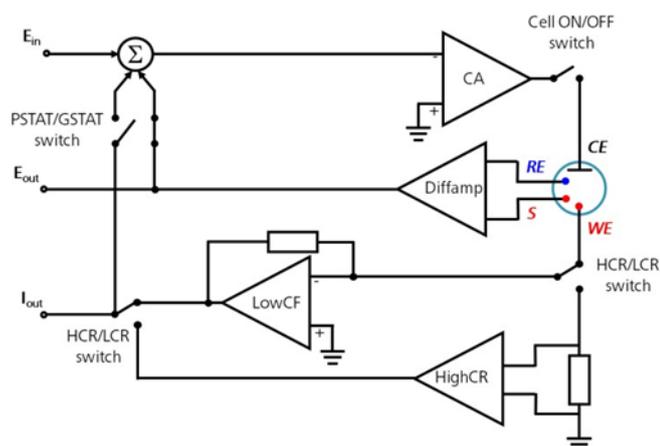


Figura 2.2. Schema base di un potenziostato/galvanostato.

La riduzione dell'HMF è stata studiata usando delle soluzioni di HMF 0.02 e 0.05 M in tampone borato a pH 9.2. Nelle soluzioni è stato flussato N₂ prima dell'inizio di ogni singola prova per rimuovere l'ossigeno disciolto. La soluzione è stata versata nello scomparto centrale. Nei due scomparti del CE è stata versata una soluzione dello stesso tampone di borato contenente questa volta NaSO₃ 1 M.

L'attività elettrocatalitica è stata valutata tramite voltammetria a scansione lineare (LSV) e cronoamperometria (CA) a potenziale costante.

La voltammetria a scansione lineare (LSV) è una tecnica voltammetrica in cui il potenziale di un elettrodo di lavoro viene fatto variare nel tempo a velocità comprese generalmente tra 2 e 50 mV/s. La corrente viene registrata in funzione del potenziale applicato all'elettrodo di lavoro e si ottiene così un voltammogramma.

Nel presente lavoro di tesi le LSV sono state condotte tra 0.0 V e -1.4 V a velocità di scansioni di 1 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s sia con che senza HMF.

Nella cronoamperometria (CA) il potenziale dell'elettrodo di lavoro viene mantenuto costante e la corrente risultante dai processi faradici che si verificano all'elettrodo viene monitorata in funzione del tempo. Le CA sono state effettuate a potenziali di -1.1 V, -1.2 V, -1.3 V vs SCE utilizzando un tempo di analisi di 2000 s.

2.4 Analisi dei prodotti di reazione

La miscela di reazione è stata analizzata tramite cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC). L'HPLC è una forma di cromatografia su colonna che pompa una miscela campione o analita in un solvente (o miscela di solventi), nota come fase mobile, ad alta

pressione attraverso una colonna ricoperta con materiale cromatografico, indicato come fase stazionaria perché è tenuto in posizione dall'hardware della colonna. L'HPLC ha la capacità di separare e identificare composti presenti in qualsiasi campione che può essere sciolto in un liquido in concentrazioni di tracce a partire da parti per trilione. Il tempo di ritenzione del campione varierà in base all'interazione tra la fase stazionaria, le molecole analizzate e il solvente o la miscela utilizzati. Mentre il campione attraversa la colonna, interagisce tra le due fasi a velocità diverse, principalmente a causa delle diverse polarità negli analiti. Gli analiti che hanno la minima quantità di interazione con la fase stazionaria o la maggior quantità di interazione con la fase mobile usciranno più velocemente dalla colonna. Sebbene l'iniezione manuale dei campioni sia ancora possibile, la maggior parte delle HPLC (come quella utilizzata per le nostre analisi) sono ora completamente automatizzate e controllate dal computer. L'iniettore, o campionatore automatico, introduce il solvente in un flusso di fase mobile che trasporta il campione nella colonna ad alta pressione. Per osservare bande dei composti separati mentre eluiscono dalla colonna è necessario un rivelatore che successivamente invia l'informazione a un computer che genera il cromatogramma.

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 50 mm, 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.

I dati ottenuti sono stati acquisiti a due differenti lunghezze d'onda e tempi di eluizione:

- 2 min a 283 nm per l'HMF
- 1.6 min a 223 nm per il BHMF

Conversioni, selettività ed efficienza faradica (FE) sono state calcolate con le seguenti equazioni:

$$\text{Conversione di HMF (\%)} = \frac{\text{moli di HMF consumato}}{\text{moli di HMF iniziali}} \times 100$$

$$\text{Selettività di BHMF (\%)} = \frac{\text{moli di BHMF formato}}{\text{moli di HMF consumato}} \times 100$$

$$FE(\%) = \frac{\text{moli di BHMF formato}}{\text{carica tolata traferita}/(Fx2)} \times 100$$

Dove F è la costante di Faraday.

2.5 Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori

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

Per determinare la morfologia dei nostri campioni sono state effettuate delle analisi SEM (Scanning Electron Microscope), mentre per ottenere la composizione della superficie è stata eseguita un'analisi EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Il SEM è uno strumento che consente di esaminare un'area di interesse a ingrandimenti estremamente elevati e produce immagini ad alta risoluzione e profondità di campo dettagliate a differenza di quelle ottenibili con la normale microscopia ottica. Allo stesso tempo l'EDS può essere utilizzata per ottenere risultati elementari semi-quantitativi su posizioni molto specifiche all'interno dell'area di interesse.

Per effettuare l'analisi il campione è posto all'interno della camera a vuoto situata nella parte inferiore della colonna SEM. Una sorgente di elettroni, situata nella parte superiore della colonna, produce un fascio di elettroni che passa attraverso la colonna e incide sul campione. Il fascio di elettroni viene diretto e focalizzato da magneti e lenti all'interno della colonna SEM mentre si avvicina al campione. Il raggio "oscilla" attraverso il campione facendo sì che parte degli elettroni venga riflessa dal campione e parte venga assorbita. I rivelatori specializzati ricevono questi elettroni e elaborano il segnale in un formato utilizzabile. In genere, i tre diversi rivelatori utilizzati sono indicati come: elettrone secondario, retrodiffusione e Raggi X. Il rivelatore di elettroni secondari viene utilizzato principalmente per osservare la struttura o le strutture superficiali associate al campione. Questo rivelatore converte gli elettroni riflessi dalla superficie del campione in un segnale che può essere visualizzato come un'immagine su un monitor che può essere

catturata come una fotografia, se lo si desidera. Le immagini SEM sono in scala di grigio rispetto al colore perché gli elettroni rilevati sono effettivamente al di là dello spettro luminoso. Il rivelatore di retrodiffusione esso opera in modo simile al rivelatore di elettroni secondari, in quanto "legge" gli elettroni che vengono riflessi dal campione e ne produce un'immagine. Per questo tipo di rivelatore, tuttavia, la scala di grigi osservata è un risultato diretto degli elementi presenti nell'area d'interesse. Elementi con un numero atomico più alto assorbiranno più elettroni di un elemento con un numero atomico inferiore. Le aree costituite quindi da elementi più leggeri appariranno molto più scure sulla scala di grigi rispetto ad un'area contenente un elemento più pesante. Per quanto riguarda il rivelatore di raggi X è un il tipo di rivelatore utilizzato per eseguire l'EDS. Quando il fascio di elettroni del SEM stesso colpisce la superficie del campione, gli elettroni all'interno degli atomi di questa area di interesse sono portati a uno stato eccitato. Quando gli elettroni in questi atomi tornano al loro stato fondamentale, viene emessa una caratteristica radiazione a raggi-X che viene quindi raccolta dal rivelatore e fornendo informazioni sulla composizione elementare dell'area.

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato per le nostre analisi 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.

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.

2.5.2 Diffrazione ai raggi X

La diffrazione ai raggi X (XRD) è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva utilizzata per studiare dei solidi cristallini riuscendone ad ottenere informazioni sulla tipologia delle fasi che sono presenti e sulla loro cristallinità. Questo è reso possibile dal momento che i raggi X sono radiazioni elettromagnetiche con lunghezze d'onda nell'intervallo 0.05-0.25 nm, dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche nei solidi. Questa tecnica sfrutta i fenomeni di diffrazione che si osservano quando una radiazione X incidente su di un campione, dopo essere passata attraverso un monocromatore, interagisce con il reticolo cristallino in base alla distanza interplanare d e in funzione dell'angolo di diffrazione θ (Figura. 2.3).

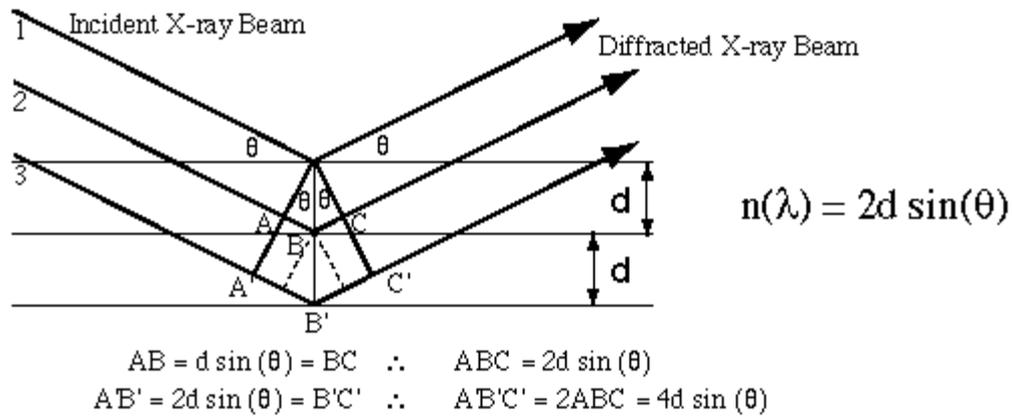


Figura 2.3. Teoria della diffrazione a raggi X.⁵⁹

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.

Quando le onde si sovrappongono ha luogo il fenomeno di interferenza che dipende dagli angoli di incidenza della radiazione. In base a questi angoli si può avere, se le onde sono in fase, interferenza costruttiva e qui l'intensità della radiazione aumenta oppure, se le onde sono fuori fase, si avrà un'interferenza distruttiva e si avrà una diminuzione di intensità. Si avrà interferenza costruttiva solo quando la differenza di cammino ottico tra due raggi ($2d \sin\theta$) è uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda ($n\lambda$). Quando questa condizione non si verifica si ha il caso opposto ovvero un'interferenza distruttiva.⁵⁹

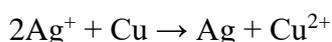
Le analisi sono state effettuate con un diffrattometro PANanalytical Xpert con detector Xcelerator, che utilizza come sorgente di raggi X un anodo al rame ($K\alpha$, $\lambda = 0.15418$ nm). Le misure per le nostre schiume sono state condotte su un intervallo di 2θ da 5° a 40° con uno step size di 0.07° e tempo per step di 10 min.

3. Risultati e discussione

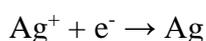
Nel presente lavoro di tesi sono stati sviluppati degli elettrodi 3D a base di Ag depositato su delle schiume di Cu per la riduzione elettrocatalitica dell'5-idrossimetilfurfurale (HMF) a bis-idrossimetilfurfurano (BHMF). Lo studio ha coinvolto l'ottimizzazione del processo di preparazione degli elettrocatalizzatori e dei parametri di reazione per migliorare le prestazioni dei catalizzatori 3D. Infatti, è riportato in letteratura che la deposizione di nanoparticelle aventi una struttura dendritica su una lamina di Cu permette di ottenere un catalizzatore con proprietà catalitiche promettenti nei confronti della riduzione selettiva di HMF a BHMF.⁵²

3.1. Ottimizzazione del processo di preparazione degli elettrocatalizzatori

Gli elettrocatalizzatori sono stati preparati per spostamento galvanico, cioè una reazione in cui si ha la sostituzione spontanea degli strati superficiali di un metallo (Cu) con un altro (Ag) sfruttando la differenza di potenziali standard tra gli stessi ($E^{\circ}_{\text{Ag}} = 0.799 \text{ V}$; $E^{\circ}_{\text{Cu}} = 0.337 \text{ V}$):



Come precursore per preparare i nostri campioni è stata impiegata una soluzione acquosa di AgNO_3 . I campioni sono stati quindi preparati modificando la concentrazione del precursore e il tempo di deposizione. Inoltre, lo spostamento è stato combinato con il metodo di elettrodeposizione di particelle di Ag tramite applicazione di un potenziale catodico per brevi periodi di tempo.



L'attività elettrocatalitica nella riduzione dell'HMF dei campioni preparati è stata valutata in una cella elettrochimica a tre scomparti usando una soluzione acquosa 0.02 M di HMF in tampone borato (pH 9.2) e mantenendo la soluzione sotto agitazione a 500 rpm. Sono state condotte dapprima delle voltammetrie a scansione lineare (LSV) a potenziali catodici (da 0.0 a -1.4 V vs SCE, velocità di scansione 1 mV/s) in assenza e in presenza di HMF. Le LSV in assenza di HMF, cioè condotte nella soluzione di tampone borato, hanno permesso di studiare il contributo della reazione di riduzione dell'acqua:



che fa diminuire l'efficienza faradica e dà luogo alla produzione di H_2 gassoso. Inoltre, la prima LSV in borato permette di ridurre il rame che è stato ossidato durante lo spostamento galvanico o in contatto con l'aria. Ciò è dimostrato dall'assenza nelle LSV in borato successive di picchi relativi alla riduzione di ossidi di Cu.

Le LSV condotte nella soluzione contenente HMF e borato permettono invece di conoscere il potenziale al quale le molecole di HMF vengono ridotte. Per valutare la conversione di HMF, selettività in BHMF ed efficienza faradica si è applicato il potenziale catodico scelto dalle LSV per un tempo di 2000 s. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli sulle schiume di solo Cu e Ag.

