

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

**CeO<sub>2</sub> depositato su schiuma di Cu per la  
riduzione elettrochimica selettiva di 5-  
idrossimetilfurfurale a 2,5-bis(idrossimetil)furano**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Saverio Angelucci

**RELATORE**

**Prof.ssa** Patricia Benito Martin

**CORRELATORE**

**Dott.** Giancosimo Sanghez De Luna

## **Parole Chiave**

5-idrossimetilfurfurale

2,5-bis(idrossimetil)furano

Elettroluzione

CeO<sub>2</sub>

Schiume di Rame



## **Abstract**

Il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) è una delle principali molecole piattaforma ricavabili da biomassa e può essere trasformato, con diversi processi, in altre molecole utili, tra cui il 2,5-bis(idrossimetil)furano (BHMF), utilizzato nel campo dei polimeri come precursore, e ottenibile tramite reazione di idrogenazione. L'idrogenazione elettrocatalitica dell'HMF è una via sostenibile per ottenere BHMF che opera a temperatura e pressione ambiente, utilizzando acqua come solvente e sorgente di idrogeno, evitando l'utilizzo di H<sub>2</sub> gassoso. Per catalizzare la reazione vengono utilizzate schiume di rame con alta area superficiale che possono essere ricoperte con fase attiva a base di argento per aumentarne l'attività. In questo lavoro, viene realizzato e studiato un nuovo tipo di elettrocatalizzatore a base di ceria elettrodepositata su schiuma di rame, con l'obiettivo di replicare o migliorare i risultati ottenuti con i catalizzatori Ag/Cu. Le prestazioni dei catalizzatori Ce/Cu sono state studiate in soluzioni di HMF 0,05 M, 0,10 M e 0,50 M e confrontate con schiume Ag/Cu e Cu bare. I catalizzatori a base di Ce dimostrano la capacità di convertire selettivamente HMF in BHMF. A 0,05 M i catalizzatori Ag/Cu si sono dimostrati i migliori per conversione, selettività, efficienza faradica e produttività, invece, i catalizzatori Ce/Cu forniscono risultati migliori rispetto alla schiuma di rame in termini di selettività e produttività, che risulta comparabile con quello dei catalizzatori Ag/Cu. A 0,10 M i catalizzatori Ce/Cu riescono a migliorarsi in termini di conversione e a superare i catalizzatori Ag/Cu in produttività, grazie al minore tempo di reazione impiegato. All'aumentare della concentrazione di HMF, comunque, i risultati di selettività dei catalizzatori Ce/Cu diminuiscono ma rimangono in linea con quelli ottenuti con i catalizzatori Ag/Cu.

## **Abstract (EN)**

5-hydroxymethylfurfural (HMF) is one of the most important biomass platform molecules and it can be converted, through several processes, into some useful products like 2,5-bis(hydroxymethyl)furan (BHMF), which is used as a precursor in the polymer industry and can be produced via hydrogenation of HMF. Electrocatalytic hydrogenation of HMF is a sustainable process to obtain BHMF since it operates at ambient temperature and pressure, using water as solvent and source of hydrogen, thus avoiding gaseous H<sub>2</sub>. The reaction is catalysed by high surface area copper

foams that can be coated with an active silver phase to enhance its activity. In this work, a new electrocatalyst is made with cerium oxide electrodeposited on copper foam and studied with the aim of replicating or improving the results obtained with Ag/Cu catalysts. The catalytic performance of Ce/Cu catalysts are studied in HMF 0.05 M, 0.10 M and 0.50 M solutions and compared with Ag/Cu and Cu bare foams. The Ce-based catalysts enable to selectively convert HMF in BHMF. At 0.05 M, Ag/Cu catalysts achieve higher values of conversion, selectivity, faradic efficiency and productivity, while Ce/Cu catalysts are still able to outperform bare Cu foams in terms of selectivity and productivity, for which they are similar to Ag/Cu catalysts. At 0.10 M, Ce/Cu catalysts improve their conversion and outperform Ag/Cu catalysts in productivity due to their shorter reaction time. Selectivity decreases with the analyte concentration, but the results of Ce/Cu catalysts are comparable with those obtained for Ag/Cu catalysts.

## Sommario

Scopo della tesi.....	8
1. Introduzione.....	9
1.1. Trattamento e valorizzazione della biomassa.....	10
1.2. Molecole piattaforma da biomassa.....	14
1.3. HMF come molecola piattaforma.....	18
1.4. BHMF, sintesi ed utilizzi.....	25
1.4.1. Sintesi di BHMF da HMF.....	26
1.4.2. Reazioni attive su BHMF.....	31
1.4.3. Polimerizzazione di BHMF.....	32
1.5. Elettrocatalisi.....	34
1.6. Idrogenazione elettrocatalitica.....	37
1.7. Elettrocatalizzatori.....	40
1.7.1. Elettrocatalizzatori di Ag/Cu.....	41
1.7.2. Elettrocatalizzatori di CeO <sub>2</sub> /Cu.....	42
2. Parte sperimentale.....	45
2.1. Materiali e reagenti utilizzati.....	45
2.2. Sintesi degli elettrocatalizzatori.....	45
2.2.1. Elettrodeposizione di argento su rame.....	46
2.2.2. Elettrodeposizione di ceria su rame.....	46
2.3. Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori.....	47
2.3.1. Microscopia elettronica a scansione e spettroscopia a dispersione di energia (SEM-EDS).....	47
2.3.2. Diffrazione a raggi X (XRD).....	49
2.3.3. Spettroscopia Raman.....	50
2.4. Prove elettrocatalitiche.....	52
2.5. Analisi dei prodotti.....	54
3. Risultati e discussione.....	57
3.1. Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori.....	57
3.2. Caratterizzazione elettrochimica.....	62
3.2.1. LSV borato.....	62
3.2.2. LSV HMF.....	63

3.3. Cronoamperometrie e analisi dei prodotti di reazione .....	64
3.3.1. Reazione a concentrazione 0,05 M.....	64
3.3.2. Reazione a concentrazione crescente.....	66
3.3.3. Reazione a concentrazione 0,10 M.....	70
3.4. Caratterizzazione elettrochimica post-reazione.....	71
3.5. Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori post-reazione.....	73
4. Conclusioni.....	77
Bibliografia.....	79

## Scopo della tesi

La crescente necessità di minimizzare la dipendenza dalle fonti fossili, per la produzione di sostanze chimiche e beni di consumo, ha reso la conversione delle biomasse un obiettivo importante per la ricerca. Una delle molecole piattaforma derivate da biomassa di maggiore interesse è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), che può essere trasformata in numerose molecole utili tramite vari processi chimici industriali. Tramite idrogenazione della funzionalità aldeidica dell'HMF si ottiene 2,5-bis(idrossimetil)furano (BHMF), che è di particolare utilità come precursore nel campo dei polimeri.

Per ridurre al minimo l'impatto del processo di idrogenazione dell'HMF, tradizionalmente effettuata con  $H_2$  gassoso, si può ricorrere ad un processo elettrochimico che consente di lavorare in condizioni blande, senza di l'utilizzo di  $H_2$ , e può essere catalizzato da numerosi metalli utilizzati come elettrodi. Tra questi, le schiume di rame a cella aperta, con una struttura macroporosa ad alta area superficiale, ricoperte di fase attiva a base di Ag si sono dimostrate particolarmente attive e selettive.

Questo lavoro di tesi riprende studi precedenti effettuati sugli elettrocatalizzatori a base di rame e argento elettrodepositato su rame e introduce un nuovo catalizzatore a base di ceria elettrodepositata su schiuma di rame. Si vuole quindi valutare l'effetto che l'elettrodeposizione di ceria ha sulla riduzione elettrocatalitica dell'HMF con l'obiettivo di replicare o migliorare i già eccellenti risultati ottenuti con i catalizzatori Ag/Cu.

I catalizzatori sono sottoposti a cicli catalitici di voltammetrie e cronoamperometrie in una soluzione di HMF 0,05 M, confrontando i risultati dei vari catalizzatori in termini di conversione, selettività, efficienza faradica e produttività. È stato poi indagato l'effetto che ha la concentrazione di reagente sull'attività catalitica delle schiume  $CeO_2/Cu$ , effettuando delle prove a concentrazione di HMF 0,10 e 0,50 M. Si è studiato anche l'effetto di diversi parametri di elettrodeposizione di ceria su rame. I catalizzatori sono stati caratterizzati prima e dopo i cicli catalitici.



## 1 Introduzione

Gran parte dei prodotti organici utilizzati comunemente, come polimeri, farmaci, cosmetici, pigmenti, ecc., derivano dalla raffinazione del petrolio e quindi dallo sfruttamento di risorse fossili. Tuttavia, i problemi derivanti dall'esaurimento di queste materie prime ed i rischi legati al loro sfruttamento, come il cambiamento climatico, stanno spostando globalmente l'interesse verso l'utilizzo di alternative rinnovabili. Quando si considerano le fonti alternative di carbonio per l'industria petrolchimica, le opzioni sono limitate. Le due fonti rinnovabili principali disponibili sono la biomassa e l'anidride carbonica sequestrata mediante tecniche di cattura (1; 2).

Non solo la biomassa rappresenta una buona alternativa nella produzione energetica, ma rappresenta anche un buon materiale di partenza per effettuare operazioni di raffinamento per la produzione di prodotti chimici sia di nuova che di vecchia concezione.

Il primo passo da considerare, quando si parla di utilizzo della biomassa nell'industria chimica, è la sua reperibilità e il suo costo. La biomassa lignocellulosica rappresenta la fonte di biomassa più abbondante e più economica, questa è costituita per lo più da scarti vegetali dell'industria del legno, rifiuti agricoli (stoppie o scarti del raccolto), raccolti ad alta energia (ad esempio mais o canna da zucchero) o piante acquatiche (alghe e simili) (3; 4).

La maggior parte della biomassa terrestre è rappresentata dalla biomassa lignocellulosica, composta principalmente da polisaccaridi strutturali: circa il 30-50% da cellulosa, un polimero del glucosio; il 20-35% da emicellulosa, un eteropolimero contenente principalmente xilosio; il resto da lignina, un eteropolimero complesso composto da monomeri fenilpropanoidici con numerose unità alcoliche (1).

I polisaccaridi sono l'obiettivo principale dei processi di *upgrading* della biomassa per la sostituzione di prodotti basati sul petrolio. Tutti i processi di valorizzazione partono dalla depolimerizzazione dei polisaccaridi per ottenere i rispettivi monomeri costituiti da zuccheri pentosi (da emicellulosa) ed esosi (da cellulosa) (1); questi possono essere successivamente convertiti in numerosi prodotti con differenti applicazioni, passando per diverse strade sintetiche e prodotti intermedi.

## 1.1 Trattamento e valorizzazione della biomassa

La biomassa può essere trattata con varie tecniche per ottenere una serie di prodotti chimici utili. I trattamenti si dividono in tre categorie principali: gassificazione, pirolisi o liquefazione e idrolisi o depolimerizzazione (Figura 1.1).

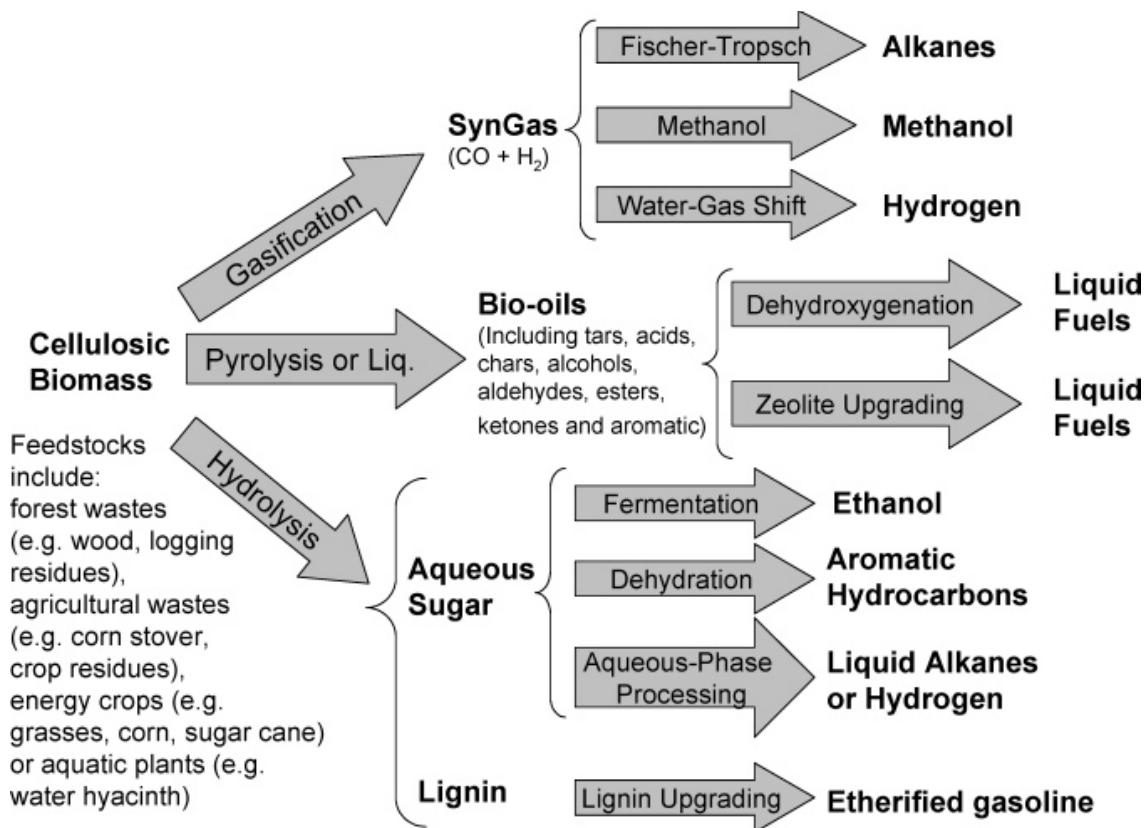


Figura 1.1. Trattamenti della biomassa lignocellulosica (1)

La gassificazione è il processo con il quale materiali solidi o carbonacei, come biomassa, carbone o petrolio, reagiscono con aria, ossigeno e/o vapore per produrre syngas, un gas di interesse industriale che contiene soprattutto CO, H<sub>2</sub>, e tracce di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> in varie proporzioni. Principalmente viene utilizzato come combustibile per la produzione di energia e calore, ma è ampiamente utilizzato anche come reagente nella produzione di carburanti e prodotti chimici, come ad esempio idrogeno tramite water gas shift, diesel tramite Fischer-Tropsch, o metanolo e suoi derivati (3). Oltre alla produzione di gas, la biomassa può essere trattata per produrre liquidi o solidi. Nei processi di pirolisi, adottando bassi tempi di residenza, alta velocità di riscaldamento e temperature moderate, si ottengono dei prodotti liquidi non termodinamicamente controllati, per questo i tempi di residenza sono molto importanti. Tra questi processi, uno dei più comuni è la cosiddetta “pirolisi veloce”, dove la biomassa viene prima ridotta in polvere (come segatura) e successivamente

trattata in assenza di ossigeno a temperature di 450-550°C per meno di due secondi. Da questo processo si ottiene il cosiddetto *bio-olio*, ovvero una miscela complessa di prodotti di decomposizione, che comprende idrocarburi ossigenati con umidità residua proveniente dalla biomassa di partenza. Questo olio ha delle applicazioni come combustibile e può essere ulteriormente raffinato, non senza difficoltà; la presenza di eteroatomi, infatti, ne compromette la compatibilità con i normali processi petroliferi (5).

Tramite liquefazione della biomassa si produce un olio, insolubile in acqua, per mezzo di trattamenti ad alta pressione (50-200 atm) e basse temperature (250-450°C). L'olio prodotto per liquefazione ha un tenore di ossigeno più basso dell'olio da pirolisi e quindi possiede un contenuto energetico maggiore. Questo processo viene spesso catalizzato da basi (composti alcalini del legno, ossidi alcalini, carbonati e bicarbonati), metalli (zinco, rame, nichel e vari composti) e da catalizzatori eterogenei a base di Ni e Ru (3).

Per ottenere zuccheri semplici da biomassa sono necessari processi più specifici che vanno a depolimerizzare selettivamente le macromolecole, così che, invece di una miscela di prodotti, si riescono ad ottenere i diversi monomeri che li costituiscono. Si possono seguire varie strade: meccano-catalitica, idrolisi acida, idrotermale, via solventi o via liquidi ionici.

Il **processo meccano-catalitico** consiste nella macinazione della biomassa in presenza di un catalizzatore acido, che può essere un acido minerale, come HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluiti, o un acido solido, come la Kaolinite. Le rese di questo processo sono di solito elevate, con il 90-100% di solubilizzazione dei carboidrati della biomassa, non sono richiesti solventi (eccetto l'acqua di diluizione), si opera da temperatura ambiente fino a qualche centinaio di gradi (fino a 140°C in qualche processo) per una durata di 1-2h. Il principale fattore limitante per lo scale-up del processo è il consumo di energia elettrica del sistema macinante, alcune stime danno anche un rapporto tra energia richiesta dal processo ed energia estratta come prodotti pari a uno (6).

Il **processo di idrolisi acida** parte da una soluzione acida diluita (< 5% in peso), con temperature di operatività piuttosto elevate (170-300°C). A queste temperature sia il glucosio che lo xilosio subiscono deidratazione a furani e successiva ripolimerizzazione ad umine. Sfruttando la cinetica di reazione in acido si può determinare la resa massima di carboidrati ottenibile ad una data concentrazione di

acido. Ad esempio, con una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1% w/w, si riesce ad ottenere una resa di xilosio vicina al 90%, in pochi minuti a  $180^\circ\text{C}$ , partendo da xilano e una resa di glucosio vicina al 60%, in 10 secondi a  $240^\circ\text{C}$ , partendo da cellulosa. (1). I risultati suggeriscono che è possibile sviluppare un processo di idrolisi a due stadi per produrre carboidrati da biomassa lignocellulosica. In un primo esempio di impianto (Forest Products Laboratory (7)), il primo stadio di idrolisi operava a  $170^\circ\text{C}$  per 11 minuti con una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,1% w/w, lo slurry risultante era lavato per produrre una prima soluzione con circa il 10% di zuccheri, che rappresentavano l'88% della resa di xilosio. I solidi rimanenti, ricchi in cellulosa, erano successivamente idrolizzati, a  $230^\circ\text{C}$  per 35-40 s, in presenza di una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,8% w/w. La soluzione prodotta conteneva l'11% di zuccheri con una resa del 42% di glucosio (anche se, considerando il primo stadio di idrolisi, la resa totale di glucosio del processo arrivava al 50%). Sviluppi successivi del processo, tramite l'implementazione di sistemi semi-batch e un controllo migliore della cinetica, erano arrivati a rese del 55% di glucosio e del 95% di xilosio.

I processi più moderni (NREL) utilizzano diverse strategie (1):

- 1) reazione multistadio: consiste in due stadi che operano a temperature differenti; il primo lavora a temperatura più bassa ( $160\text{-}240^\circ\text{C}$ ) ed ha come principale prodotto zuccheri C5 estratti con solvente; nel secondo stadio si opera a più alta temperatura ( $230\text{-}400^\circ\text{C}$ ) e si ottiene una soluzione ricca in C6. Con questo processo si ottimizzano le temperature delle reazioni per cellulosa ed emicellulosa.
- 2) processo controcorrente: utilizzando reattori tubolari, si limita la degradazione della biomassa facendo incontrare la massa reagita con il solvente pulito;
- 3) Processo *shrinking-bed*: il letto catalitico perde massa mentre la reazione prosegue, in questa maniera il tempo di residenza delle molecole diminuisce e si favorisce il distacco delle molecole solubili, limitando il tempo per la degradazione (8).

**Processo idrotermale:** per ottenere rese di gluco-oligomeri sopra al 60% con una soluzione all'1% w/w di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sono richieste alte temperature ( $>230^\circ\text{C}$ ) e bassi tempi di permanenza ( $<1$  min). È necessario equilibrare bene questi due parametri, in quanto per un ampio range di temperatura, la degradazione dei carboidrati avviene

più rapidamente della depolimerizzazione della cellulosa e dell'emicellulosa, ma, sopra i 350°C, la depolimerizzazione diventa più veloce della degradazione per via della più alta energia di attivazione (9; 1). Alcuni studi (1) sono arrivati a rese di gluco-oligomeri solubili sopra al 90% con tempi di 10 ms a 450°C o di 10-30 ms a 400°C.