3.1.1 Schiume di Cu e Ag

Le immagini SEM delle schiume di Cu e di Ag sono mostrate nella Figura 3.1

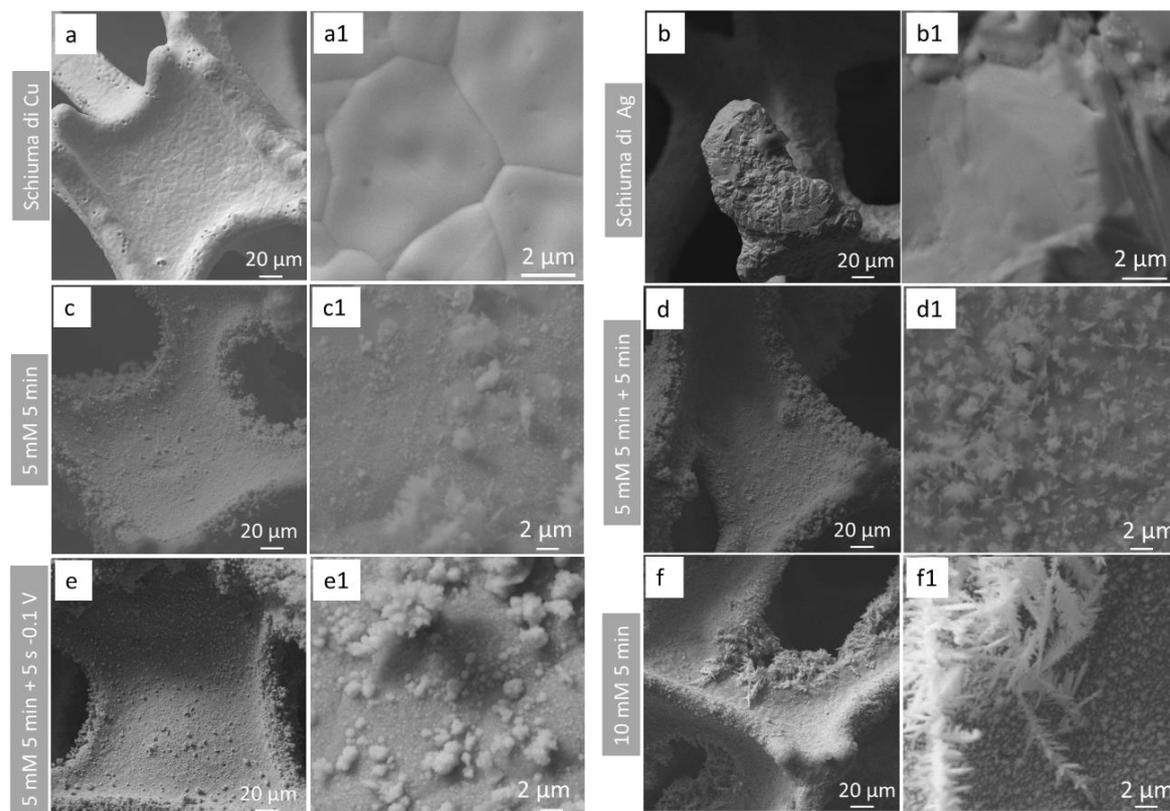


Figura 3.1 Immagini SEM della superficie di una schiuma di: Cu (a, a1), Ag (b, b1), Ag/Cu: 5 mM 5 min (c, c1), 5 mM 5 min + 5 min (d, d1), 5 mM 5 min + 5 s -0.1 V (f, f1), 10 mM 5 min (e, e1).

Dalle immagini in Figura 3.1 a-a1, b-b1) si osserva che le schiume di Cu e di Ag presentano una struttura in bulk compatta tipica dei metalli, inoltre è possibile osservare i bordi dei grani. I pori delle schiume sono di circa 450 μm . Le schiume sono dei materiali macroporosi con valori di area superficiale specifica bassi non misurabili tramite assorbimento/desorbimento di N_2 .

Le voltammetrie a scansione lineare (LSV) in assenza e in presenza di HMF condotte sulle schiume di Cu e Ag immerse in soluzioni in assenza e presenza di HMF sono mostrate nelle Figure 3.2a e 3.2b, rispettivamente.

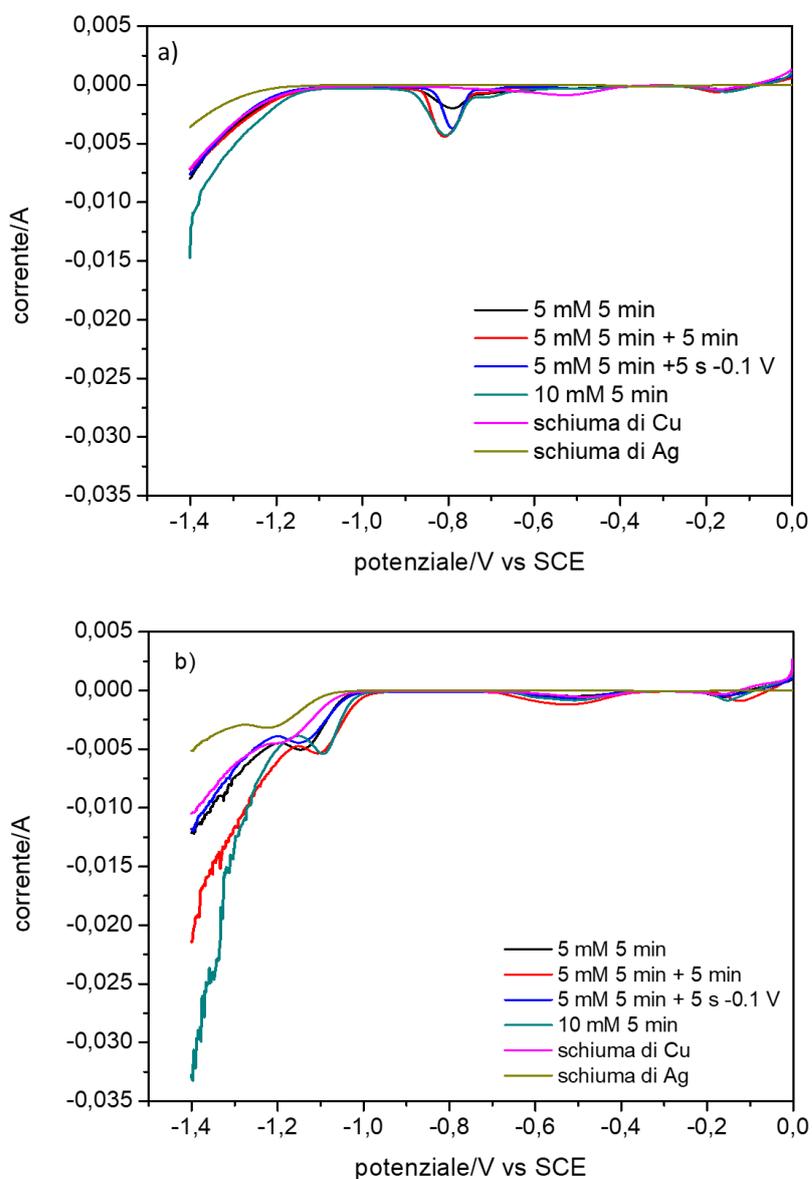


Figura 3.2 Voltammetrie a scansione lineare condotte in soluzioni di borato (a) e borato e HMF (b) tra 0.0 V e -1.4 V vs SCE a velocità di scansioni di 1 mV/s su schiume di: Cu (rosa), Ag (giallo), Ag/Cu: 5 mM 5 min (nero), 5 mM 5 min + 5 min (rosso), 5 mM 5 min + 5 s -0.1 V (blu), 10 mM 5 min (verde).

Nelle voltammetrie in borato il passaggio di corrente inizia da un potenziale di -1.15 V e -1.20 V vs SCE rispettivamente per la schiuma di Cu e di Ag, ed è attribuito alla riduzione dell'acqua, infatti è possibile osservare la formazione di bolle sulla superficie degli elettrodi. Lo scambio di corrente a potenziali meno catodici per la schiuma di Cu e la maggiore corrente scambiata, indica che la riduzione dell'acqua risulta favorita sulla schiuma di Cu rispetto alla schiuma di Ag. Nella voltammetria condotta sulla schiuma di Cu si osserva un piccolo picco intorno a -0.5 V vs SCE che potrebbe essere dovuto alla riduzione di ossidi presenti sulla superficie. Tale picco risulta assente nella voltammetria della schiuma di Ag, in accordo con la maggior stabilità all'ossidazione dell'Ag. All'aggiunta di HMF si osserva che il passaggio di corrente avviene a potenziali meno catodici indicando che la riduzione di HMF è favorita rispetto alla riduzione dell'acqua. Inoltre, la riduzione di HMF inizia a potenziali meno catodici sulla schiuma di Cu che sulla schiuma di Ag, indicando che tale processo è favorito sul Cu.

Dalle curve di riduzione e di studi preliminari si è scelto di condurre le prove di elettroreduzione dell'HMF impostando un potenziale catodico di -1.3 V vs SCE per un tempo costante di 2000 s (Figura 3.3). Perciò la quantità di carica (in Coulomb, C) scambiata durante le prove elettrocatalitiche dipenderà dall'attività dei campioni.

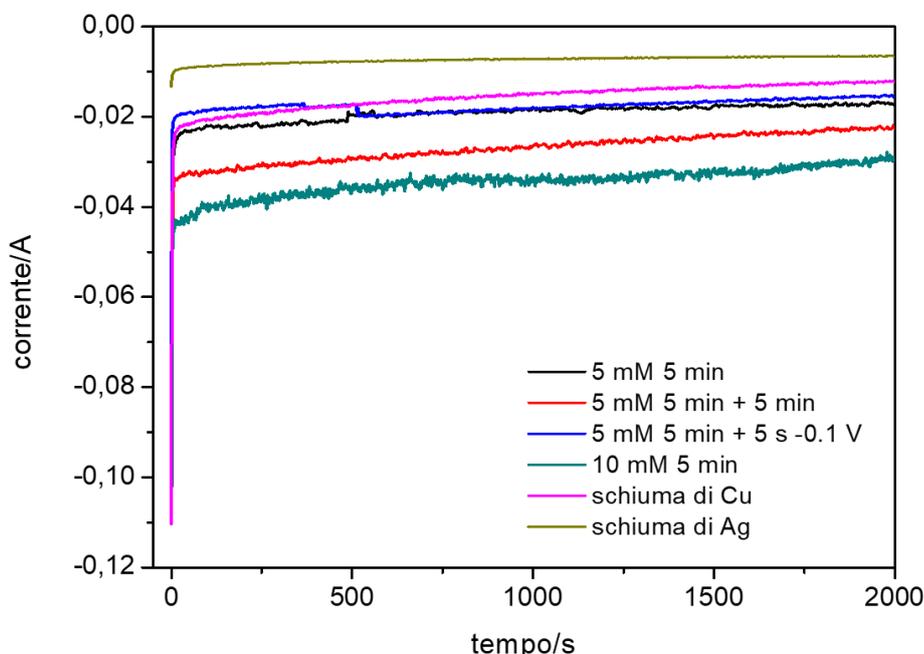


Figura 3.3 Corrente registrata durante l'applicazione di un potenziale di -1.3 V vs SCE per 2000 s su schiume di: Cu (rosa), Ag (giallo), Ag/Cu: 5 mM 5 min (nero), 5 mM 5 min + 5 min (rosso), 5 mM 5 min + 5 s -0.1 V (blu), 10 mM 5 min (verde) in una soluzione di HMF 0.02 M in tampone borato (pH = 9.2).

Innanzitutto, bisogna considerare che la corrente faradica registrata può includere sia la riduzione dell'HMF che la riduzione dell'acqua a H₂ gassoso. È quindi necessario bilanciare le due reazioni di riduzione controllando i parametri elettrochimici per ottenere una buona resa nella formazione di BHMF. I valori di conversione, selettività in BHMF ed efficienza faradica sono dei parametri che permettono di valutare e monitorare l'andamento delle reazioni elettrocatalitiche come mostrato in Figura 3.4.

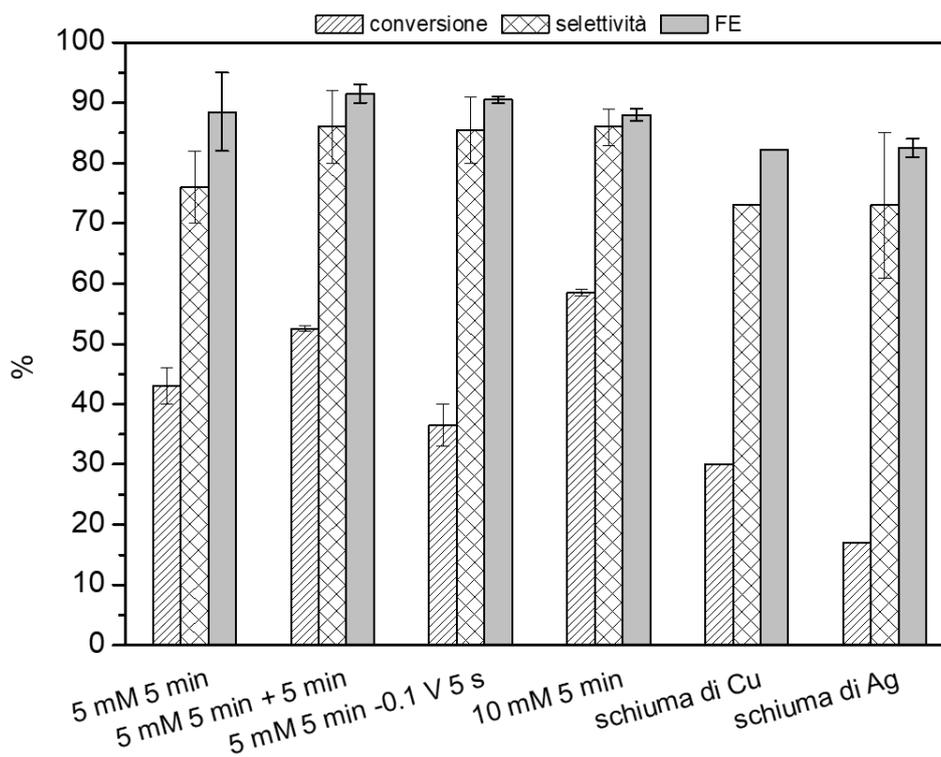


Figura 3.4 Conversione, selettività e FE ottenute nelle prove catalitiche condotte a -1.3 V vs SCE per 2000 s in una soluzione di HMF 0.02 M in tampone borato (pH = 9.2) su schiume di Cu e Ag e Ag /Cu: 5 mM 5 min; 5 mM 5 min + 5min; 5 mM + 5 min a -0.1 V 5s; 10 mM 5 min.

Durante l'applicazione del pulso catodico a -1.3 V vs SCE per 2000 s (Figura 3.3) si osserva un aumento iniziale della corrente scambiata che diminuisce molto velocemente nei primi secondi di reazione fino a raggiungere il plateau di corrente limite, dove la corrente è limitata dal trasporto di massa. Mentre sulla schiuma di Ag il valore di corrente si mantiene quasi costante (circa -0.01 A) durante tutta la durata della prova. Per la schiuma di Cu, la corrente scambiata è superiore e diminuisce progressivamente col tempo di reazione fino a raggiungere un valore di circa -0.01 A. La maggiore intensità di corrente scambiata è indice di una migliore attività nei confronti della reazione di riduzione di HMF, una maggiore quantità nel tempo di HMF è stata convertita, anche se il contributo della

riduzione dell'acqua non si può escludere in accordo con le precedenti analisi voltammetriche. Infatti, anche se entrambe le schiume di Cu e Ag mostrano valori simili di selettività in BHMF (73 %) ed efficienza faradica (72 %), la schiuma di Cu raggiunge valori di conversione più elevati (30 % rispetto al 17 % del campione di Ag), Figura 3.4. La diminuzione della corrente scambiata durante la prova potrebbe indicare una diminuzione della velocità di conversione dell'HMF, che può essere relazionata con una diminuzione della concentrazione di HMF nel tempo o con modifiche nella superficie dell'elettrodo.

Sembrerebbe quindi evidente che l'uso della sola schiuma di Cu proporziona una migliore attività catalitica rispetto alla schiuma di Ag. Tuttavia, la schiuma di Cu non può essere impiegata da sola a causa della spiccata tendenza del Cu a formare ossidi, che anche se ridotti durante la reazione porterebbero condurre nel tempo ad una disattivazione del catalizzatore, e inoltre non è possibile raggiungere dei valori di conversione in HMF e selettività in BHMF superiori. L'Ag d'altronde possiede una stabilità nei confronti dell'ossidazione decisamente maggiore rispetto a Cu e se depositato sotto forma di nanoparticelle è possibile aumentare la sua attività elettrocatalitica, cioè raggiungere valori di conversioni, selettività e FE vicine al 100 %.¹

Sfruttando il metodo dello spostamento galvanico e l'elevata superficie geometrica della schiuma di Cu rispetto ad una lamina di Cu riportata nella letteratura, sono state preparate delle schiume di Cu modificate con Ag ed è stata studiata l'influenza delle proprietà di Ag (quantità, dimensioni delle particelle, morfologia) sull'attività elettrocatalitica nei confronti della reazione di riduzione di HMF come mostrato nelle sezioni seguenti.

3.1.2 Schiume Ag/Cu: 5 mM 5 min

Come fase iniziale nello studio della preparazione degli elettrocatalizzatori 3D Ag/Cu è stata analizzata una schiuma preparata per spostamento galvanico utilizzando una soluzione di AgNO₃ 5 mM e un tempo di deposizione di 5 min, in base a risultati ottenuti in precedenza nel gruppo di ricerca.

Dalle immagini SEM del campione nelle Figure 3.1 c-c1 si osserva la formazione, sulla superficie piatta della schiuma di Cu, di un primo strato di particelle sferiche di circa 140 ± 98 nm. Questo strato ha uno spessore sottile e non è presente in alcune aree della

superficie. Nel secondo strato si ha la formazione di agglomerati con particelle di 440 ± 100 nm e aghi di 805 ± 315 nm. Inoltre, sui bordi dei pori della schiuma si nota la presenza di dendriti di Ag di 4.1 ± 1.7 μ m formati da nanoparticelle.

La voltammetria condotta nel tampone borato (Figura 3.2a) presenta una scarica di corrente che inizia a -1.15 V come nel caso della sola schiuma di Cu, indicando che la reazione di riduzione dell'acqua è ancora favorita rispetto alla schiuma di Ag. Si osserva inoltre la presenza di un picco relativo alla riduzione di ossidi di Cu intorno a -0.8 V. Ciò è confermato dalla successiva scomparsa del picco nella seconda voltammetria.

Nella voltammetria condotta in presenza di HMF (Figura 3.2b) si osserva che depositando delle particelle di Ag sulla schiuma di Cu la riduzione inizia a potenziali meno catodici che sulle schiume di Ag e di Cu, e il picco di riduzione è più intenso. Ciò indicherebbe che le particelle di Ag depositate migliorano l'attività nella riduzione dell'HMF rispetto alle sole schiume di Cu e di Ag. Infatti, la corrente scambiata durante l'applicazione di un potenziale di -1.3 V per 2000 s aumenta notevolmente rispetto alle schiume di Cu e Ag. Anche se diminuisce lentamente nel tempo la corrente è sempre superiore durante la durata della prova.

La migliore attività del campione Ag/Cu preparato rispetto alle sole schiume di Cu e di Ag è confermata dai valori di conversione di HMF, selettività in BHMF ed efficienza faradica (Figura 3.4). Infatti, è possibile aumentare la conversione in HMF fino a 43 % e la selettività in BHMF a 76 %. raggiungendo una FE del 86 %. Questo mostra che la superficie della schiuma così ottenuta presenta un maggior numero di siti attivi che possono dipendere dalla quantità di nanoparticelle di Ag formatesi, le sue dimensioni, morfologie e distribuzione.¹

Poiché le proprietà catalitiche dipendono dal grado di ricoprimento delle particelle di Ag sulla superficie della schiuma di Cu, e delle sue proprietà (dimensioni, morfologia), allo scopo di migliorare il ricoprimento è stato effettuato un doppio ricoprimento eseguendo due spostamenti galvanici consecutivi di 5 min utilizzando per entrambi una soluzione di AgNO₃ 5 mM.

3.1.3 Schiume Ag/Cu: 5 mM 5 min + 5 min

Le immagini SEM nelle Figure 3.1d-d1 mostrano che raddoppiando il tempo di deposizione si ha un aumento del numero e delle dimensioni delle particelle di Ag nel primo strato (240 ± 51 nm) e che sono distribuite più omogeneamente rispetto al campione con rivestimento singolo. Nel secondo strato si nota, diversamente dal caso precedente, la sola presenza di strutture aghiformi di 900 ± 240 nm. Inoltre, una maggiore crescita delle dendriti di Ag ha luogo sul bordo dei pori (5.2 ± 1.5 μ m).

Le modifiche nel ricoprimento della schiuma hanno un effetto soltanto nelle voltammetrie condotte in presenza di HMF (Figure 3.2a e 3.2b). Infatti, le voltammetrie in borato hanno mostrato un andamento simile a quello del campione precedente. Invece, nella voltammetria condotta in presenza di HMF (Figura 3b) si osserva che la riduzione inizia a potenziali meno catodici (circa -1.0 V) rispetto al campione precedente, inoltre il picco di riduzione è lievemente più intenso. Ciò indica che il catalizzatore è più attivo di quello ottenuto con spostamento singolo, probabilmente correlato al migliore ricoprimento dell'Ag sulla superficie.

Come previsto dalle analisi voltammetriche e SEM, la corrente registrata durante l'applicazione del pulso catodico a -1.3 V aumenta rispetto al campione precedente. Si osserva inoltre che la corrente diminuisce più velocemente nel tempo rispetto al campione preparato in 5 min, raggiungendo un valore finale di circa -0.02 A.

L'aumento delle prestazioni elettrocatalitiche è confermato dai risultati mostrati in Figura 3.4. Si osserva infatti un aumento del 22 % della conversione di HMF e del 13 % della selettività in BHMF e un lieve aumento del 3 % delle FE raddoppiando il tempo di deposizione, raggiungendo rispettivamente valori del 52 %, 86 % e 91 %. Ciò confermerebbe che è possibile migliorare l'attività dell'elettrodo nei confronti della riduzione selettiva di HMF a BHMF aumentando il grado di ricoprimento.

3.1.4 Schiume Ag/Cu: 5 mM 5 min + 5 s -0.1 V

Come alternativa a condurre uno spostamento galvanico raddoppiando il tempo di deposizione, lo spostamento galvanico di 5 min è stato combinato con una successiva

elettrodeposizione di Ag condotta a un potenziale di -0.1 V per 5 s, utilizzando per entrambe una soluzione di AgNO₃ 5 mM.

Le immagini SEM del campione nelle Figure 1e-e1 mostrano che combinando lo spostamento galvanico con l'elettrodeposizione si ha un aumento delle dimensioni delle particelle di Ag nel primo strato (161 ± 31 nm) e non si ottiene una distribuzione omogenea delle stesse. Inoltre, le particelle, presenti nel secondo strato per il campione con singolo ricoprimento dopo lo spostamento iniziale si sono successivamente agglomerate per formare particelle più grandi (1000-1200 nm) e non omogenee. Ciò può essere dovuto all'accrescimento, durante l'elettrodeposizione, delle particelle formati durante il primo ricoprimento. Inoltre, si osserva una maggiore crescita (fino a 10 µm), rispetto al caso precedente, delle dendriti sul bordo dei pori della schiuma.

Il campione così preparato ha mostrato un andamento simile a quello dei campioni precedenti nella voltammetria condotta in borato (Figura 3.2a). Mentre nella voltammetria in presenza di HMF la riduzione, pur iniziando agli stessi potenziali del campione 5 mM 5 min, raggiunge valori meno elevati di corrente, picco meno intenso, indice di una diminuzione dell'attiva. Questo peggioramento è stato associato alla formazione di particelle di Ag di maggiori dimensioni con conseguente diminuzione del rapporto superficie/volume e quindi di un minor numero di siti attivi sulla superficie della schiuma. Infatti, durante la cronoamperometria si osserva una diminuzione dell'intensità di corrente scambiata.

Le diminuzioni delle prestazioni catalitiche sono confermate dai dati di conversione, selettività ed efficienza faradica (Figura 3.4). La conversione di HMF (36 %) è circa il 15 % minore rispetto alla schiuma preparata soltanto per spostamento galvanico anche se la selettività (86 %) e FE (91 %) aumentano rispettivamente del 13 % e 3 %. La diminuzione della attività delle particelle riduce il contributo anche delle reazioni secondarie che danno luogo ai sottoprodotti.

3.1.5 Schiume Ag/Cu: 10 mM 5 min

Infine, per ottenere un maggior ricoprimento della superficie della schiuma di Cu è stata preparata un ulteriore campione utilizzando una soluzione di AgNO₃ 10 mM e un tempo di deposizione di 5 min. Un aumento di concentrazione dovrebbe fornire un maggior

numero di ioni Ag^+ che possono quindi formare un maggior numero di nuclei cristallini sulla superficie della schiuma di Cu, permettendo perciò di ottenere un maggior ricoprimento.

Dalle immagini SEM del campione nelle Figure 3.1 f-f1 si osserva che il rivestimento in questo caso è il migliore tra i quattro campioni preparati poiché è più omogeneo e presenta un maggior numero di particelle di piccole dimensioni (143 ± 30 nm) con morfologia sferica e aghiforme. Inoltre, si osserva un'ulteriore crescita delle dendriti sui bordi dei pori (ad esempio alcune dendriti osservate hanno dimensioni fino a $20 \mu\text{m}$).

Il campione così ottenuto ha mostrato un andamento simile ai precedenti nella voltammetria condotta nella soluzione di tampone borato ma non in presenza di HMF (Figura 3.2b). La scarica dovuta alla riduzione dell'HMF inizia allo stesso potenziale del campione $5 \text{ mM } 5 \text{ min} + 5 \text{ min}$ e presenta un picco più intenso, indice di una maggiore quantità di HMF consumato.

Infatti, durante l'applicazione del potenziale catodico a -1.3 V per 2000 s (Figura 3.3) ha luogo un aumento dell'intensità di corrente scambiata di circa 1.3 volte rispetto a quella registrata col campione ottenuto con doppio rivestimento e circa il doppio rispetto a quella registrata col singolo rivestimento.

I valori di conversione, selettività ed efficienza faradica ottenuti confermano le precedenti analisi voltammetriche e cronoamperometriche, mostrano infatti che la schiuma così ottenuta presenta un'attività catalitica migliore rispetto a quella ottenuta con una concentrazione 5 mM e due successive deposizioni di 5 min (Figura 3.4). Si osserva un aumento di conversione di HMF del 10% , raggiungendo il 58% , con una selettività in BHMF pressoché invariata (86%) e una diminuzione di soltanto il 3% di FE (88%). Questo aumento si può relazionare con una maggior quantità di Ag e quindi un maggior numero di siti attivi sulla superficie della schiuma e confermano che l'utilizzo di una soluzione 10 mM offre un maggior numero di ioni Ag^+ che raggiungono la superficie della schiuma di Cu.

Da le prove preliminari è stato possibile individuare le condizioni di sintesi che permettono di ottenere un elettrocatalizzatore con delle prestazioni catalitiche promettenti per la

riduzione selettiva dell'HMF a BHMF, cioè spostamento galvanico con una soluzione 10 mM e un tempo di deposizione di 5 min.

3.2 Ottimizzazione della fase di preparazione del catalizzatore

Lo spostamento galvanico dipende, come visto in precedenza, dalla concentrazione della soluzione dello ione del metallo che si vuole far depositare (Ag^+) e dalla velocità con cui gli ioni riescono a diffondere sulla superficie che si vuole ricoprire (schiuma di Cu). Agitando la soluzione aumenta la velocità di trasferimento degli ioni Ag^+ alla superficie della schiuma, poiché diminuiscono i gradienti di concentrazione tra il bulk della soluzione e la superficie. Tali gradienti porterebbero ad una diminuzione del trasferimento di massa verso la superficie della schiuma. Agitando la soluzione è possibile quindi migliorare il ricoprimento e ciò è importante poiché nel migliore campione ottenuto senza agitazione si osservava ancora qualche disomogeneità specialmente sulle superfici dei pori o al loro interno.

Per migliorare la distribuzione delle particelle di Ag sulla superficie della schiuma di Cu è stata quindi preparato un campione come in precedenza (AgNO_3 10 mM 5 min) ma agitando la soluzione di AgNO_3 durante lo spostamento galvanico a 500 rpm.

Dalle immagini SEM del campione nelle Figure 3.5 b-b1 in confronto con le Figure 3.5 a-a1 si osserva che l'agitazione durante lo spostamento galvanico permette di migliorare la quantità e l'omogeneità del ricoprimento. Nel primo stato si nota infatti un aumento della quantità di Ag depositato e una migliore distribuzione così come una diminuzione di dimensioni di particelle (110 ± 23 nm). Nel secondo stato invece vediamo la presenza di particelle sferiche di dimensioni maggiori (225 ± 37 nm). Inoltre, sembra che l'agitazione comporti una diminuzione delle dimensioni delle dendriti sui bordi dei pori rispetto al campione ottenuto senza agitazione (Figura 3.5a1). È stata osservata infatti la presenza di dendriti fino a $15 \mu\text{m}$.