I **metodi via solvente** utilizzano un co-solvente aprotico insieme all'acqua per completare la saccharificazione della biomassa. Il  $\gamma$ -valerolattone (GVL) in presenza di basse concentrazioni di acido (1,5-0,05% w/w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) è in grado di abbassare l'apparente energia di attivazione dell'idrolisi dei polisaccaridi rispetto alla disidratazione degli zuccheri a furani (10). Questa applicazione è particolarmente interessante in quanto il GVL può essere prodotto da biomassa. La presenza di GVL aumenta particolarmente la selettività di prodotti desiderati, come furfurale, HMF o acido levulinico rispetto ai sottoprodotti di ripolimerizzazione come le umine. Il processo prevede una rampa tra i 160 e i 220°C in un reattore in flusso. Con una rampa da 120 min si ottiene una soluzione 0,5% di zuccheri, con rese tra il 70 e il 90%, con una rampa da 30 min invece, le rese rimangono simili, tra il 70 e l'80%, ma con una soluzione di zuccheri più concentrata all'1,5%. A reazione terminata, il GVL viene estratto dalla matrice acquosa contenente gli zuccheri tramite CO<sub>2</sub> liquida. Con 3 estrazioni consecutive, si riesce a separare più del 99,5% del GVL, lasciando in acqua l'80% degli zuccheri sotto forma di una soluzione al 7,2% di concentrazione.

I **processi via liquidi ionici** prevedono la completa solubilizzazione della cellulosa seguita da una idrolisi in acido diluito. Gli zuccheri solubili, tuttavia, si disidratano facilmente in presenza di liquidi ionici e di acidi minerali (e anche acidi solidi), per cui le rese sono moderate. Questi metodi sono più interessanti per la produzione di furani (come HMF) direttamente da cellulosa, piuttosto che per la produzione di zuccheri (1; 11). La stabilità dei carboidrati aumenta in presenza di acqua, la quale però causa la precipitazione della cellulosa, portando a basse rese di glucosio. È possibile però aggiungere progressivamente acqua durante il processo di idrolisi, aumentando la stabilità del glucosio ma evitando la precipitazione precoce della cellulosa. Si ottengono così rese dell'89% di glucosio dopo 4 ore di reazione a 105°C, in una soluzione 1% w/w di HCl in 1-etil-3-metilimidazolio cloruro, aumentando la quantità d'acqua dal 5 al 43% nel corso di un'ora (12). Partendo da biomassa grezza (stoppie di mais) le rese per singolo passaggio sono basse, ma è

possibile riprocessare i solidi rimanenti per aumentare le rese complessive di glucosio e xilosio.

## 1.2 Molecole piattaforma da biomassa

Per molecola piattaforma si intende generalmente una molecola che viene utilizzata come base di partenza per ulteriori processi di sintesi. L'upgrading della biomassa lignocellulosica produce come molecole piattaforma: zuccheri, prodotti di disidratazione, polioli, monomeri della lignina. Tra questi, alcuni dei più importanti rientrano nella famiglia dei furani, come il furfurale e il 5-idrossimetilfurfurale (1) (Figura 1.2).

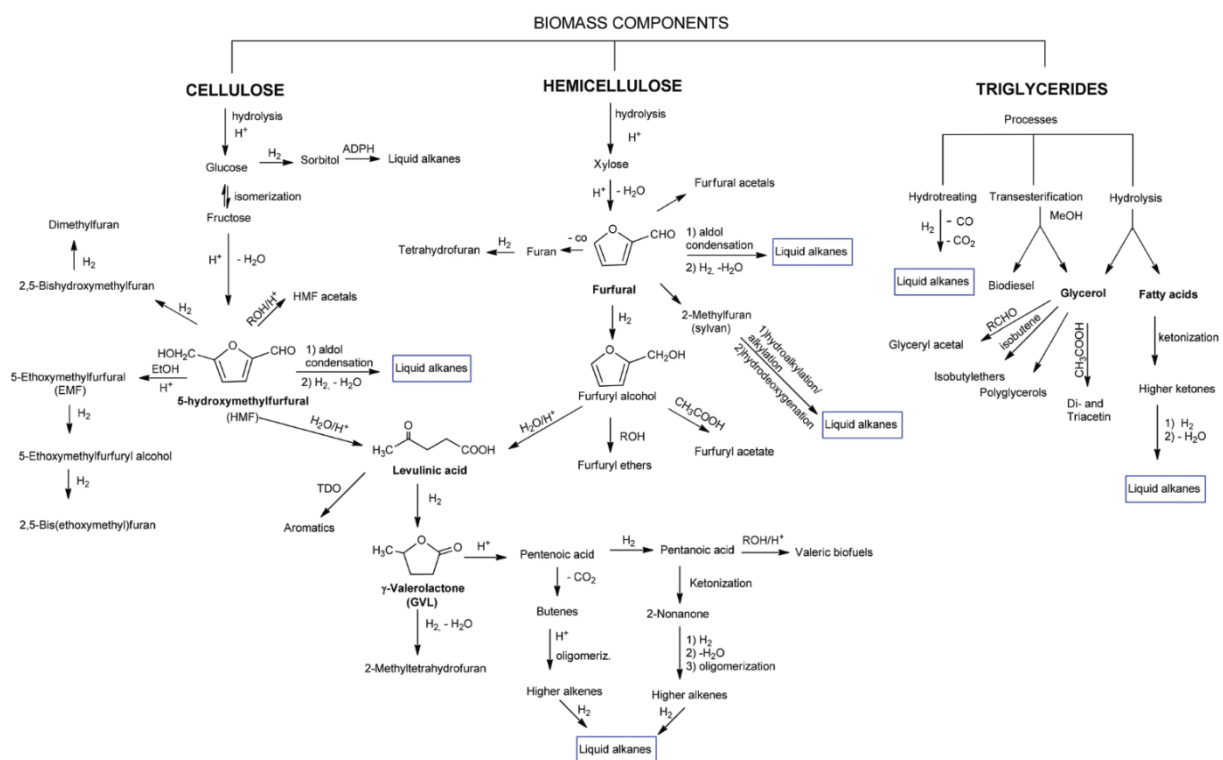


Figura 1.2. Componenti principali della biomassa lignocellulosica e le principali molecole piattaforma ricavate (3).

Il **furfurale** è uno dei pochi prodotti chimici commercialmente prodotto da biomassa lignocellulosica. Si ottiene dalla disidratazione acida degli zuccheri pentosi (xiloso, arabinosio). L'attuale processo utilizzato è il Quaker Oats (1), nel quale la biomassa è mescolata con acido solforico e introdotta in un forno rotante orizzontale che funge da reattore. La reazione inizia quando si introduce vapore in pressione nel reattore. Il vapore serve sia da vettore di riscaldamento che da gas di stripping per rimuovere il furfurale mentre viene prodotto, rimozione necessaria per evitare reazioni di

degradazione, come polimerizzazione (resinificazione), decomposizione o condensazione con lo xilosio. Quando il furfurale passa nella fase vapore (1-6% in peso in acqua), viene purificato per distillazione. Nel corso degli anni altri processi sono stati introdotti o esaminati con l'obiettivo di ridurre i costi energetici, andando a ridurre i tempi di reazione, aumentando la temperatura e la concentrazione di acido, sviluppando un processo in continuo in reattore tubolare (Supratherm) o massimizzando le rese di furfurale tramite la sua immediata rimozione dal mezzo di reazione (Suprayield). Tuttavia, il costo di produzione del furfurale è rimasto invariato (13).

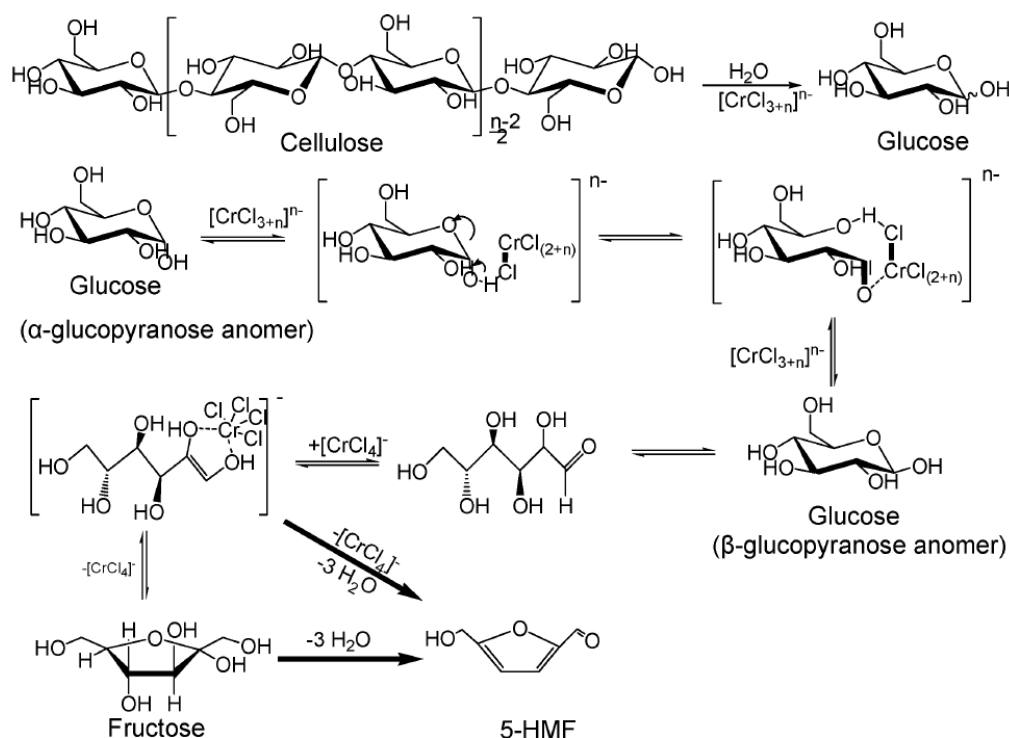


Figura 1.3. Esempio di trasformazione catalitica di un carboidrato (cellulosa) ad HMF (4).

La rimozione del furfurale dalla miscela di reazione può essere effettuata con estrazione con vapore e successiva distillazione o con estrazione con solvente (Miscela di GVL-acqua o THF-acqua). Anche se la maggior parte del furfurale prodotto deriva da zuccheri C5, una frazione può essere ottenuta anche da zuccheri C6, aumentando la resa del processo. La conversione degli zuccheri C6 si ottiene mediante catalizzatori a base di cloruri metallici in catalisi omogenea e con l'utilizzo degli opportuni materiali di partenza (biomassa grezza invece di zuccheri puri) (1). Il **5-idrossimetilfurfurale (HMF)** si ottiene invece principalmente dalla disidratazione di glucosio e fruttosio o, più difficilmente, dalla biomassa grezza (Figura 1.3) (1; 4).

Nell'industria delle biomasse è utilizzato come precursore dell'acido levulinico.

Il metodo sintetico più efficiente e più selettivo è quello che parte dai chetoesosi (come fruttosio) rispetto agli aldosesi (come il glucosio), in genere perché la maggior stabilità del glucosio risulta in una minore enolizzazione dello zucchero; inoltre, il glucosio può condensare per dare oligosaccaridi che possono essere fonte di gruppi riducenti molto reattivi, con l'HMF stesso, risultando in una polimerizzazione incrociata. Ciò nonostante, il glucosio è ancora utilizzato in industria a causa del prezzo minore rispetto al fruttosio.