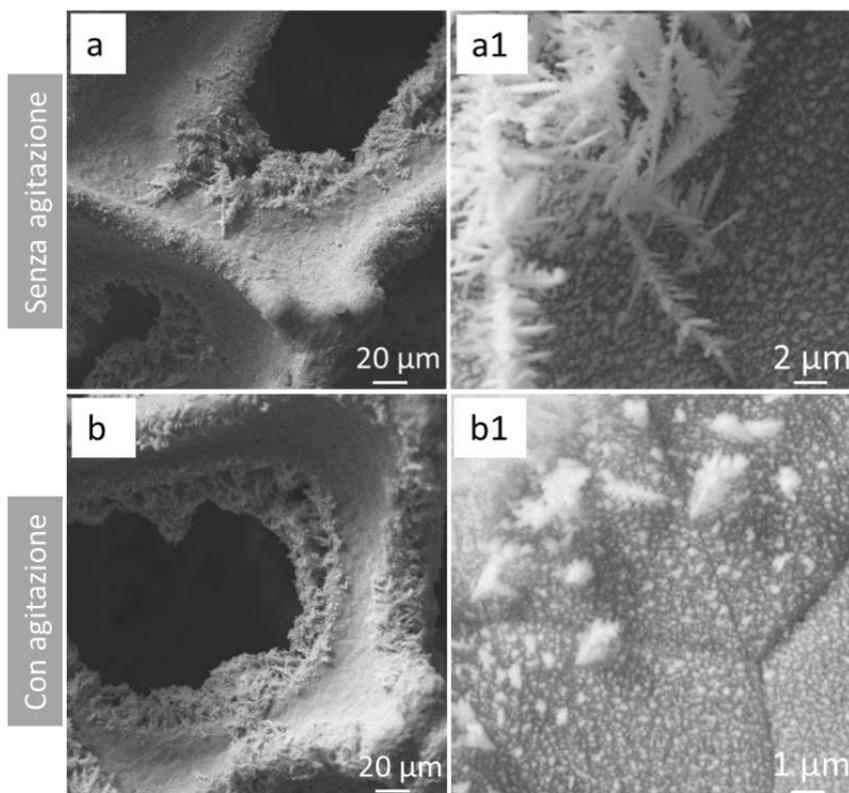


Figura 3.5 Immagini SEM di campioni 10 mM 5 min ottenuti senza agitazione (a, a1) e con agitazione (b, b1).

Le differenze nel ricoprimento, come per i campioni studiati in precedenza, sono evidenti nelle voltammetrie condotte in presenza di HMF (Figura 3.6b) piuttosto che in quelle registrate soltanto col tampone borato (Figura 3.6a).

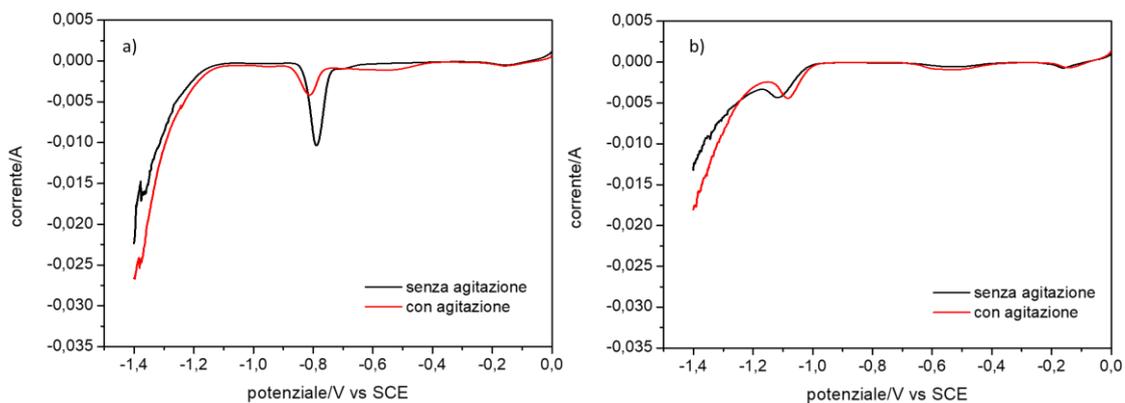


Figura 3.6 Voltammetrie a scansione lineare condotte tra 0.0 V e -1.4 V vs SCE a velocità di scansioni di 1 mV/s in borato (a), e in una soluzione contenente HMF 0.02 M e borato (b) ottenute sui campioni 10 mM 5 min preparati con agitazione (rosso) e senza agitazione (nero) della soluzione di AgNO_3 .

Nella voltammetria in presenza di HMF si osserva che la riduzione inizia a potenziali leggermente meno catodici che il campione precedente ottenuto senza agitazione. Questo è indice che le proprietà del ricoprimento modificano principalmente l'attività dei campioni nella riduzione dell'HMF piuttosto che nella riduzione dell'H₂O.

Durante il pulso catodico (Figura 3.7), la corrente scambiata durante i primi 500 s è maggiore per il campione preparato sotto agitazione, tuttavia man mano che il tempo di reazione aumenta entrambe le curve raggiungono valori simili di corrente, infatti le curve sono sovrapposte a partire da 1100 s arrivando ad un valore finale di -0.03 A. Tali risultati suggeriscono che il campione preparato sotto agitazione è più attivo nei primi 500 secondi di reazione. Le differenze nella corrente registrata, infatti, sono il risultato di un aumento del 10 % nella conversione in HMF (64 %) agitando la soluzione di AgNO₃ durante la deposizione, inoltre sia la selettività in BMF (91 %) e l'efficienza faradica (93 %) aumentano di un 7 % e 6 %, rispettivamente, come riportato in Figura 3.8.

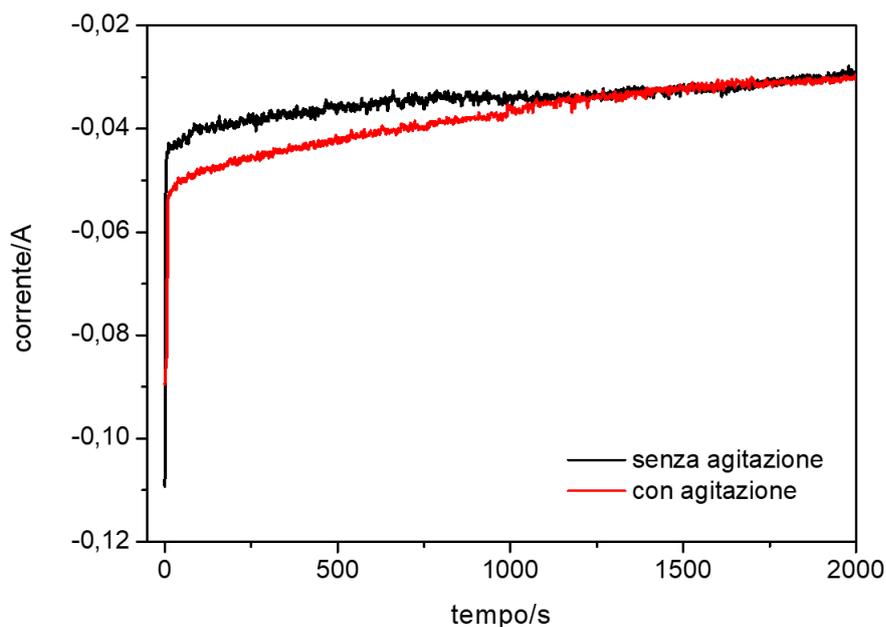


Figura 3.7 Corrente registrata durante l'applicazione di un potenziale di -1.3 V vs SCE per 2000 s ai campioni ottenuti con agitazione (rosso) e senza agitazione (nero) della soluzione di AgNO₃ immersi in una soluzione di HMF 0.02 M in tampone borato (pH = 9.2).

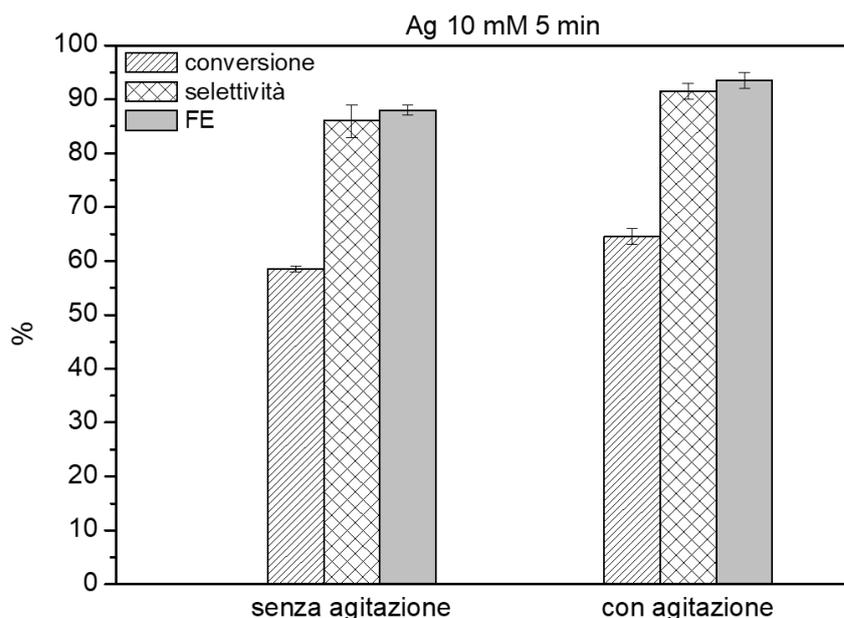


Figura 3.8 Conversione, selettività e FE ottenute nelle prove catalitiche condotte a -1.3 V vs SCE per 2000 s in una soluzione di HMF 0.02 M in tampone borato (pH = 9.2) su Ag /Cu: 10 mM 5 min senza e con agitazione della soluzione di AgNO₃.

Questo aumento può essere attribuito ad una maggiore quantità e migliore distribuzione delle particelle di Ag (Figura 3.5b1) che permette di aumentare la superficie attiva, e confermando che l'agitazione determina la diffusione degli Ag⁺ sulla superficie 3D della schiuma di Cu.

3.3 Studio dei parametri di reazione

Lo studio dell'attività catalitica degli elettrodi 3D nella riduzione di una soluzione 0.02 M di HMF condotto nelle sezioni precedenti ha permesso di individuare le migliori condizioni di sintesi. Le prove di attività nella riduzione elettrocatalitica sono state condotte a valori costanti di potenziale di -1.3 V, tempo di reazione di 2000 s e agitazione della soluzione di 500 rpm. Tuttavia, l'attività degli elettrocatalizzatori può dipendere dai parametri di reazioni quali velocità di agitazione della soluzione elettrolitica, concentrazione di HMF, carica scambiata e il potenziale al quale sono condotte le prove. Perciò lo studio è continuato valutando l'effetto di tali parametri nell'attività del campione che presentava le migliori prestazioni (AgNO₃ 10 mM 5 min con agitazione).

3.3.1 Velocità di agitazione della soluzione elettrolitica

La velocità di agitazione della soluzione elettrolitica modifica il trasferimento di massa all'elettrodo. Per valutare il suo effetto sulle prestazioni dell'elettrocatalizzatore sono state effettuate due serie di prove a -1.3 V per 2000 s utilizzando come velocità di agitazione 500 rpm e 1000 rpm. Dalle correnti registrate e riportate in Figura 3.9. è possibile osservare che aumentando la velocità di agitazione da 500 a 1000 rpm la corrente scambiata aumenta, indice di una maggiore quantità di HMF convertita, anche se come per i campioni preparati a diversi agitazioni, entrambe le curve si sovrappongono nella fase finale delle prove.

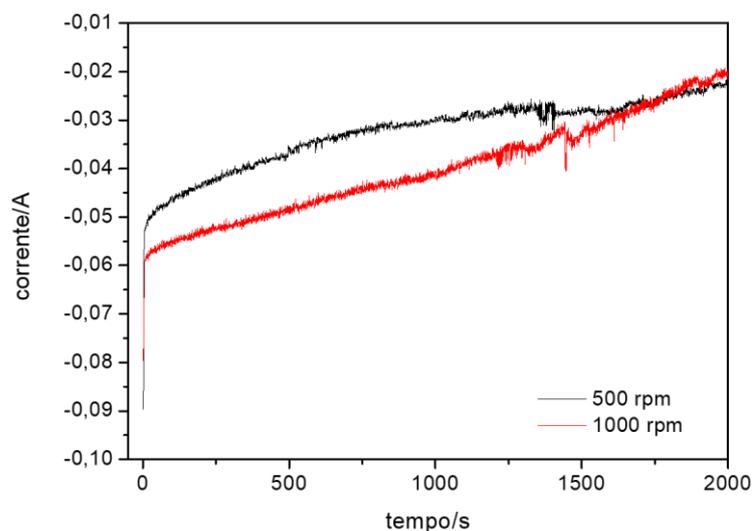


Figura 3.9 Evoluzione della corrente registrata durante le prove condotte sui campioni 10 mM 5 min con agitazione a -1.3 V vs SCE per 2000 s in una soluzione di HMF 0.02 M in tampone borato (pH = 9.2) con velocità di agitazione di 500 rpm (nero) e 1000 rpm (rosso).

I valori di conversione, selettività ed efficienza faradica riportati in Figura 3.10 sono in accordo con le correnti registrate durante le cronoamperometrie, in quanto si osserva che aumentando la velocità di agitazione si ha un aumento della conversione in HMF del 29 %.

I risultati ottenuti perciò indicano che a basse velocità di agitazione della soluzione elettrolitica l'attività catalitica è limitata dal trasferimento di massa all'elettrodo. Un aumento della velocità di agitazione dovrebbe far diminuire i gradienti di concentrazione che si formano tra il bulk della soluzione e la superficie della schiuma. Questo fa aumentare il numero di molecole di HMF che raggiungono la superficie della schiuma e diffondono nei pori per raggiungere la sua superficie interna, si ha quindi un aumento della

conversione. Si osserva però anche una diminuzione della selettività e della FE rispettivamente del 7 % e 4 %. Ciò indica che non tutta la carica trasferita viene utilizzata per la riduzione di HMF a BHMF ma una parte viene utilizzata anche per la riduzione dell'acqua con conseguente abbassamento della FE o per reazioni di riduzione consecutive ad esempio a dimetilfurano (DMF), con conseguente abbassamento della selettività.

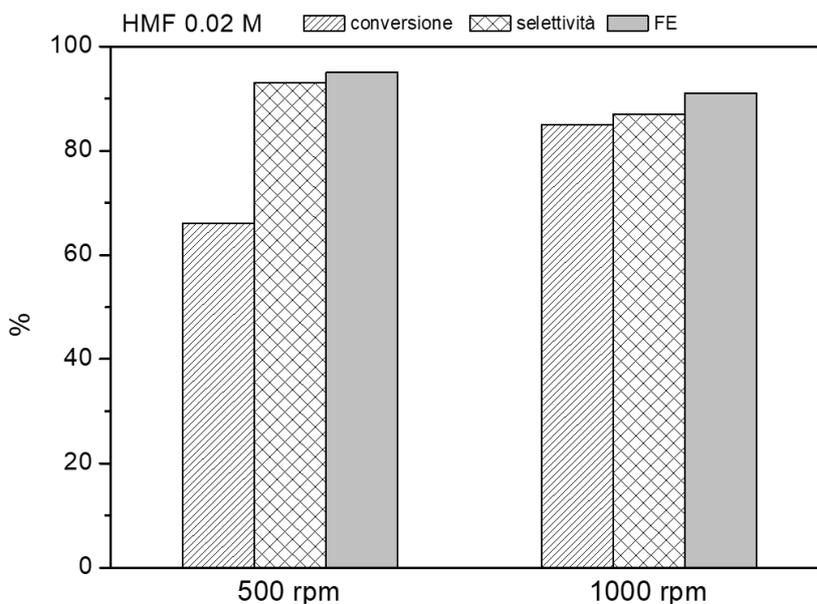


Figura 3.10 Conversione, selettività e FE ottenute nelle prove catalitiche condotte a -1.3 V vs SCE per 2000 s in una soluzione di HMF 0.02 M in tampone borato (pH = 9.2) con velocità di agitazione di 500 e 1000 rpm su Ag /Cu: 10 mM 5 min con agitazione.

3.3.2. Concentrazione di HMF nella soluzione elettrolitica

L'effetto della concentrazione di HMF nelle prestazioni elettrocatalitiche è un parametro importante poiché in una applicazione reale del processo sarà necessario convertire delle soluzioni a più alta concentrazione. Perciò sono state studiate le prestazioni dell'elettrocatalizzatore variando la concentrazione di HMF, 0.02 M 0.05 M e 0.1 M, nella soluzione elettrocatalitica. Le curve di evoluzione della corrente col potenziale applicato e col tempo di reazione ottenute durante le voltammetrie a scansione lineare e le cronoamperometrie a -1.3 V per 2000 s, rispettivamente, sono riportate in Figura 3.11.

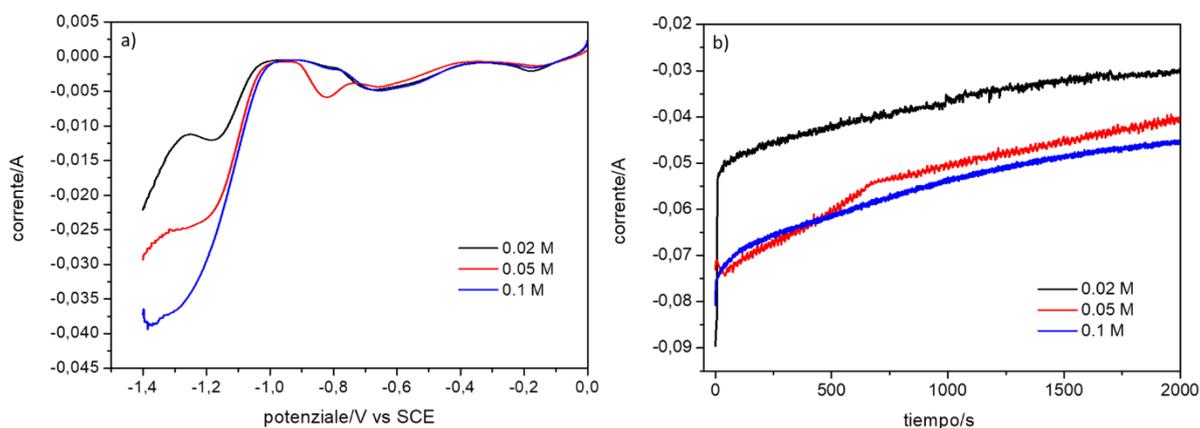


Figura 3.11 Voltammetrie condotte tra 0.0 V e -1.4 V vs SCE a velocità di scansioni di 5 mV/s (a) e cronoamperometrie condotte a -1.3 V vs SCE per 2000 s (b) su campioni 10 mM 5 min con agitazione in soluzioni di HMF: 0.02 M (nero), 0.05 M (rosso), 0.1 M (blu) in tampone borato (pH = 9.2).

L'aumento della concentrazione conduce ad un aumento nella corrente scambiata durante le voltammetrie a scansione lineare nell'intervallo di potenziale tra -1.0 V e -1.4 V, tuttavia mentre con la soluzione 0.02 M è possibile osservare un picco, a concentrazioni 0.05 e 0.1 M soltanto si osserva un simil plateau. Si osserva inoltre un leggero spostamento del potenziale di inizio della scarica di corrente verso valori meno negativi per le soluzioni concentrate.

Nella evoluzione della corrente col tempo durante le prove a potenziale costante si osserva che la concentrazione ha un effetto più marcato sulla corrente scambiata al passare della soluzione 0.02 M a quella 0.05 M, mentre le differenze sono molto minori raddoppiando ulteriormente la concentrazione fino a 0.1 M. Ciò indicherebbe che una maggiore quantità di HMF viene convertita nel tempo nella soluzione 0.05 M che nella soluzione 0.02 M. Tuttavia, la probabile saturazione dei siti attivi non permette di osservare delle differenze considerevoli con l'aumento della concentrazione a 0.1 M.

I valori di conversione di HMF, selettività in BHMF ed efficienza faradica ottenuti sono riportati in Figura 3.12. Le prestazioni catalitiche diminuiscono all'aumentare della concentrazione della soluzione. La diminuzione dei valori di conversione con un aumento della concentrazione, passando da 86 %, 54 %, 29 % con le soluzioni 0.02 M, 0.05 M, e 0.1 M, come accennato in precedenza, può essere attribuito alla mancanza di siti attivi sulla superficie dell'elettrocatalizzatore, ma anche a limitazioni nel trasferimento degli elettroni. Allo stesso tempo, una maggiore concentrazione di HMF può fornire più molecole di HMF

assorbite sulla superficie, portando ad una idrogenazione incompleta fino a BHMF e formando dei sottoprodotti di condensazione⁵², spiegando così la diminuzione della selettività del 18 % e 45 % nelle soluzioni 0.05 M e 0.1 M. Durante le prove infatti è stato osservato un cambiamento di colore della soluzione probabilmente dovuto alla formazione di sottoprodotti meno solubili in acqua. Questa diminuzione causa inoltre un abbassamento del FE del processo. Tuttavia, complessivamente, si osserva infatti che la quantità totale di HMF così come le quantità di BHMF prodotto in termini di micromoli sono state aumentate con un aumento della concentrazione di HMF come mostrato nella Tabella 3.1.

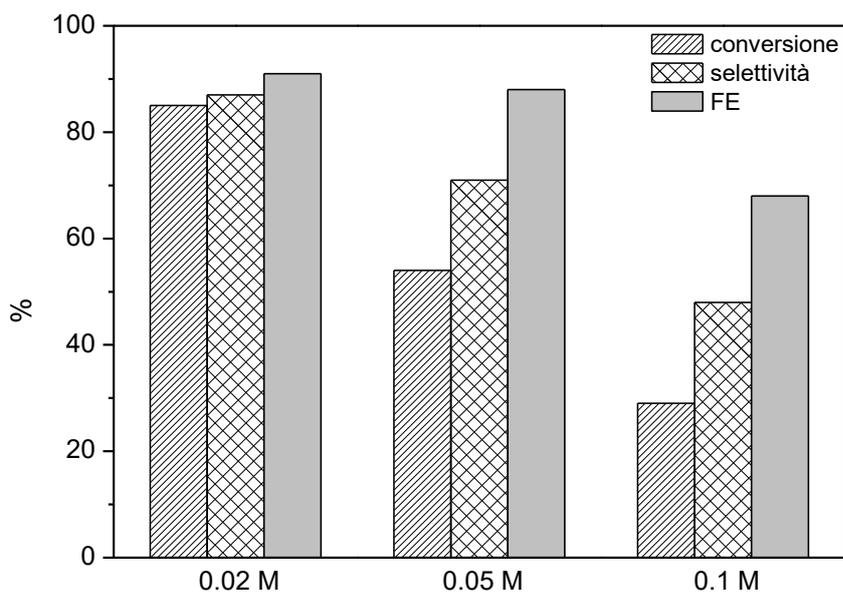


Figura 3.12 Conversione, selettività e FE ottenute nelle prove catalitiche condotte a -1.3 V vs SCE per 2000 s in soluzioni di HMF 0.02 M, 0.05 M e 0.1 M in tampone borato (pH = 9.2) con velocità di agitazione di 1000 rpm su Ag /Cu: 10 mM 5 min con agitazione.

Tabella 3.1 Quantità di HMF convertito e BHMF prodotto in prove catalitiche condotte a 1.3 V vs SCE per 2000 s su campioni 10 mM 5 min con agitazione per soluzioni di HMF 0.02 M, 0.05 M e 0.1 M

Concentrazione HMF (mM)	HMF (μ mol)	Conversione (%)	HMF convertito (μ mol)	Selettività (%)	BHMF prodotto (μ mol)
20	500	85	425	87	370
50	1250	54	675	71	479
100	2500	29	725	68	493

A causa delle minori prestazioni ottenute utilizzando una soluzione elettrolitica con una concentrazione di HMF 0.1 M si è deciso di continuare le prove di riduzione elettrochimica utilizzando solamente concentrazioni di HMF 0.02 M e 0.05 M.

3.3.3 Effetto del tempo di reazione

Allo scopo di studiare l'evoluzione della reazione col tempo sono state condotte delle prove a -1.3 V per 2000 s, agitazione 1000 rpm, con soluzioni di HMF sia 0.02 M che 0.05 M e si è prelevato la soluzione a intervalli di carica scambiata di 20 C. I valori di conversione di HMF, selettività in BHMF ed efficienza faradica ottenuti sono riportati nella Figura 3.13.

Quando viene utilizzata una soluzione di HMF 0.02 M si osserva che all'aumentare della carica, cioè del tempo di reazione, si ha un progressivo aumento della conversione mentre la selettività, che ha raggiunto un valore superiore al 90 % nei primi 286 s, rimane pressoché invariata. Il progressivo aumento della conversione di HMF con l'aumentare della carica unito a un alto valore di selettività indica che si produce nel tempo una sempre maggiore quantità di BHMF (Tabella 3.2). Si osserva invece una lieve diminuzione del FE del processo nelle fasi finali della prova. Questa diminuzione può essere attribuita ad una maggiore competizione con la reazione di riduzione dell'acqua in conseguenza di una più bassa concentrazione di HMF.

Quando viene impiegata una soluzione di HMF 0.05 M si osserva, come nel caso precedente, un aumento della conversione all'aumentare della carica trasferita. In questo caso però la selettività risulta notevolmente più bassa di quella misurata nel caso precedente, anche se si osserva comunque una lieve crescita all'aumentare della carica. Invece i valori di efficienza faradica rimangono pressoché costanti e sono molto vicini al 100 %. Dai dati catalitici sembrerebbe che la diminuzione nella selettività sia dovuta a processi chimici e non elettrochimici già che la selettività è bassa mentre l'efficienza faradica è molto elevata. A concentrazioni più elevate la superficie dell'elettrodo può essere saturata da molecole di HMF o dagli intermedi di reazione che reagiscono tra di loro invece che con gli H^+ per formare BHMF, diminuendo così la selettività.

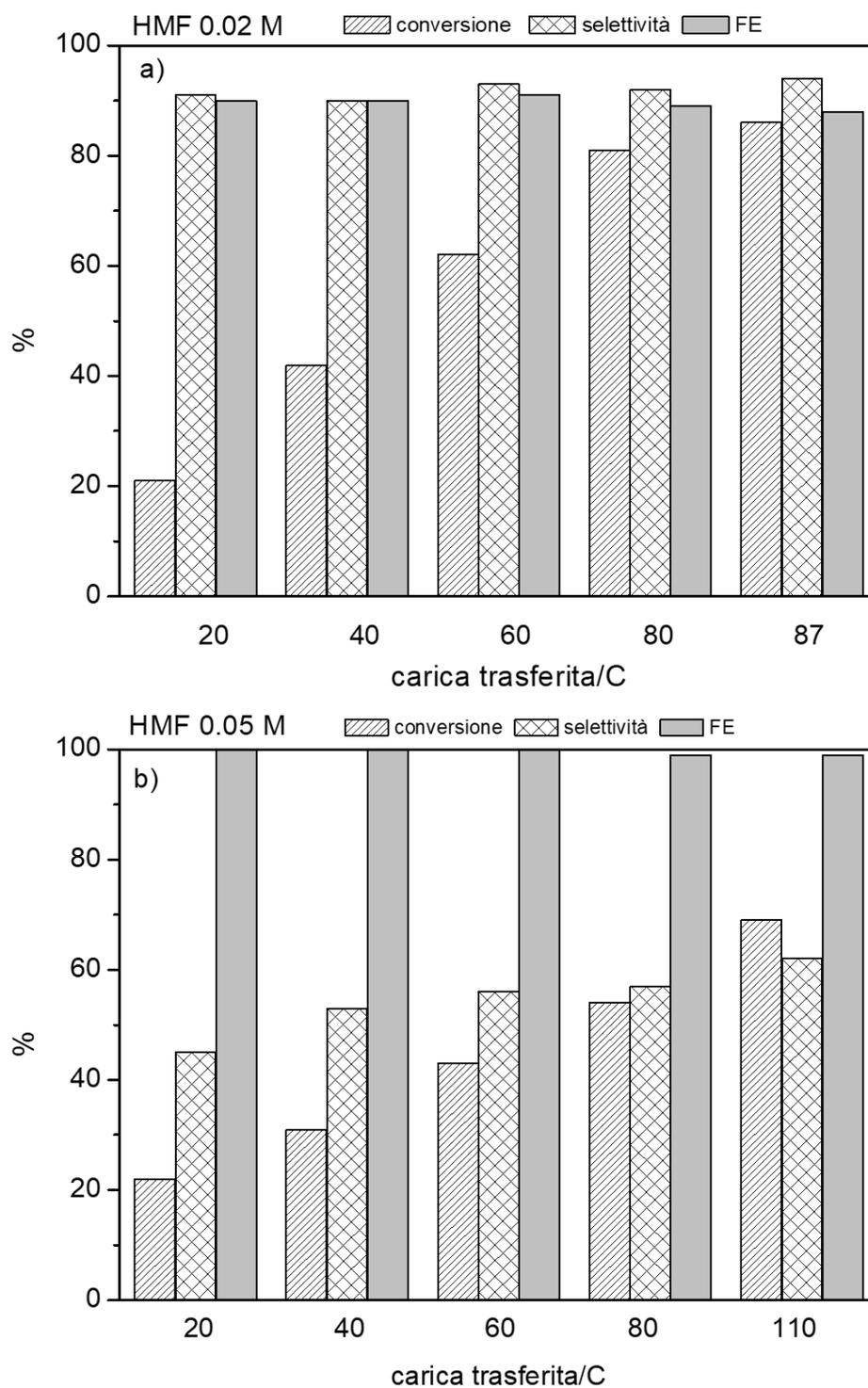


Figura 3.13 Conversione, selettività e FE ottenute, al variare della carica trasferita, nelle prove catalitiche condotte a -1.3 V vs SCE per 2000 s in soluzioni di HMF 0.02 M (a) e 0.05 M (b) in tampone borato (pH = 9.2) con velocità di agitazione di 1000 rpm su Ag /Cu: 10 mM 5 min con agitazione.