La disidratazione degli esosi è catalizzata da acidi protonici organici e inorganici o da acidi di Lewis, ma anche da sali, zeoliti o resine a scambio ionico (14; 15). Si possono individuare 5 categorie principali di processo a partire dal glucosio, caratterizzate dal tipo di solvente e dalla temperatura (8):

1. Processi acquosi a meno di 200°C
2. Processi acquosi a più di 200°C
3. Processi in mezzi non acquosi
4. Processi in solventi misti
5. Processi senza solvente e processi al microonde

Varie sorgenti di biomassa possono essere utilizzate per ottenere HMF in presenza di N,N-dimetilacetammide, LiCl, CrCl<sub>2</sub> e del liquido ionico [EMIM]Cl a 140°C. Le rese ottenute sono abbastanza basse (<20%) ma la produttività è elevata, considerando la concentrazione di zuccheri nei materiali di partenza (sfalci, stoppie, paglia, cardi, scarti legnosi). Le rese aumentano notevolmente se si tratta il materiale in acido cloridrico (fino al 48%). In ogni caso, le rese ottenute con questo metodo sono nettamente più basse rispetto a quelle ottenute da cellulosa (54%), glucosio (80%) o fruttosio (92%).

In tutti i processi in cui vengono utilizzati liquidi ionici, la separazione dei prodotti furanici dal solvente di reazione diventa impegnativa (16; 17). Un buon solvente per l'estrazione è l'etilacetato (>95% di resa di estrazione), tuttavia, le basse concentrazioni di prodotto in soluzione (circa 1,3% in peso), rendono questa operazione proibitiva economicamente, in luce della successiva distillazione necessaria al recupero del prodotto.



Sono stati utilizzati sistemi bifasici per la produzione di HMF, con butanolo o propanolo come fase organica (18), le rese ottenute sono del 23% con il 76% di conversione. Solo il 70% dell'HMF prodotto, però, si trasferisce in fase organica, mentre il resto rimane in fase acquosa. Utilizzando invece THF come solvente e NaCl per creare il sistema bifasico a 180°C, si ottengono rese fino al 26% (da legno di pioppo). Anche la sostituzione dell'acido cloridrico con un acido di Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ) ha mostrato un netto aumento delle rese (specialmente partendo da glucosio). La separazione dell'HMF comunque è in genere difficile, in quanto è una molecola molto attiva e instabile (1).

L'acido levulinico viene prodotto dalla reidratazione dell'HMF, come coprodotto dell'acido formico (Figura 1.4) (1; 19). È il prodotto finale di reazione ed è stabile nelle condizioni di produzione, il che rende possibile la sintesi in condizioni monofasiche acquose.

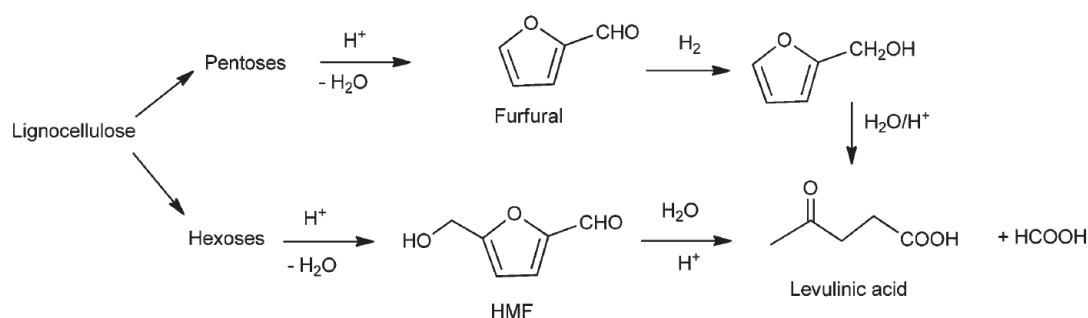


Figura 1.4. L'acido levulinico è prodotto per trasformazione dell'HMF o del furfurale mediante idrogenazione (15).

La produzione ha rese abbastanza elevate (anche  $>70\%$ ), con costi relativamente bassi, per cui l'acido levulinico ha un certo interesse commerciale.

Se la reazione da biomassa è condotta in condizioni acido-catalizzate e si effettua una consecutiva estrazione con solvente, è possibile produrre simultaneamente acido levulinico e furfurale. Le rese di questo processo dipendono fortemente dal materiale lignocellulosico di partenza (1; 19).

L'acido levulinico può essere considerato una delle molecole piattaforma più importanti ottenibili da biomassa per via della sua natura reattiva e del costo relativamente basso. Viene utilizzato per la produzione di esteri dell'acido levulinico che hanno applicazioni nell'industria alimentare, come solventi e come plasticizzanti, oltre che come additivi per diesel e benzine; viene utilizzato per la produzione di

gamma-valerolattone, che ha applicazioni nei profumi, additivi alimentari e soprattutto come solvente e precursore di solventi; viene utilizzato per la produzione di metiltetraidrofurano (MTHF) tramite riduzione. MTHF è un composto idrofobico che può essere mescolato alla benzina senza effetti avversi sulle prestazioni della combustione, viene anche utilizzato per la produzione di idrocarburi lineari tramite diversi step catalitici che ne provocano la disidratazione e l'oligomerizzazione (19) (Figura 1.5).

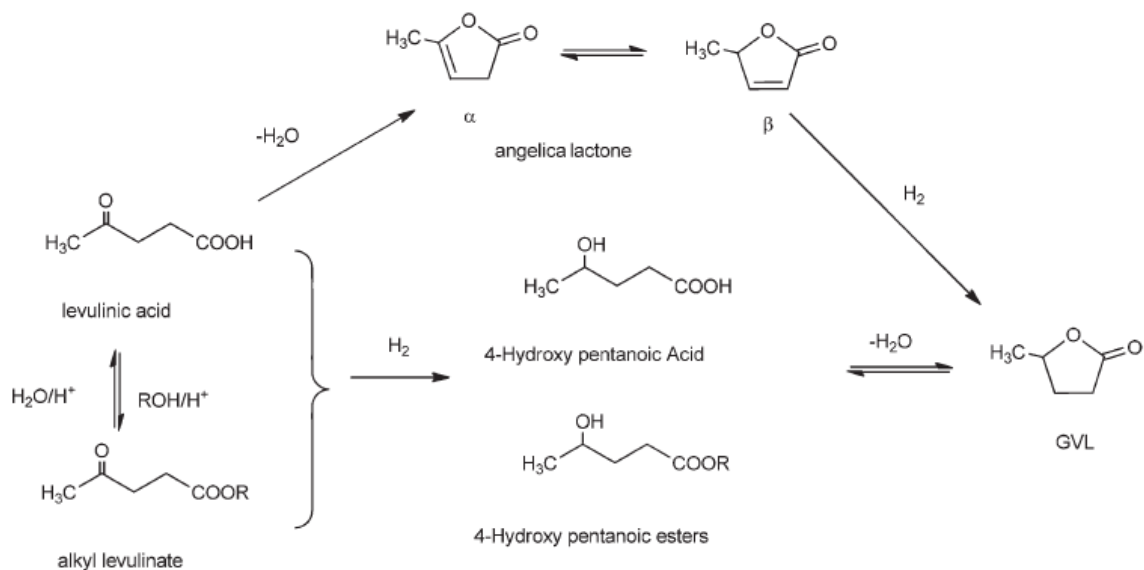


Figura 1.5. Utilizzo dell'acido levulinico come molecola piattaforma per vari prodotti. (15)

### 1.3 HMF come molecola piattaforma

L'idrossimetilfurfurale è una molecola piattaforma particolarmente attraente: grazie alle diverse funzionalità presenti nella sua struttura chimica (l'anello furanico aromatico, l'aldeide e il gruppo idrossimetile) è sensibile a reazioni di riduzione, ossidazione, eterificazione, amminazione o condensazione, che possono sia avvenire sull'anello che sui gruppi laterali, per dare un'ampia gamma di molecole dai vari utilizzi (14) (Figura 1.6).

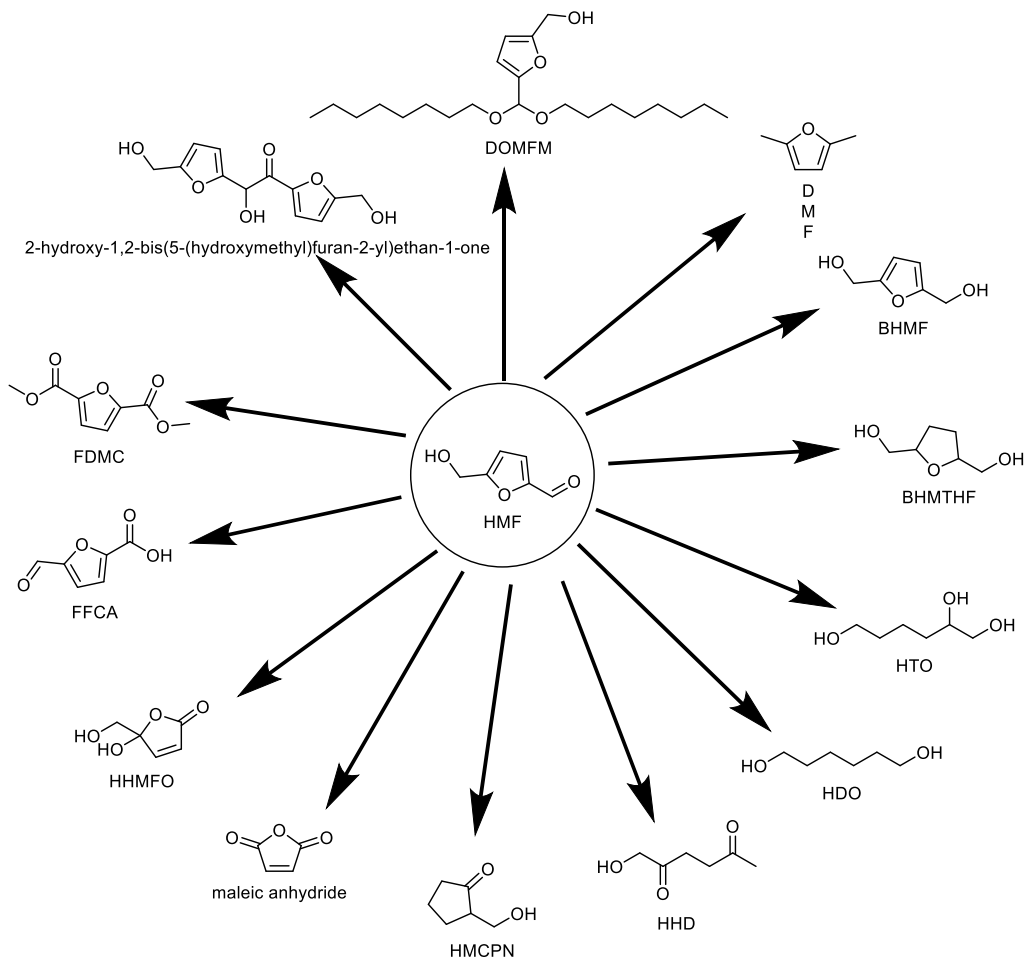


Figura 1.6. L'HMF come molecola piattaforma con alcuni dei prodotti ottenibili. (20)

#### Reazioni di idrogenazione (Figura 1.7):

- **DMF (2,5-dimetilfurano)**. Il DMF ha applicazioni interessanti nel campo dei carburanti per via dell'alta densità energetica e l'alto numero di ottani (RON), è ottenibile per idrogenazione catalitica dell'HMF. Nello specifico l'idrogeno deve reagire selettivamente con i gruppi formilico ed idrossilico dell'HMF, senza idrogenare o aprire l'anello furanico. Catalizzatori a base di metalli nobili come Ru, Pt o Pd sono utilizzati frequentemente nell'idrogenazione, sistemi di Pd/C danno rese del 95% in presenza di acidi deboli (acido acetico o formico). Un catalizzatore a base di Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> è in grado di dare una resa del 94,1% con 99% di conversione dell'HMF, operando a 130°C con 7 bar di idrogeno per 24 ore in THF, le specie di ossido di cobalto partecipano nell'idrogenolisi del gruppo idrossilico. Per ridurre il costo dato dai metalli nobili, sono stati provati anche sistemi a base di altri metalli come Cu, Zn o Fe. Un catalizzatore a base di Cu/ZnO è in grado di dare rese del 91,8% grazie all'alta dispersione della carica metallica e del buon controllo sul numero di siti acidi presenti.

Anche catalizzatori a base di Ni-Fe supportati su nanotubi di carbonio hanno dato rese del 91,3% (21).

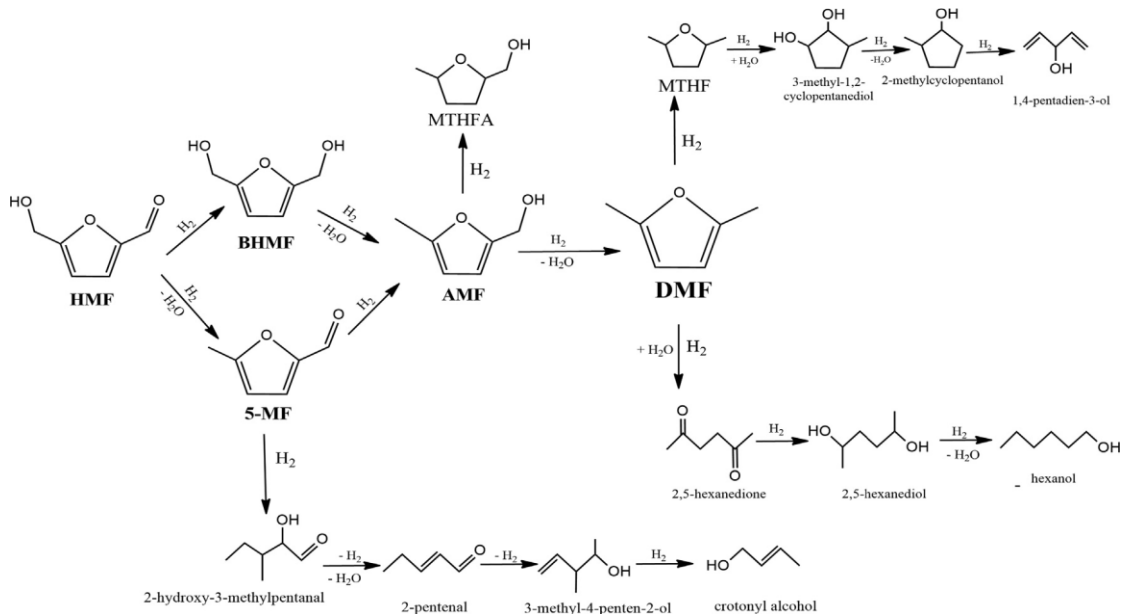


Figura 1.7. Sintesi di BHMf, AMf e DMf da HMF (16).

- BHMf (2,5-bisidrossimetilfurano). Il BHMf può essere prodotto per idrogenazione selettiva del gruppo aldeidico dell'HMF ed è ampiamente utilizzato come intermedio per la sintesi di resine, fibre, schiume, prodotti medicinali, polimeri, ecc. La sintesi tradizionale del BHMf è condotta con l'idrogenazione stechiometrica dell'HMF con un agente riducente come sodio boridruro. I metodi più moderni di sintesi prevedono l'utilizzo di catalizzatori e diversi agenti riducenti. Questi metodi e le applicazioni del BHMf sono discussi più nel dettaglio nel capitolo 1.4.
- BHMTf (2,5-bisidrossimetiltetraidrofurano). È un precursore utilizzato per la produzione di polioli e polimeri o come solvente nella conversione dei carboidrati. La produzione richiede la totale idrogenazione del gruppo aldeidico e dell'anello furanico dell'HMF, senza ulteriore idrogenolisi. Vengono utilizzati catalizzatori con forte attività per l'idrogenazione, ma limitata per la deossigenazione. Per esempio, un catalizzatore bimetallico composto da palladio e nichel supportato su silice, operando in acqua a 40°C per 2 ore con 80 bar di H<sub>2</sub>, ha dato una resa del 96% (22), indicando l'incredibile attività del catalizzatore data dalla sinergia di Pd e Ni nella promozione dell'idrogenazione del gruppo aldeidico e dell'anello furanico dell'HMF e nella soppressione dell'idrogenolisi del prodotto.

- HTO (1,2,6-esantriolo). È un prodotto con una ampia varietà di applicazioni, da modificatore di umidità a controllore di viscosità, fino all'utilizzo in cosmetici e medicinali e come reagente nella sintesi di resine. Tradizionalmente viene prodotto da prodotti fossili come l'acroleina o l'esenolo attraverso reazioni di dimerizzazione, diidrossilazione, idrolisi e idrogenazione. Recentemente, l'HMF è stato utilizzato come substrato per la produzione di HTO tramite una reazione di idrogenazione con apertura dell'anello. Principalmente vengono utilizzati catalizzatori a base di ossidi misti. La reazione prevede il BHMF come intermedio e il meccanismo è spiegato più nel dettaglio nel capitolo 1.4.2.
- HDO (1,6-esandiolo). È un diolo lineare con due gruppi idrossili primari alle estremità, il che rende questa molecola particolarmente adatta alla produzione di resine, elastomeri, rivestimenti, adesivi e plasticizzanti. Esistono varie strade sintetiche per la produzione di HDO, sia monostadio, partendo da HMF, che multistadio con BHMF e DHMTHF come intermedi di reazione (Paragrafo 1.4.2). La reazione monostadio che parte da HMF presenta però basse rese e basse selettività (7% per entrambe) (23).
- HHD (1-idrossiesan-2,5-dione). È un dichetone utilizzato per la produzione di dioli e diammine, con applicazioni nel campo dei polimeri, surfattanti, solventi e farmaci. L'HHD può essere ricavato da HMF con una reazione di idrogenazione ed apertura dell'anello in ambiente acquoso di acido ossalico, o anche HCl, su Pd/C. Il metodo più recente per la produzione di HHD sfrutta un sistema di acqua e anidride carbonica a partire da DMF, che presenta rese del 95% (24). Il sistema bicatalitico CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Pd/C-H<sub>2</sub> può essere applicato per la conversione diretta di carboidrati (fruttosio, inulina) direttamente in HHD in un singolo reattore: il fruttosio e l'inulina sono disidratati in acqua a 150°C sotto pressione di anidride carbonica, dopodiché si introduce nel reattore idrogeno e il catalizzatore Pd/C senza necessità di separare l'HMF, dopo 15 ore di reazione si ottengono rese del 36% e del 15% di HHD partendo rispettivamente da fruttosio e da inulina. Le rese aumentano ulteriormente con sistemi misti di Pd/C con Amberlyst-15, utilizzando THF come solvente, arrivando al 77%, a 80°C per 20 ore. In generale l'acido è utilizzato come promotore della trasformazione, specialmente per l'apertura dell'anello

furanico, tuttavia, l'introduzione di acido può portare alla formazione di umine. Sono stati sviluppati quindi dei catalizzatori omogenei a base di complessi a base di iridio e bipyridina, che sono in grado di catalizzare l'idrogenazione del gruppo aldeidico e l'apertura dell'anello furanico grazie alla formazione in-situ di acido, con rese >85%, operando a 120°C per 2 ore con 7 bar di H<sub>2</sub> (25).

- HMCPN (2-(idrossimetil)ciclopentan-1-one) (Figura 1.8). È un derivato del ciclopentanone e viene utilizzato come intermedio nella sintesi di profumi, pesticidi, polimeri, combustibili e solventi. Essendo un composto β-sostituito è difficile sintetizzarlo direttamente dal ciclopentanone. Dal

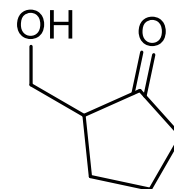


Figura 1.8. HMCPN

momento che è possibile convertire il furfurale in ciclopentanone, con reazioni di idrogenazione e riarrangiamento dell'anello, era stata speculata la possibilità di convertire l'HMF in HMCPN. Infatti è stato poi scoperto che alcuni catalizzatori a base di ossidi metallici erano selettivi nei confronti di questa reazione. In maniera particolare gli ossidi metallici che presentano proprietà acide si sono dimostrati particolarmente buoni: un sistema a base di Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, con proprietà di acido di Lewis, in presenza di Pt/SiO<sub>2</sub>, a 140°C per 12 ore, sotto 30 bar di H<sub>2</sub>, ha dato una resa dell'82% di HMCPN partendo da HMF (26). Il catalizzatore è ritenuto il principale responsabile per le reazioni di idrogenazione e riarrangiamento dell'anello, che coinvolgono un'idratazione promossa da acidi di Lewis, una disidratazione e una condensazione aldolica.