Tabella 3.2 Quantità di HMF convertito e BHMF prodotto in prove catalitiche condotte a 1.3 V vs SCE per 2000 s su campioni 10 mM 5 min con agitazione al crescere della carica trasferita per soluzioni di HMF 0.02 M e 0.05 M

Concentrazione HMF (mM)	Carica (C)	HMF (μmoli)	Conversione (%)	HMF convertito (μmoli)	selettività (%)	BHMF prodotto (μmoli)
20	20	500	21	105	90	95
	40		42	210	90	189
	60		62	310	92	285
	80		81	405	92	373
	87		86	430	93	400
50	20	1250	22	275	45	124
	40		31	388	53	205
	60		44	550	56	308
	80		55	688	57	392
	110		70	875	62	543

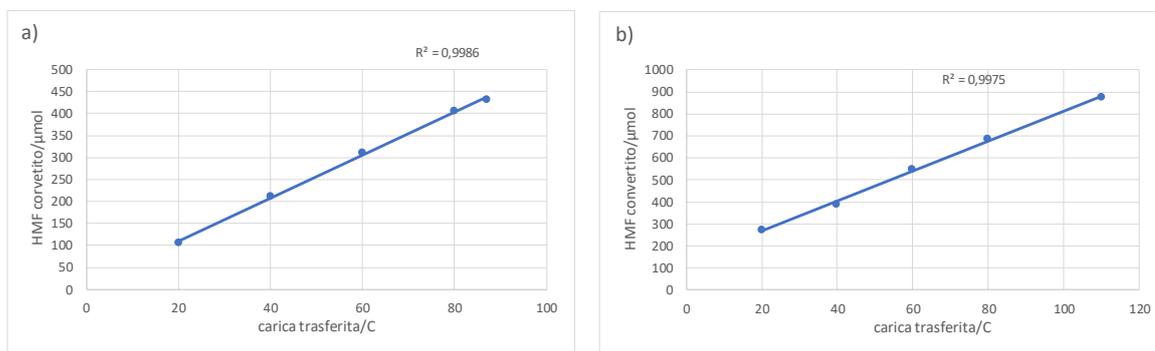


Figura 3.14 HMF convertito vs carica trasferita in prove catalitiche condotte a 1.3 V vs SCE per 2000 s su campioni 10 mM 5 min con agitazione utilizzando soluzioni di HMF 0.02 M (a) e 0.05 M (b).

3.3.4 Potenziale applicato

La selezione di un potenziale ottimale per condurre la reazione di riduzione elettrocatalitica è molto importante allo scopo di ottenere valori elevati di conversione e selettività bensì per controllare la FE, dipendente anche del contributo della riduzione dell'acqua. Per studiare l'effetto del potenziale sulle prestazioni del nostro elettrocatalizzatore sono state effettuate prove a -1.1 V, -1.2 V, -1.3 V e -1.4 V per un tempo di 2000 s utilizzando soluzioni di HMF sia 0.02 M e 0.05 M e mantenendo costate la agitazione a 1000 rpm. I

valori di conversione, selettività ed efficienza faradica ottenuti sono mostrati nella Figura 3.15.

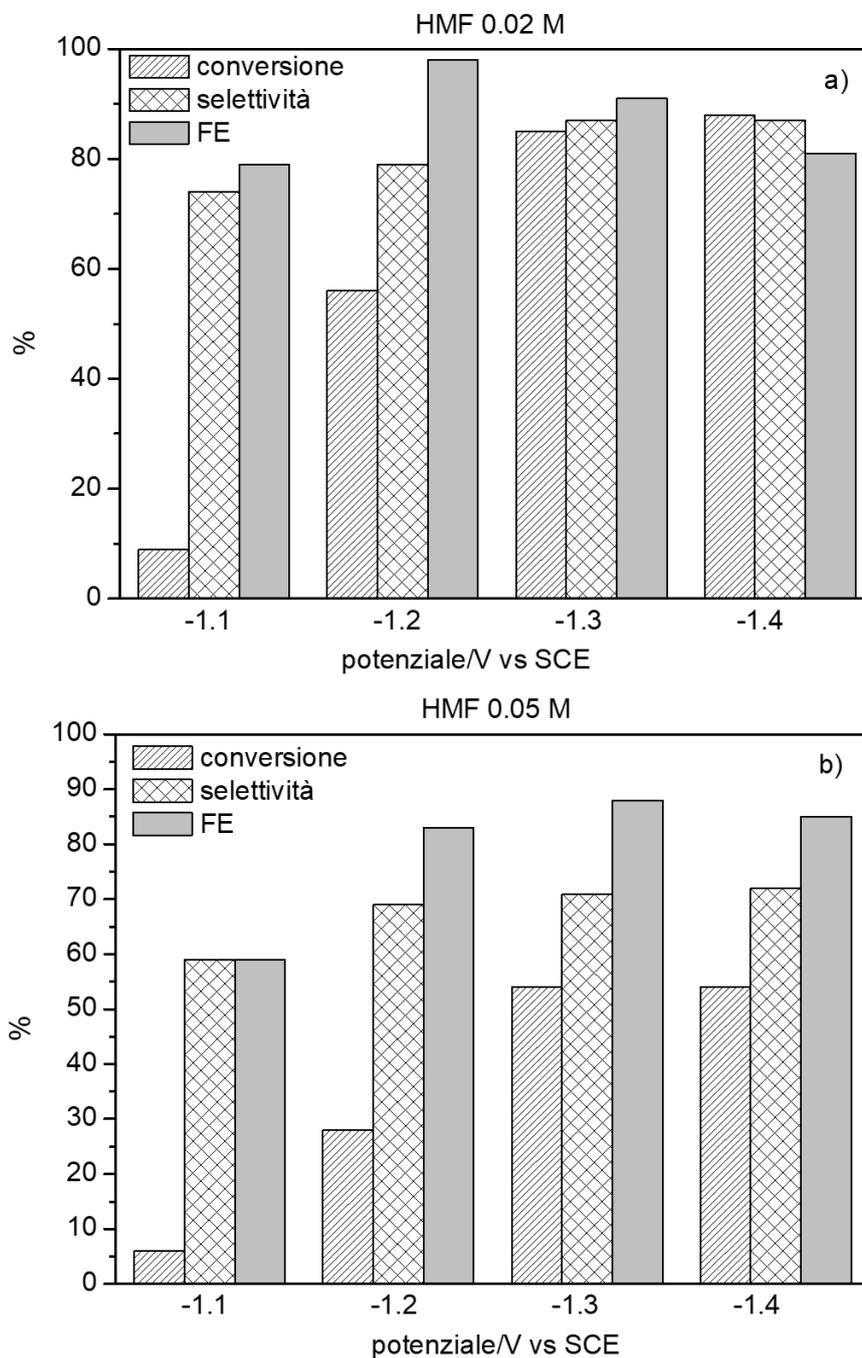


Figura 3.15 Conversione, selettività e FE ottenute nelle prove catalitiche condotte a -1.1 V, -1.2 V, -1.3 V e 1.4 V vs SCE per 2000 s in soluzioni di HMF 0.02 M (a) e 0.05 M (b) in tampone borato (pH = 9.2) con velocità di agitazione di 1000 su Ag /Cu: 10 mM 5 min con agitazione.

I risultati ottenuti indicano che, utilizzando una soluzione di HMF 0.02 M, l'aumento del potenziale catodico applicato fino a -1.3 V porta ad un progressivo aumento nelle

prestazioni catalitiche, mentre selettività ed efficienza faradica diminuiscono leggermente a -1.4 V. Questo comportamento può essere spiegato considerando che un progressivo aumento della potenziale catodico fino a -1.3 V, aumenta la velocità della reazione di riduzione di HMF poiché migliora il trasferimento di elettroni. A -1.4 V, tuttavia la riduzione dell'acqua è più favorita e sebbene si osservi un lieve aumento della conversione di HMF, parte della carica trasferita viene utilizzata per produrre H₂ ciò causa una diminuzione della FE del processo. La diminuzione nella selettività si potrebbe relazionare con formazione di sottoprodotti di idrogenazione consecutiva.

Nel caso si impieghi una soluzione di HMF 0.05 M (Figura 3.15b) il comportamento elettrocatalitico è simile a quello descritto in precedenza nell'intervallo di potenziali da -1.1 a -1.3 V. Conversione di HMF, selettività in BHMF ed efficienza faradica aumentano al passare da -1.1 V a -1.3 V. Tuttavia, le prestazioni rimangono pressoché invariate all'applicare un potenziale più catodico, soltanto si osserva una lieve diminuzione dell'efficienza faradica da 88 % a 85 %. Questo andamento potrebbe essere spiegato considerando che un aumento di concentrazione fornisce, come precedentemente detto, un maggior numero di molecole di HMF che possono reagire. La conversione aumenterà fino a -1.3 V quando tutti i siti attivi saranno occupati completamente di conseguenza non si osserverà nessuno cambiamento a -1.4 V. Inoltre, come discusso nel caso precedente la riduzione dell'acqua in questa regione di potenziale è più favorita e quindi parte della carica trasferita viene utilizzata per produrre H₂ e quindi si osserva una diminuzione di FE.

3.4 Prove di stabilità

Grazie alle numerose prove catalitiche effettuate sullo stesso campione per l'analisi dei parametri di reazione (come visto nel precedente paragrafo) è stato possibile studiare la sua stabilità nel tempo. Ogni ciclo di prove è composto da voltammetrie in borato e in HMF e successiva prova cronoamperometrica. Le correnti registrate durante le voltammetrie e cronoamperometrie del primo ciclo e dopo 4 e 9 cicli catalitici sono mostrate nella Figura 3.16. Si può affermare che dopo 4 o 9 cicli di prove, i picchi di riduzione di HMF sono ancora presenti durante le voltammetrie indicando che il catalizzatore era ancora attivo, ma la sua intensità viene leggermente modificata, questo potrebbe essere correlato alla modifica della fase attiva durante le prove catalitiche.

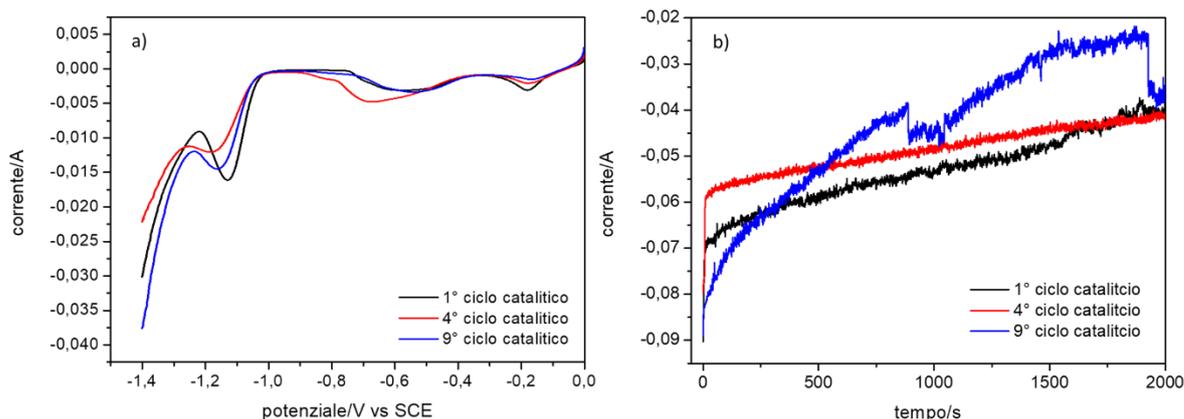


Figura 3.16 Voltammetrie a scansione lineare (a) tra 0.0 V e -1.4 V vs SCE a velocità di scansioni di 5 mV/s e CA (b) condotte a -1.3 V vs SCE per 2000 s su un campione 10 mM 5 min con agitazione in soluzioni di HMF 0.02 M dopo il primo (nero), il quarto (rosso) e il nono (blu) ciclo catalitico.

Durante l'applicazione del pulso catodico a -1.3 V per 2000 s si osserva che l'evoluzione della corrente col tempo viene modificata con i cicli catalitici, ma la carica totale trasferita rimane quasi invariata (80 C). I dati catalitici riportati in Figura 3.17 mostrano che la conversione non si modifica col tempo di reazione (85 %), mentre che la selettività ed efficienza faradica diminuiscono principalmente durante i primi cicli catalitici e poi non variano notevolmente nel tempo.

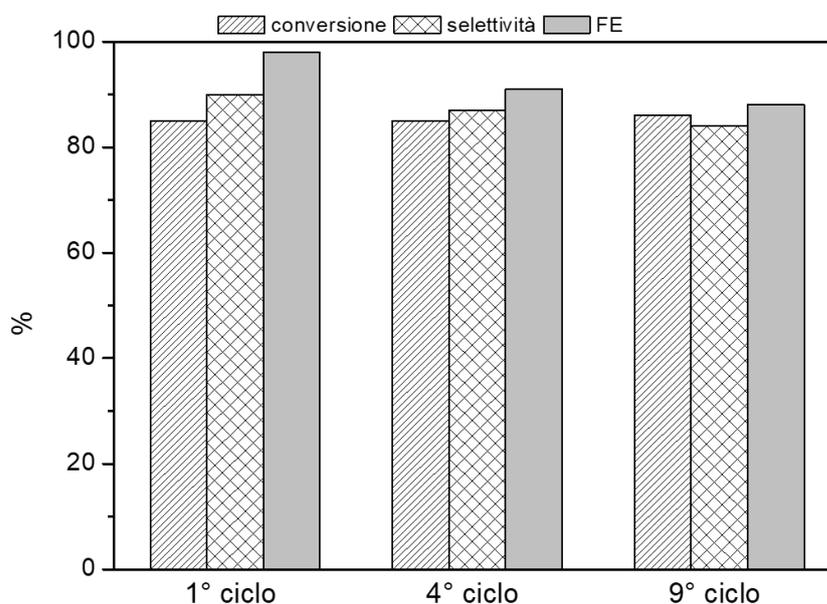


Figura 3.17 Conversione, selettività e FE ottenute nelle prove catalitiche condotte a -1.3 V vs SCE per 2000 s in una soluzione di HMF 0.02 M in tampone borato (pH = 9.2) con velocità di agitazione di 1000 rpm su Ag/Cu: 10 mM 5 min con agitazione dopo differenti cicli catalitici: 1° ciclo; 4° ciclo; 9° ciclo.

Nella Figura 3.18 sono riportate le immagini SEM del campione prima e dopo le prove catalitiche. Dopo 9 cicli catalitici il campione mostra sulla superficie piatta della schiuma un ricoprimento molto simile (particelle di 108 ± 25 nm del primo strato e di 221 ± 64 nm del secondo strato) a quello osservato prima delle prove catalitiche. Si nota però una diminuzione delle dimensioni dei dendriti (5.2 ± 1.4 μm) sui bordi dei pori.

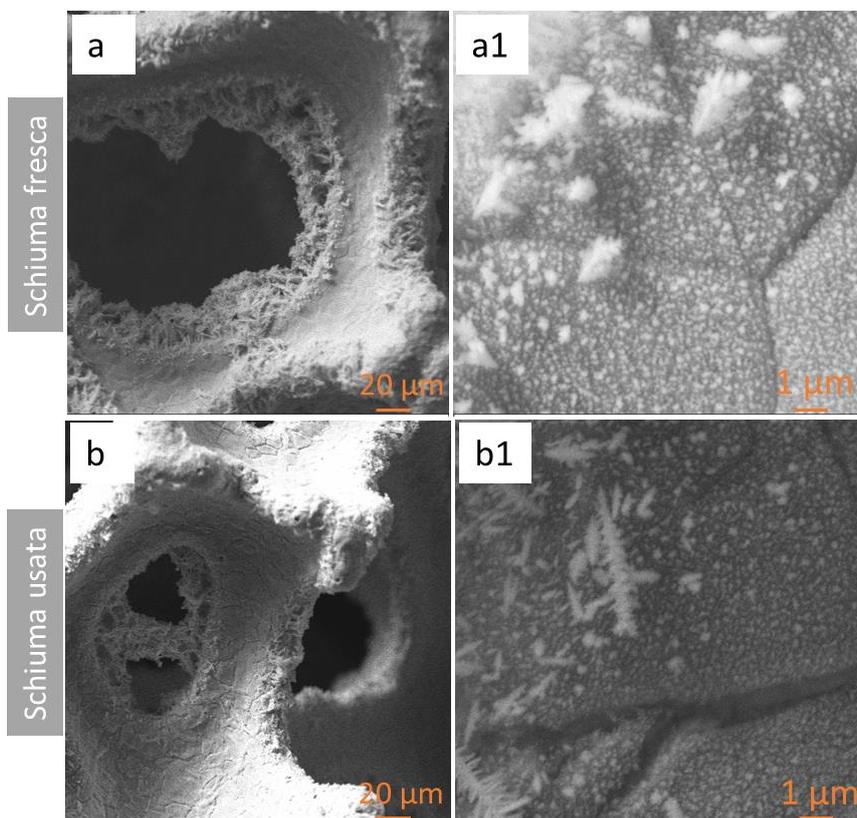


Figura 3.18 Immagini SEM di un campione 10 mM 5 min con agitazione prima dei cicli catalitici (a) e dopo 9 (b) cicli catalitici.

Analizzando il diffrattogramma del campione ottenuto dopo le prove catalitiche riportato in Figura 3.19 si osservano i riflessi intensi e stretti a $45^\circ 2\theta$, $50^\circ 2\theta$ e $75^\circ 2\theta$ relativi al Cu^0 del supporto (*) e un riflesso a $40^\circ 2\theta$ relazionato col' Ag^0 depositato (\$). Inoltre, non si osservano riflessi relativi a ossidi di Cu. Questo potrebbe essere dovuto a una bassa quantità o alla presenza di ossidi di Cu di dimensioni non rilevabili.

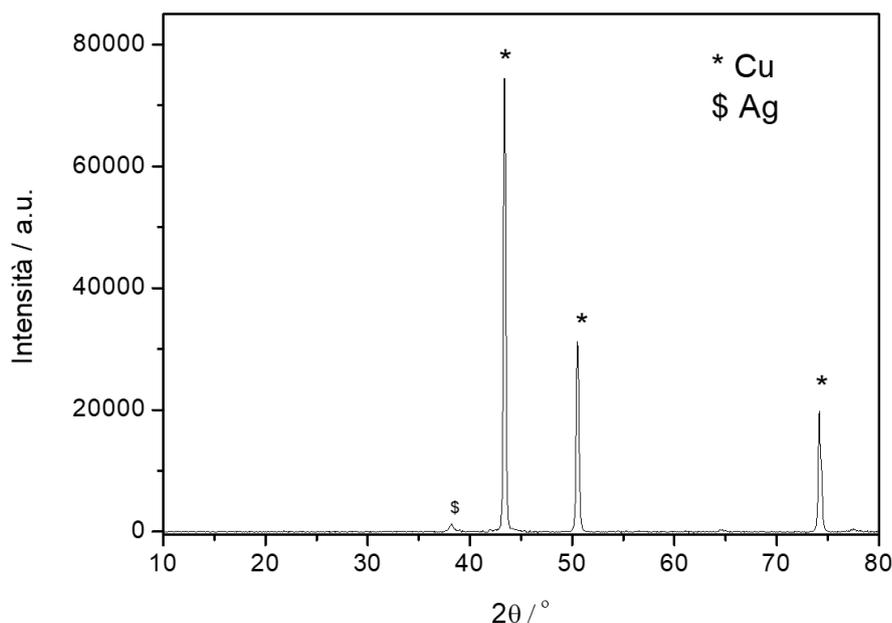


Figura 3.19 Diffrattogramma del campione 10 mM 5 min preparato sotto agitazione dopo 9 cicli di prove catalitiche.

3.5 Effetto dell'area geometrica del catalizzatore

Dai dati ottenuti sembrerebbe che la quantità dei siti attivi presenti sulle schiume metalliche, oltre alle dimensioni delle particelle e omogeneità del ricoprimento, sia un fattore determinante per migliorare le prestazioni catalitiche. Allo scopo di aumentare il numero di siti attivi si è provveduto ad aumentare le dimensioni dell'elettrodo. Sono stati preparati dei campioni rettangolari (10 mm x 16 mm) aventi un'area geometrica doppia rispetto a quelle precedentemente impiegate. Il campione è stato ottenuto con un singolo spostamento galvanico utilizzando una soluzione 10 mM di AgNO_3 , con un volume doppio rispetto a quello utilizzato per il campione precedente e sotto agitazione a 500 rpm.

L'aumento delle dimensioni dell'elettrodo ha un effetto notevole sulle prestazioni elettrocatalitiche nelle prove condotte con la soluzione 0.02 M di HMF (Figura 3.20a). Passando dalla schiuma circolare con diametro di 10 mm (PICCOLA) ad una schiuma rettangolare 10 mm x 16 mm (GRANDE) è possibile raggiungere dei valori di conversioni e selettività del 99 %. Questo aumento è presumibilmente dovuto alla presenza di un maggior numero di siti attivi nell'elettrocatalizzatore.

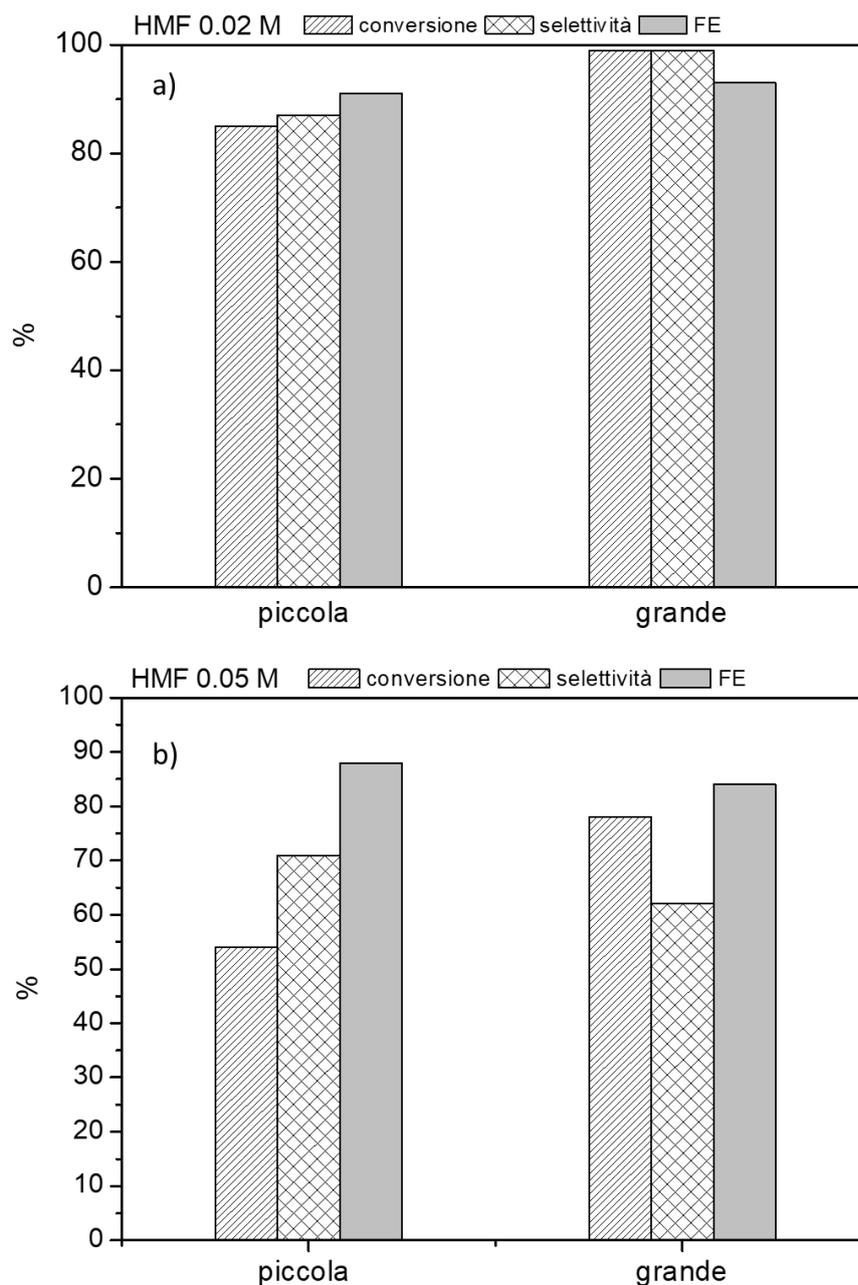


Figura 3.20 Conversione, selettività e FE ottenute, al variare della carica trasferita, nelle prove catalitiche condotte a -1.3 V vs SCE per 2000 s in soluzioni di HMF 0.02 M (a) e 0.05 M (b) in tampone borato (pH = 9.2) con velocità di agitazione di 1000 rpm su Ag /Cu: 10 mM 5 min con agitazione aventi differente area geometrica: disco di 0.8 cm² (piccola); rettangolo di 1,6 cm² (grande).

Quando si opera ad una concentrazione di 0.05 M (Figura 3.20b), la conversione aumenta ma non è possibile convertire tutto l'HMF presente nella soluzione elettrolitica come nel caso precedente (0.02 M). Questo può essere spiegato considerando che pur avendo un maggior numero di siti attivi che porta ad un conseguente aumento di conversione si raggiunge comunque un limite massimo dovuto alla saturazione degli stessi. Inoltre, si

osserva che contrariamente al caso precedente si ha una diminuzione di selettività del 12 %. Questa diminuzione può essere attribuita a un bilanciamento non ottimale dell'assorbimento delle molecole di HMF, il trasferimento di elettroni, e la formazione di BHMF tramite desorbimento, portando così alla formazione dei sottoprodotti. Un'analisi preliminare dei sottoprodotti è stata condotta tramite NMR con soppressione del segnale dell'H₂O. È stato possibile identificare la presenza di prodotti di condensazione e il dialcool geminale, ma è necessario uno studio più approfondito per identificare correttamente i sottoprodotti.

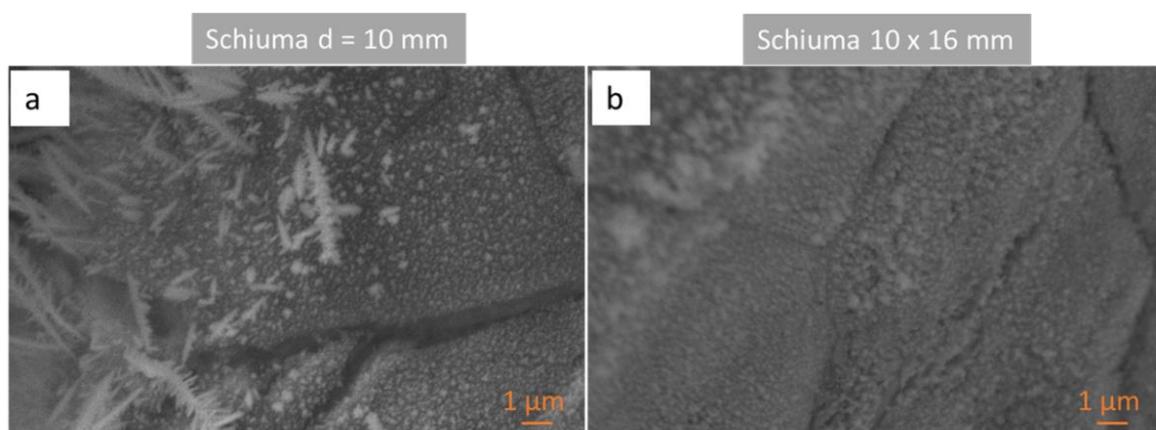


Figura 3.21 Immagini SEM di campioni 10 mM 5 min con agitazione ottenuti da una schiuma del diametro di 10 mm (a) e una 10 mm x16 mm (b) dopo i test catalitici

Analizzando l'immagine SEM del campione 10x16 mm (Figura 3.21b) e confrontandola con quelle del campione con diametro di 10 mm (Figura 3.21a), dopo i test catalitici, si osservano particelle aventi stessa morfologia ma dimensioni maggiori (130 ± 33 nm). Inoltre, per il campione 10x16 mm si osserva una diminuzione delle dimensioni dei dendriti sui bordi dei pori.

I risultati ottenuti indicano che controllando la quantità di Ag depositato sulla schiuma di Cu è possibile regolare l'attività del catalizzatore e quindi raggiungere valori di conversione di HMF totali lavorando con soluzioni diluite. A queste concentrazioni si evitano delle reazioni secondarie e perciò si può ridurre in modo selettivo il gruppo aldeide nell'HMF ad alcool ottenendo così il BHMF. Inoltre, la corrente applicata è principalmente impiegata per ridurre l'HMF aumentando così l'efficienza totale del sistema elettrochimico. Invece il catalizzatore preparato non permette di raggiungere dei risultati ottimali quando si lavora con delle soluzioni concentrate di HMF. Tuttavia, una ulteriore

modifica del metodo di sintesi potrebbe consentire un'ulteriore ottimizzazione del ricoprimento permettendo di raggiungere dei risultati ottimali anche con soluzioni concentrate di HMF. In questo modo si potrebbe lavorare più vicino ad una applicazione industriale del processo.

4 Conclusioni

Il lavoro di tesi è stato incentrato sulla riduzione elettrocatalitica di 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF) utilizzando elettrocatalizzatori 3D a base di Ag supportato su schiume di Cu. Si è provveduto ad ottimizzare il metodo di preparazione e le condizioni di reazioni.