Reazioni di ossidazione:

- MA (Anidride Maleica). L'anidride maleica è un intermedio chimico utilizzato per la sintesi di resine, surfattanti, rivestimenti, farmaci, prodotti per agricoltura e lubrificanti. Attualmente, l'anidride maleica è prodotta commercialmente dall'ossidazione di prodotti di origine petrolifera come butano, butadiene e benzene, con una reazione ad alta temperatura (400-450°C). È stato dimostrato che è possibile anche utilizzare l'HMF per sintetizzare l'anidride maleica tramite reazioni catalitiche a temperature inferiori. La reazione con VO(ACAC)<sub>2</sub> come catalizzatore, a 90°C per 4 ore con 10 bar di O<sub>2</sub>, ha dato una resa del 52% (27). Anche altri sistemi a base di ossidi di vanadio o altri ossidi di metalli di transizione quasi sempre accompagnati da leganti organici

si sono dimostrati attivi, seppur con rese molto minori. I catalizzatori eterogenei più attivi trovati sono tutti a base di vanadio, con il  $V_2O_5$  si è raggiunta una resa del 75%, con  $VOHPO_4$  del 78% e con  $(VO)_2P_2O_7$  del 79%. Un sistema commercialmente utile è stato poi sviluppato utilizzando  $V_2O_5$  disperso su  $SiO_2$ , con cui si arriva a rese del 70%. Questo sistema può essere utilizzato direttamente per l'ossidazione dell'HMF grezzo, ottenuto dalla disidratazione del fruttosio, con rese del 66%, indicando che le impurità presenti nell'HMF grezzo non influenzano la formazione di MA (28).

- FDMC (Dimetil furan-2,5-dicarbossilato). È un prodotto innovativo, considerato migliore dell'FDCA come monomero sostitutivo dell'acido tereftalico nell'industria delle plastiche, in quanto l'FDMC è purificato velocemente tramite distillazione in vuoto, sublimazione e ricristallizzazione per ottenere un prodotto ad alta purezza, inoltre è solubile nella maggior parte dei solventi comunemente utilizzati. Un sistema catalitico a base di oro su titanio ( $Au/TiO_2$ ) ha dato una resa del 98% di FDMC, a  $130^\circ C$  per 3 ore con 4 bar di  $O_2$ , in una reazione di esterificazione ossidativa *one-pot* (29). Importante è la presenza di MeONa, suggerendo che la presenza della base promuove la formazione di FDMC. Pertanto si sono sviluppati sistemi catalitici che fossero in grado di sostituire l'effetto della base: un catalizzatore di oro su ceria ( $Au/CeO_2$ ) ha dato una resa del 99%, a  $130^\circ C$  per 5 ore con 10 bar di  $O_2$  (30). La resa così elevata può essere spiegata dalla formazione di specie perossido e superossido sui difetti monoelettronici della ceria nanocristallina, che agiscono da pompe di ossigeno.

- HHMFO (5-idrossi-5-(idrossimetil)furan-2(5H)-one). È un composto butenolide che può essere isomerizzato in acido 5-idrossi-4-cheto-pentico (HKPA), utilizzato come precursore per polimeri. Pur essendo possibile sintetizzarlo direttamente da HMF, le rese sono piuttosto scarse, in quanto contemporaneamente avviene anche la reazione competitiva che porta alla formazione di 5-alcossil-5-(idrossimetil)-furan-2(5H)-one (AHMFO) che ha invece una resa significativa. Si utilizza quindi un sistema catalitico che è in

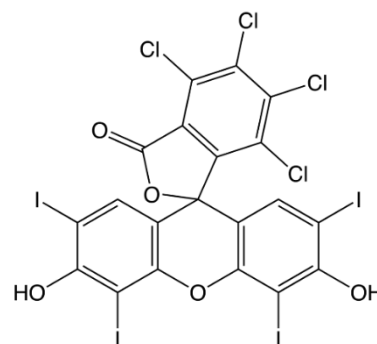


Figura 1.9. Reattivo Rosa Bengala.

grado di donare un singoletto di ossigeno, in particolare il Rosa Bengala (RB) (Figura 1.9). Con 17 bar di O<sub>2</sub>, a 30°C per 42 minuti in metanolo, si ottiene una resa dell'86% (Figura 1.10). Con questo metodo però si ha ancora formazione di AHMFO, questa può essere soppressa cambiando il solvente da metanolo a una miscela di acqua e diossano oppure acqua e isopropanolo. Così facendo, non solo non si forma più AHMFO, ma si hanno rese >99% (31).

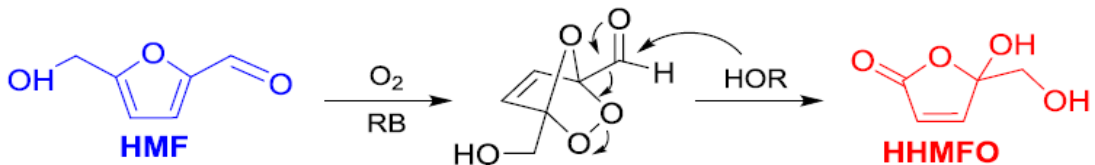


Figura 1.10. Reazione generica da HMF a HHMFO (16).

- FFCA (Acido 5-formil furan-2-carbossilico). È un importante intermedio nella produzione di bioplastiche, può essere prodotto per ossidazione selettiva dell'HMF tramite catalizzatori a base di ossidi di metalli di transizione in presenza di una base. Catalizzatori a base di ossidi misti di Mn e Fe (Mn<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub> con rapporti x:y vari), in un ambiente debolmente basico di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, operando in condizioni idrotermali a 140°C per 1,5 ore sotto 30 bar di O<sub>2</sub>, danno rese del 27% di FFCA con conversioni dell'HMF del 71% (32).

Reazioni di condensazione:

- 2-idrossi-1,2-bis(5-(idrossimetil)furan-2-il)etan-1-one. È una molecola con 12 carboni, tre gruppi idrossilici, due anelli furanici e un gruppo carbonilico, per tanto è un composto versatile che può essere convertito in solventi eutettici profondi (DESs), alcani a lunga catena, diesel contenenti ossigeno e poliuretani lineari o ramificati. Mancando di un α-idrogeno, in teoria, non può essere sintetizzato per auto-condensazione dell'HMF, tuttavia, alcuni studi hanno scoperto che due molecole di HMF possono accoppiarsi per formare il prodotto condensato con rese del 72% reagendo a 80°C per 25 minuti in [EMIM]OAc senza altri catalizzatori necessari (33).
- DOMFM (5-dioctilossimetil-furan-2-il-metanolo). È un intermedio di nuova generazione utilizzato come precursore per surfattanti. Si ottiene per trattamento dell'HMF con ottanolo in catalisi acida, tramite reazione di acetalizzazione sul gruppo aldeidico. Questa reazione è in forte competizione con la reazione di eterificazione del gruppo idrossile per formare OMF e, dal



momento che l'eterificazione è particolarmente favorita in catalisi acida, è necessario utilizzare un catalizzatore con proprietà acide particolarmente appropriate per aumentare la selettività in DOMFM. Il catalizzatore utilizzato è H $\beta$  con un rapporto Si:Al di 12, è necessario però far scambiare H $^+$  con Na $^+$  (1,5 NaH $\beta$ ) per poter aumentare la resa dal 14% al 66%, facendo reagire a 65°C per 24 ore in metanolo. Se si esegue invece una sintesi a due stadi, passando per l'intermedio DMMFM, che coinvolge l'acetalizzazione dell'HMF con metanolo seguita poi dalla transacetalizzazione con ottanolo, facendo reagire a 65°C per un tempo totale di 3 ore, la resa aumenta fino a 98% con lo stesso catalizzatore (34) (Figura 1.11).

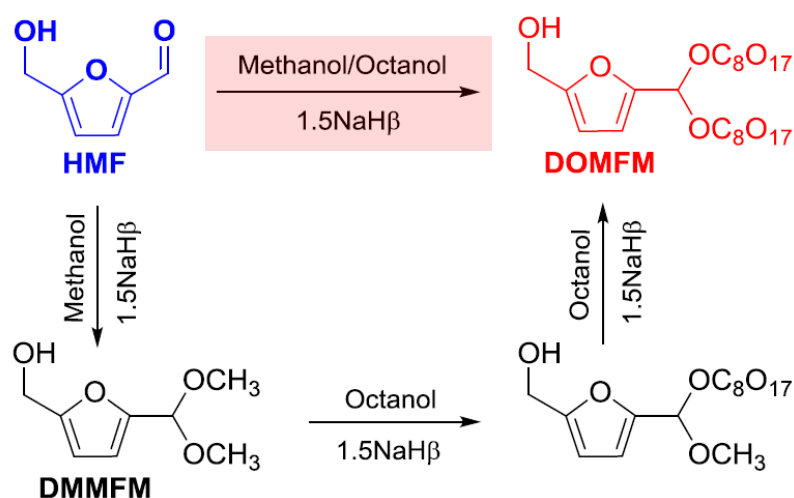


Figura 1.11. Percorso di reazione a due stadi (nero) e a uno stadio (rosso) da HMF a DOMFM (16).

#### 1.4 BHMF, sintesi ed utilizzi

Il 2,5-bis(idrossimetil)furano (BHMF) può essere un buon sostituto dei dioli aromatici di origine fossile nell'industria dei polimeri, sia speciali, come polimeri a memoria di forma o auto-rigeneranti, sia polimeri per uso normale, come poliuretani o resine.

Avendo sia doppi legami coniugati che due gruppi idrossimetile, il BHMF può sia reagire con olefine sostituite in reazioni di Diels-Alder che subire esterificazione-policondensazione con acidi carbossilici. Inoltre, il BHMF può reagire con immino-composti o dioli per dare prodotti ad alta polimerizzazione. Sono possibili anche reazioni di apertura dell'anello, addizione sul doppio legame e ossidazione, dove il BHMF può essere sia il materiale di partenza che un intermedio di reazione.

### 1.4.1 Sintesi di BHMF da HMF

Esistono numerose strade sintetiche per ottenere BHMF da HMF. L'obiettivo principale di queste è la riduzione del gruppo aldeidico dell'HMF in idrossilico.

- Reazione di Cannizzaro (20) (Figura 1.12):

La reazione di Cannizzaro è tecnicamente una reazione di disproporzione. In pratica, sia le reazioni di auto-ossidazione che di auto-riduzione dell'aldeide senza  $\alpha$ -idrogeno avvengono nello stesso momento, in un solvente fortemente alcalino, vengono generati quindi gli alcoli e i carbossilati omologhi. La reazione prevede: 1) addizione nucleofila tra i gruppi idrossilici della base e quelli carbonilici dell'HMF per formare intermedi tetraedrici; 2) il trasferimento di un idruro verso il gruppo carbonilico. La reazione produce due prodotti principali in miscela: BHMF e HMFA (acido 5-idrossimetilfuranico). Le rese variano a seconda del solvente utilizzato e della sua forza basica, ma in generale sono  $>85\%$  e possono arrivare anche al 100% di BHMF con l'impiego di liquidi ionici (es: [EMIm]TFSI), il cui costo è però elevato. La separazione dei due prodotti è realizzabile in maniera economica.