Lo spostamento galvanico usando una soluzione acquosa di AgNO_3 permette di preparare elettrocatalizzatori attivi, stabili e selettivi nella produzione di BHMF ad alta efficienza faradica. La concentrazione della soluzione di AgNO_3 , il tempo di deposizione e l'agitazione del sistema controllano la qualità del ricoprimento di Ag sulla superficie della schiuma di Cu e di conseguenza le proprietà elettrocatalitiche. L'utilizzo di una soluzione di AgNO_3 10 mM e un tempo di sintesi di 5 min, in confronto con una soluzione 5 mM e 10 min, aumenta il numero di nuclei formati e perciò la formazione di un ricoprimento abbastanza omogeneo di nanoparticelle di Ag sferiche e dendritiche. L'agitazione della soluzione durante lo spostamento favorisce il trasferimento degli ioni Ag^+ verso la superficie della schiuma migliorando ulteriormente la qualità del ricoprimento in termini di quantità di Ag e dimensioni. Tali elettrocatalizzatori mostrano una attività preferente nella riduzione dell'HMF a discapito della riduzione dell'acqua, come osservato dalle voltammetrie a scansione lineare. Raggiungono dei valori di conversione di HMF e selettività in BHMF del 86 % e 93 % rispettivamente dopo l'applicazione di un potenziale catodico di -1.3 V per 2000 s all'elettrocatalizzatore immerso in una soluzione di HMF 0.02 M in tampone borato (pH 9.2).

L'ottimizzazione del trasferimento di massa, aumentando la velocità di agitazione della soluzione elettrocatalitica durante riduzione, migliora le prestazioni catalitiche. La concentrazione di HMF e il potenziale applicato sono i parametri più importanti che determinano le prestazioni catalitiche. L'aumento del potenziale catodico applicato da -1.1 a -1.3 V vs SCE aumenta le prestazioni indipendentemente dalla concentrazione della soluzione anche se sono più elevate con la soluzione 0.02 M. A -1.3 V il tempo di reazione controlla principalmente la conversione mentre la selettività rimane pressoché invariata con la soluzione 0.02 M e aumenta leggermente con la soluzione 0.05 M. Un'ulteriore aumento del potenziale applicato a -1.4 V promuove la riduzione dell'acqua soprattutto nelle soluzioni 0.02 M di HMF.

L'aumento dell'area geometrica del supporto permette di migliorare ulteriormente le prestazioni dell'elettrocatalizzatore, ottenendo nel caso di basse concentrazioni

conversioni e selettività quasi del 100 %. Ad alte concentrazioni sono stati riscontrati dei fattori, quali limitazione dei siti attivi, che non hanno permesso invece di ottenere prestazioni catalitiche soddisfacenti come nel caso di concentrazioni di HMF minori. Tuttavia, una ulteriore modifica del metodo di sintesi potrebbe consentire un'ulteriore ottimizzazione del ricoprimento permettendo di raggiungere dei risultati ottimali anche con soluzioni concentrate di HMF.

Bibliografia

- ¹Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, 2017, 355.
- ² Y. Cengel, M. Boles. *Thermodynamics. An Engineering Approach* 5th ed, McGraw-Hill, 2006, 90-91.
- ³ J. Y. Zhu and X. S. Zhuang, “Conceptual net energy output for biofuel production from lignocellulosic biomass through biorefining”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2012, 38, 583-598.
- ⁴ International Energy Agency, *Le rinnovabili nella produzione energetica globale: Un foglio di eventi dell'IEA*, OECD, 2007, 34.
- ⁵ F. Trifirò, *La chimica e l'industria: Il presente, il passato e il futuro di una chimica da biomasse*, 2011, 70-75.
- ⁶ F. R. Amin, H. Khalid, H. Zhang, S. u Rahman, R. Zhang, G. Liu, C. Chen, Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion, *AMB Expr*, 2017, 7, 72.
- ⁷ B. Volynets, F. Ein-Mozaffari, Y. Dahman, Biomass processing into ethanol: pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing, *Green Process Synth.*, 2017, 6, 1–22.
- ⁸ T. W. Graham Solomons Craig B. Fryhle, *Chimica organica*, 3th ed, Zanichelli, 976-979.
- ⁹ P. F. H. Harmsen, W. J. J. Huijgen, L. M. Bermúdez López, R. R. C. Bakker, Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass, Report, Energy research centre of Neitherlands, 2010.
- ¹⁰ M. D. Kärkäs, B. S. Matsuura, T. M. Monos, G. Magallanes and C. R. J. Stephenson, Transition-metal catalyzed valorization of lignin: the key to a sustainable carbon-neutral future, *Org. Biomol. Chem.*, 2016, 14, 1853-1914.
- ¹¹ A. V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biom. Bioe.*, 2012, 38, 68-94.
- ¹² 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.

-
- ¹³ M. M. Ibrahim, W. K. El-Zawawy, Y. R. Abdel-Fattah, N. A. Soliman, F. A. Agblevor. Comparison of alkaline pulping with steam explosion for glucose production from rice straw, *Carbohydr. Polym.*, 2011, 83, 720-26.
- ¹⁴ M. Badiei, N. Asimb, J. M. Jahima and K. Sopian, Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Cellulosic Biomass, *APCBEE Procedia*, 2014, 9, 170–174.
- ¹⁵ J. S. Bak, J. K. Ko, I. G. Choi, Y. C. Park, J. H. Seo, K. H. Kim, Fungal pretreatment of lignocellulose by *Phanerochaete chrysosporium* to produce ethanol from rice straw, *Biotechnol. Bioeng.*, 2009, 104, 471–82.
- ¹⁶ S. Malherbe, T. E. Cloete, Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications, *Rev. Environ. Sci. Bio.*, 2002, 1, 105–114.
- ¹⁷ A. Corma, S. Iborra and A. Velty, Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2411-2502.
- ¹⁸ A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, A. M. C. Afonso, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications, *Green Chem.*, 2011, 13, 754-793.
- ¹⁹ H. J. Heeres, J. G. de Vries, R. J. van Putten, J. C. van der Waal, Ed de Jong, C. B. Rasrendra, Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources, *Chem. Rev.*, 2013, 113, 1499-1597.
- ²⁰ A. Cukulovic and C.V. Stevens, Production of biobased HMF derivatives by reductive amination, *Green Chem.*, 2010, 12, 1201-1206.
- ²¹ M. K. Rapp, Zucker-Aktiengesellschaft, Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural einschliesslich eines kristallinen Produktes unter ausschliesslicher Verwendung von Wasser als Lösungsmittel, DE Patent 3601281, 1987.
- ²² M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, Mechanism of formation of 5-hydroxymethyl-2furaldehyde from d-fructose and sucrose, *Carbohydr. Res.*, 1990, 199, 91-109.
- ²³ K. I. Shimizu, R. Uozumi e A. Satsuma, Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods, *Catal. Commun.*, 2009, 10, 1849-1853.
- ²⁴ F. Yang, Q. Liu, X. Bai and Y. Du, “Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalysts”, *Bioresour. Technol.*, 2011, 102, 3424-3429.

-
- ²⁵ S. P. Utami and N. S. Amin, Optimization of glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural using [BMIM]Cl with ytterbium triflate, *Ind. Crops and Prod.*, 2012, 41, 64-70.
- ²⁶ X. Tang, J. Wei, N. Ding, Y. Sun, X. Zeng, L. Huc, S. Liud, T. Leie, L. Lin, Chemoselective hydrogenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural to diols: Key intermediates for sustainable chemicals, materials and fuels, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2017, 77, 287–296.
- ²⁷ T. Werpya e G. Petersen, Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I -Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, Report, U.S. Department of Energy, 2004.
- ²⁸ C. Moreau, M. N. Belgacem, A. Gandini, Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers, *Top. Catal.*, 2004, 27, 11-30.
- ²⁹ W. J. Pentz, Quaker Oats Co Furan-based Compounds And Composition Thereof, GB Patent 2131014, 1984.
- ³⁰ N. Siddiqui, A. S. Roy, R. Goyal, R. Khatun, C. Pendem, A. N. Chokkapu, A. Bordoloi and R. Bal, *Sustainable Energy Fuels*, 2018, 2, 191-198.
- ³¹ Q. Meng, C. Qiu, G. Ding, J. Cui, Y. Zhu, Y. Li, Role of alkali earth metals over Pd/Al₂O₃ for decarbonylation of 5-hydroxymethylfurfural. *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 4377–4388.
- ³² H. Cai, C. Li, A. Wang, T. Zhang. Biomass into chemicals: one-pot production of furan-based diols from carbohydrates via tandem reactions, *Catal. Today*, 2014, 234, 59–65.
- ³³ R. Mazzoni, T. Pasini, G. Solinas, V. Zanotti, S. Albonetti, F. Cavani, Substrate and product role in the Shvo's catalyzed selective hydrogenation of the platform bio-based chemical 5-hydroxymethylfurfural, *Dalton Trans*, 2014, 43, 10224–10234.
- ³⁴ J. Ohyama, A. Esaki, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma. Selective hydrogenation of 2hydroxymethyl-5-furfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over gold sub-nano clusters. *RSC Adv.*, 2013, 3, 1033–1036.
- ³⁵ M. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami. Selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis-(hydroxymethyl)furan using Pt/MCM-41 in an aqueous medium: a simple approach. *Green Chem.*, 2014, 16, 4734–4739.
- ³⁶ R. Alamillo, M. Tucker, M. Chia, Pagán-Torres Y, Dumesic J. The selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts. *Green Chem.*, 2012, 14, 1413–1419.

-
- ³⁷Y. Zhu, X. Kong, H. Zheng, G. Ding, Y. Zhu, Y.W. Li. Efficient synthesis of 2,5-dihydroxymethylfuran and 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural using mineral-derived Cu catalysts as versatile catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 4208–4217.
- ³⁸L. Yu, L. He, J. Chen, J. Zheng, L. Ye, H. Lin, Robust and recyclable nonprecious bimetallic nanoparticles on carbon nanotubes for the hydrogenation and hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural, *ChemCatChem*, 2015, 7, 1701–1707.
- ³⁹S. Sitthisa, W. An, D. E. Resasco, Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni-Fe bimetallic catalysts, *J. Catal.*, 2011, 284, 90-101.
- ⁴⁰M. Tamura, K. Tokonami, Y. Nakagawa, K. Tomishige. Rapid synthesis of unsaturated alcohols under mild conditions by highly selective hydrogenation. *Chem. Commun.*, 2013, 49, 7034–7036.
- ⁴¹T. Thananathanachon and T. B. Rauchfuss, Efficient Production of the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran from Fructose Using Formic Acid as a Reagent, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 6616-6618.
- ⁴²W. Hao, W. Li, X. Tang, X. Zeng, Y. Sun, S. Liu, and L. Lina, Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethyl furfural to the building block 2,5-bishydroxymethyl furan, *Green Chem.*, 2016, 18, 1080-1088.
- ⁴³Y. Kwon, E. de Jong, S. Raoufmoghaddam, M. T. M. Koper, Electrocatalytic hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural in the absence and presence of glucose, *ChemSusChem*, 2013, 6, 1659–1667.
- ⁴⁴Youngkook Kwon, Yuvraj Y. Birdja, Saeed Raoufmoghaddam, and Marc T. M. Koper, Electrocatalytic Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural in Acidic Solution, *ChemSusChem*, 2015, 8, 1745–1751.
- ⁴⁵L. Hua, L. Linc, Z. Wua, S. Zhoua, S. Liu, Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2017, 74230–74257.
- ⁴⁶H. X. Chadderdon, D. J. Chadderdon, J. E. Matthiesen, Y. Qiu, J. M. Carraher, J. P. Tessonnier and W. Li, Mechanisms of Furfural Reduction on Metal Electrodes: Distinguishing Pathways for Selective Hydrogenation of Bioderived Oxygenates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139 (40), 14120–14128.
- ⁴⁷J. Lessard, Electrocatalytic Hydrogenation. In *Organic Electrochemistry*, 5th ed; Hammerich, Speiser, CRC Press: Boca Raton, FL, 2015, 1658–1664.

-
- ⁴⁸ J. Masa, W. Schuhmann, *Electrocatalysis and Bioelectrocatalysis - distinction without a difference*, *Nano Energy*, 2016, 29, 466–475.
- ⁴⁹ Y. Kwon, E. de Jong, S. Raoufmoghaddam, M. T. Koper. *Electrocatalytic hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural in the absence and presence of glucose*, *ChemSusChem*, 2013, 6, 1659–1667.
- ⁵⁰ Y. Kwon, Y. Y. Birdja, S. Raoufmoghaddam, M. T. Koper. *Electrocatalytic hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural in acidic solution*. *ChemSusChem*, 2015, 8, 1745–1751.
- ⁵¹ J. J. Roylance, T. W. Kim, K. S. Choi. *Efficient and selective electrochemical and photoelectrochemical reduction of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan using water as the hydrogen source*. *ACS Catal.*, 2016, 6, 1840–1847.
- ⁵² W. Zhu, R. Zhang, F. Qu, A. M. Asiri, X. Sun, *Design and Application of Foams for Electrocatalysis*, *ChemCatChem*, 2017, 9, 1721–1743.
- ⁵³ R. Ojani, J.B. Raouf, E. Hasheminejad, *One-step electroless deposition of Pd/Pt bimetallic microstructures by galvanic replacement on copper substrate and investigation of its performance for the hydrogen evolution reaction*, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013, 38, 92-99.
- ⁵⁴ Y. G. Sun, Y. N. Xia, *Alloying and Dealloying Processes Involved in the Preparation of Metal Nanoshells through a Galvanic Replacement Reaction*, *Nano Lett.*, 2003, 3, 1569-1572.
- ⁵⁵ B. Vanrenterghem, A. Papaderakis, S. Sotiropoulos, D. Tsiplakides, S. Balomenou, S. Bals, T. Breugelmans, *The reduction of benzylbromide at Ag-Ni deposits prepared by galvanic replacement*, *Electrochim. Acta*, 2016, 196756–196768.
- ⁵⁶ M. Clay, Q. Cui, Y. Sha, J. Chen, A.J. Rondinone, Z. Wu, J. Chen, Z. Gu, *Galvanic synthesis of bi-modal porous metal nanostructures using aluminum nanoparticle templates*, *Mater. Lett.*, 2012, 88143–88147.
- ⁵⁷ C. H. Xue, J. Chen, W. Yin, S. T. Jia, J. Z. Ma, *Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles*, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258, 2468–2472.
- ⁵⁸ Y. X. Gan, G. R. Tavares, R. S. Gonzaga, R. N. Gan, *Silver Nanoparticle Formation on Metal Substrate Under Concentration Limited Condition*, *J. Micro Nano- Manuf.*, 2016, 4, 34502-34506.
- ⁵⁹ H. P. Klug, L. E. Alexander, *XRD Procedures*, Wiley, NY (USA), 1982.