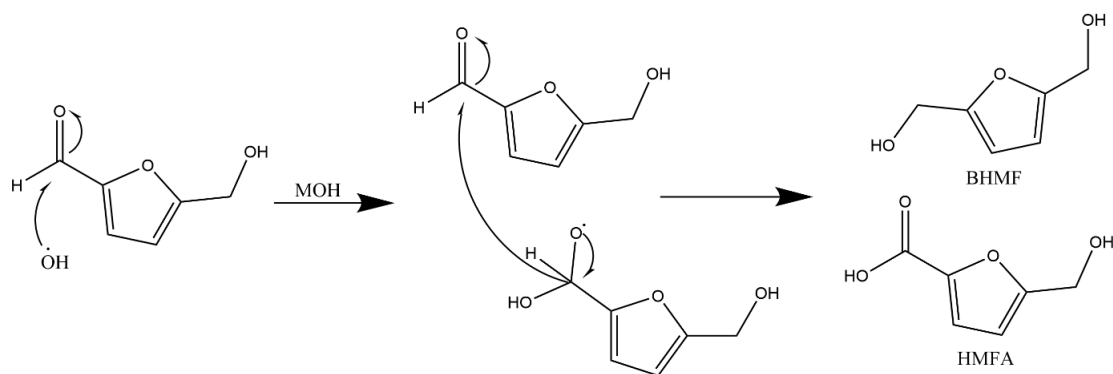


Figura 1.12. Sintesi di BHMF da HMF mediante reazione di Cannizzaro (35).

- Idrogenazione catalitica:

Nella reazione di idrogenazione catalitica si utilizza idrogeno molecolare per effettuare la riduzione. L'idrogeno molecolare si adsorbe sulla superficie per attaccare i legami indeboliti delle molecole da ridurre, questa reazione può essere utilizzata anche per catalizzare la riduzione dell'HMF a BHMF tramite composti metallici o ossidi metallici, sia eterogenei che omogenei. Questi possono essere divisi in due categorie principali (35; 36):

- o Con metalli nobili:

I catalizzatori a base di metalli come Ru, Ir, Au e Pt, vengono comunemente utilizzati nella sintesi di BHMF e mostrano sempre proprietà catalitiche relativamente buone. Un sistema a base di Ru/MgO-ZrO<sub>2</sub> è in grado di dare una selettività del

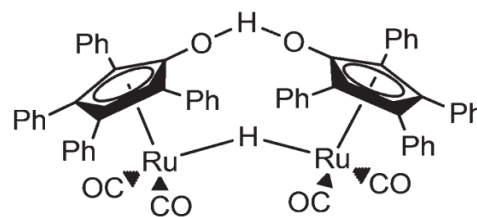


Figura 1.13. Catalizzatore di Shvo (37).

94% per il BHMF, operando a 130°C con 400 psi di H<sub>2</sub> per 2 ore, con il valore di selettività fortemente influenzato dal pH (Il BHMF è qui favorito da pH acido). Sistemi di Ru(OH)<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> danno fino al 99% di selettività in BHMF a 120°C, sotto pressione di H<sub>2</sub> a 15 bar per 6 h, mostrando sia alta resa che alto TON per il BHMF, utilizzando soluzioni polari come solventi. I catalizzatori di Shvo a base di Ru (Figura 1.13) sono utilizzati per la preparazione del BHMF da HMF grazie alla capacità di questi catalizzatori di ridurre selettivamente i legami C=O senza incorrere nell'idrogenolisi di C-O o nell'addizione su C=C. Operando a 90°C per 1 ora con 10 bar di H<sub>2</sub> si ottiene una selettività del 99%, inoltre, questi catalizzatori possono essere riciclati numerose volte senza perdere attività catalitica (35; 37).

Un sistema Ir-ReOx/SiO<sub>2</sub> è in grado di dare il 99% di resa di BHMF con il 99% di conversione di HMF grazie all'effetto sinergico di Ir e ReOx. In molti casi l'effetto del supporto è importante, per esempio, un sistema a base di Ir su TiO<sub>2</sub> è in grado di dare una selettività del 95,4% per il BHMF, mentre Ir su C solo del 70%. Particelle sub-nanometriche di oro supportate su ZrO<sub>2</sub> (substrato acido) hanno mostrato poca o nessuna selettività per il BHMF, mentre le stesse particelle su un supporto di ossido metallico con proprietà alcaline, come Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, arrivano al 96% di selettività, operando a 120°C per 2 ore con 3,8 MPa di H<sub>2</sub> (35).

Catalizzatori di nichel promossi da renio su supporto in titanina possono essere utilizzati per l'idrogenazione dell'HMF a BHMF (e BHMTHF) in acqua a bassa temperatura. Con soluzioni diluite (1% in peso) il renio promuove l'idrogenazione dell'anello furanico, quindi in genere si opera a concentrazioni più elevate (10% in peso), ottenendo rese maggiori in BHMF, tuttavia, si osserva la formazione di umine sulla superficie del catalizzatore che riduce la

selettività del processo; con NiRe<sub>2</sub> si ottiene una conversione del 54% e una resa del 46%, ma un bilancio di carbonio dell'85% (38).

- Con metalli non nobili:

Lo sviluppo di catalizzatori a base di metalli non preziosi ha una grande rilevanza per l'industria, soprattutto da un punto di vista economico. Un'ottima selettività per il BHMF può essere ottenuta con un catalizzatore di Cu/SiO<sub>2</sub> o con un sistema Cu<sub>20</sub>-PMO, 97% e 99% rispettivamente, operando a temperature basse (100°C). Anche catalizzatori a base di Cu/Zn possono promuovere l'idrogenolisi di C-O, con una forte influenza della proporzione Cu/Zn che modifica l'area superficiale specifica, il contenuto acido superficiale e il contenuto superficiale di rame. Con un sistema CuZn-2 si ottiene una selettività del 99,1% per il BHMF in etanolo a 100°C per 2 ore, il sistema è reattivo per la riduzione anche di altri composti furanici e la selettività varia in funzione del tempo e della temperatura di reazione. Catalizzatori a base di Ni-Fe-CNT, con un rapporto Ni:Fe di 2, sono in grado di dare 100% conversione dell'HMF e 96,1% selettività per il BHMF a 110°C dopo 18 ore (35).

Sostanzialmente, il problema principale con i sistemi di idrogenazione catalitica sono l'alto costo del donatore di idrogeno (H<sub>2</sub>) che viene inoltre prodotto da materie prime fossili, il basso rapporto di utilizzo di H<sub>2</sub> e, generalmente, condizioni di reazione non blande, con temperature relativamente elevate e alte pressioni (39).

- Reazione di Hydrogen Transfer Catalitica (CTH):

La reazione di riduzione CTH utilizza molecole poliatomiche, in particolare alcol, come donatori di idrogeno e rappresenta un potenziale sostituto della classica reazione di idrogenazione con H<sub>2</sub> molecolare. I donatori più utilizzati al momento sono acido formico, metanolo, etanolo e isopropanolo.

L'acido formico (FA) permette l'impiego di condizioni di reazione blande per la riduzione di HMF a BHMF, precludendo l'idrogenazione dell'anello. Con FA si ottiene una resa del 94% di BHMF in riflusso di THF per 4 ore con Pd/C (35). Con l'aggiunta di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> si arriva fino alla completa riduzione a DMF, attraverso l'intermedio metilformiato, da HMF concentrato in solventi eutettici profondi (DESS). Questi ultimi sono una classe di composti analoghi ai liquidi ionici, con cui condividono diverse proprietà. I DESS sono sistemi formati da

una miscela eutettica di acidi e basi di Lewis o Brønsted con una varietà di specie anioniche e/o cationiche (40). Solitamente contengono ioni grandi ed asimmetrici, con bassa energia di reticolo e bassi punti di fusione, e sono solitamente ottenuti dalla complessazione di sali di ammonio quaternari con un sale metallico o un donatore di legame idrogeno. Sono considerati come solventi *green* in quanto formati da componenti non tossiche e biodegradabili come cloruro di colina (ChCl), carboidrati e glicerolo (40). A differenza della classica reazione catalitica con idrogeno gassoso o della reazione CHT, la reazione di idrogenazione svolta in DESs consente l'utilizzo di elevate concentrazioni di HMF (fino al 40% in peso, invece che <1% p/p). La reazione avviene in presenza di NaBH<sub>4</sub>, circa 7,5% in peso. Con una miscela ChCl-glicerolo per 30 minuti di reazione si ottiene una conversione del 94,4% e una resa del 90,2% in BHMF (41). Utilizzando un sistema di iridio complessato come Cp\*Ir(TsDPEN-H) si ottiene una resa del 99% di BHMF a 40°C dopo 2 ore con FA come donatore di idrogeno.

Anche gli alcoli possono essere utilizzati come donatori e, come l'acido formico, non generano le condizioni per l'idrogenazione dell'anello furanico né, nello specifico, per la formazione di prodotti completamente ridotti. Utilizzando etanolo a 150°C per 2,5 ore con ZrO(OH)<sub>2</sub> come catalizzatore, si ottiene una conversione del 94,1% con una resa di BHMF del 88,9%. Anche se il catalizzatore aiuta molto inizialmente, portando resa e conversione elevate, le sue prestazioni calano rapidamente a causa dell'accumulo di carbonio sulla superficie, con un tempo di recupero molto elevato causato dalla grande massa di depositi formati. Un altro sistema a base di Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> è stato studiato, utilizzando isopropanolo come donatore di idrogeno, il quale viene attivato dal catalizzatore e va a formare una specie Ru-H che è poi reattiva con l'HMF; con questo sistema si ottiene una resa del 82,5% con una conversione fino al 100%, operando a 190°C per 6 ore. Il catalizzatore è inoltre stabile anche dopo il primo utilizzo, con un'efficienza finale del 94% rispetto al catalizzatore nuovo (35).

- Biocatalitica-enzimatica:

La via biocatalitica è una soluzione interessante per la valorizzazione pulita dei prodotti chimici. La riduzione dell'HMF è ottenibile con condizioni di reazione blande, ottenendo alta selettività e basso impatto ambientale. Il problema principale è l'inibizione dei sistemi enzimatici e microbionici a causa della tossicità dell'HMF stesso e dei suoi prodotti. Per cui, l'obiettivo principale degli studi in questo campo si concentra non solo nel trovare il miglior enzima per eseguire la reazione, ovvero il più selettivo, ma anche il miglior microorganismo, ovvero quello con la maggior resistenza, e il miglior substrato, ovvero quello che garantisca la vita più lunga agli organismi. Uno studio ha dimostrato che un ceppo di *Saccharomyces cerevisiae*, ricombinato con geni del *M.guilliermondi* presentanti l'enzima aril alcol deidrogenasi *MgAAD1669*, mostra un'alta tolleranza verso l'HMF e alta attività, con selettività del 99% e rese del 94% per il BHMF dopo 24h di reazione con una concentrazione di 250 mM in reattore fed-batch (42).

- Via elettrochimica/elettrocatalitica:

Una soluzione interessante al problema dell'idrogenazione dell'HMF è rappresentata dalla reazione elettrocatalitica. È possibile effettuare l'idrogenazione dell'HMF a BHMF a temperatura e pressione ambiente utilizzando l'acqua come fonte di idrogeno invece di H<sub>2</sub> gassoso. Essendo un processo elettrochimico, lo studio della reattività delle molecole di interesse è semplice e veloce tramite tecniche voltammetriche. L'idrogenazione elettrocatalitica è considerata un processo sicuro e pulito, adatto anche per la produzione in continuo.

Se questa tecnica venisse combinata con una fonte di energia rinnovabile (ad esempio solare o eolica) si avrebbero numerosi vantaggi, tra cui il basso impatto ambientale e la produzione efficiente di idrogeno contemporaneamente al prodotto di interesse. Utilizzando un design di cella simile a quello delle fuel cells a membrana elettrolitica polimerica, si apporterebbero anche buoni sviluppi economici alla tecnica (39; 43; 44).

Essendo quindi un metodo con basso impatto ambientale e con alta potenzialità di sviluppo, è stato quello scelto per questo studio.

### 1.4.2 Reazioni attive su BHMF

Le reazioni di apertura dell'anello su BHMF danno come prodotti 1,6-esandiolo (1,6-HD) e 1,2,6-esantriolo (1,2,6-HT) (Figura 1.14), le reazioni di addizione sul doppio legame generano BHMTHF e le reazioni di ossidazione  $\alpha$ -6-idrossi-6-metil-4-enil-2H-piran-3-one (Figura 1.15). Il prodotto 1,6-HD è una molecola piattaforma per la sintesi di polimeri, utilizzato per poliuretani, adesivi, plasticizzanti, eccetera. Alcuni studi (45) hanno dimostrato che è possibile sintetizzare 1,6-HD partendo da BHMF, tramite reazioni multistadio che hanno come intermedio BHMTHF. Questi metodi si sono rivelati particolarmente efficaci nella sintesi di 1,6-HD, in quanto operanti in condizioni più lievi rispetto alla sintesi diretta da HMF, mostrando anche una migliore selettività complessivamente. Il catalizzatore più utilizzato per la sintesi di 1,6-HD, sia mono che multistadio, è a base di Rh-Re supportato su SiO<sub>2</sub>, in acqua, sotto pressione di H<sub>2</sub> (80 bar), a caldo (120°C) (20).

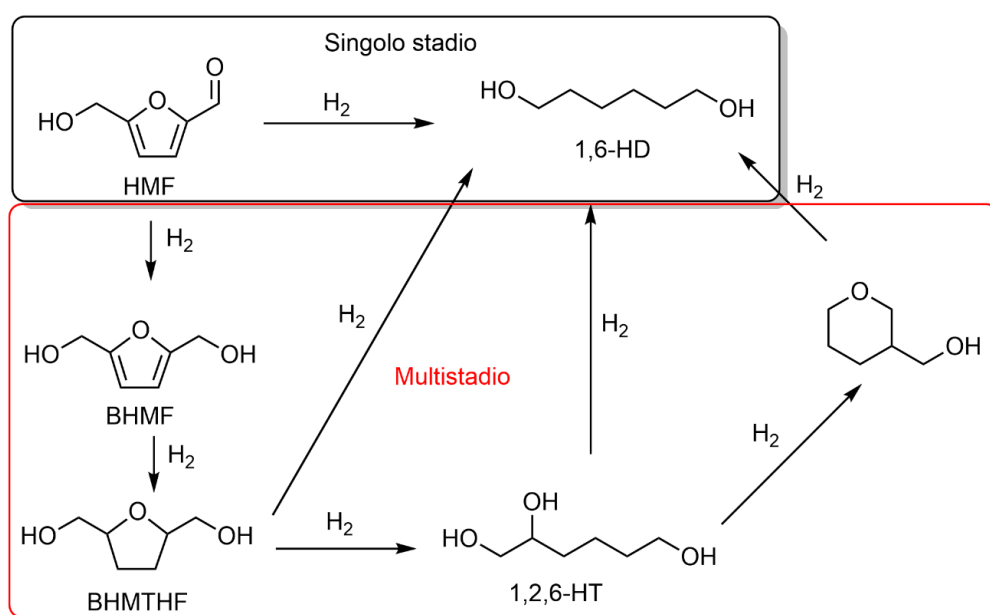


Figura 1.14. Reazioni che coinvolgono il BHMF come intermedio (35).

Il BHMF è anche un intermedio importante per la sintesi di 1,2,6-HT, utilizzato nell'industria farmaceutica e cosmetica ma anche come umettante in resine e plastiche, solvente e additivo per conferire viscosità. La reazione avviene per apertura dell'anello furanico mentre

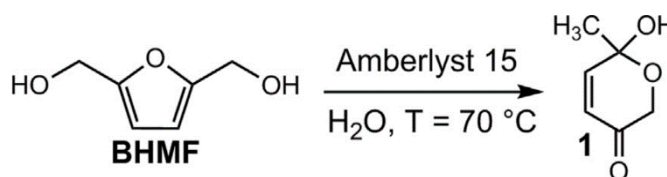


Figura 1.15. Sintesi di l' $\alpha$ -6-idrossi-6-metil-4-enil-2H-piran-3-one (48).

la molecola è adsorbita sulla superficie catalitica. Il meccanismo prevede: 1) Idrogenazione dell'HMF a BHMF, 2) Adsorbimento dell'anello furanico del BHMF al catalizzatore, in modo parallelo o inclinato, e generazione di BHMTFH, 3) Il BHMTFH adsorbito in modo inclinato subisce l'apertura dell'anello per dare 1,2,6-HT (46). I catalizzatori impiegati per questa reazione sono in genere multi-metallici (ossidi misti di Co-Al, Ni-Co, Ni-Al). Con i catalizzatori a base di cobalto e nichel si ottengono rese del 64,5% a 120°C e 4 Mpa di H<sub>2</sub>, con BHMF intermedio di reazione. Sono stati anche impiegati catalizzatori a base di rodio-renio (Rh-ReOx/SiO<sub>2</sub>), con BHMTFH intermedio di reazione, che danno il 31% di conversione dell'HMF e l'84% di selettività del BHMF a 120°C e 80 bar di H<sub>2</sub> dopo 4 ore. Le reazioni di addizione al doppio legame e ossidazione del BHMF possono generare BHMTFH, che viene utilizzato come precursore per monomeri ad alto valore e solventi (47). L'ossidazione di BHMF con catalizzatore Amberlyst-15 a 70°C dà come prodotto l' $\alpha$ -6-idrossi-6-metil-4-enil-2H-piran-3-one (48). Il prodotto è bioattivo ed è interessante per la produzione di biofarmaci.

#### 1.4.3 Polimerizzazione di BHMF

Tra i prodotti più utili ottenibili dal BHMF ci sono i polimeri. Grazie alla presenza di gruppi multifunzionali come idrossili e doppi legami C=C, il BHMF può essere convertito in prodotti polimerici con vari metodi sintetici (Figura 1.16).

I prodotti di polimerizzazione più utili dal punto di vista applicativo sono senz'altro i poliuretani, le cui proprietà sono facilmente modulabili variando sia le condizioni di reazione che i materiali di partenza. I poliuretani ottenuti da BHMF possono presentare caratteristiche di adesività e bagnabilità, ma anche di conducibilità, attività biologica, catalitica e antiossidante, se richieste. Inoltre, la superficie dei poliuretani è ulteriormente modificabile tramite reazioni di accoppiamento catalizzate o reazioni di Diels-Alder.



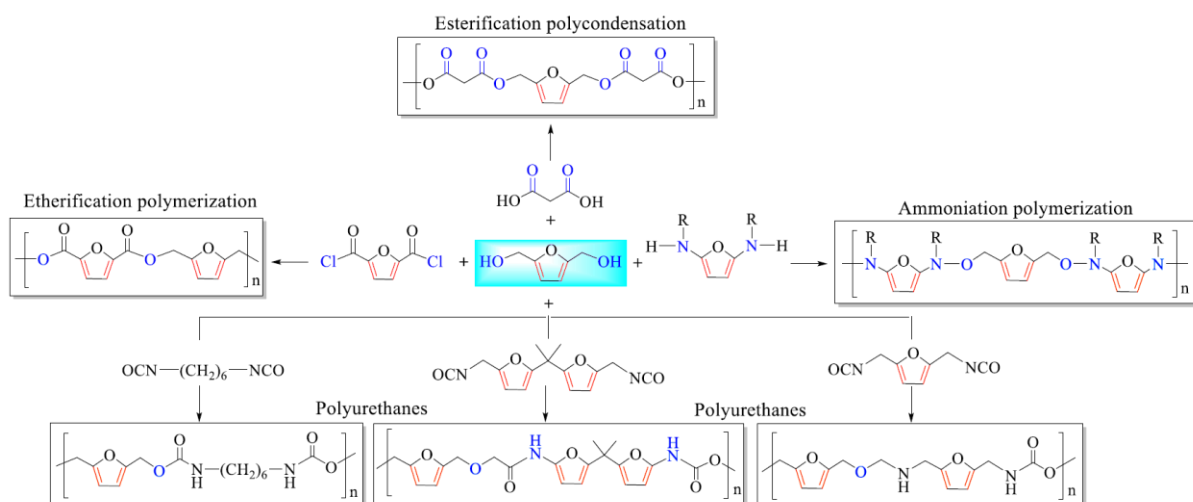


Figura 1.16. Utilizzo del BHMDF come precursore polimerico (35).

Oltre ai poliuretani, una serie di polimeri per usi speciali è ottenibile dal BHMDF tramite reazioni di eterificazione, esterificazione o amminazione. Per esempio, tramite esterificazione tra BHMDF e acido succinico, seguita da reazione di Diels-Alder con 1,8-bis(maleimido)-trietilenglicole, si ottiene un materiale, il poli(2,5-furandimetilensuccinato), che presenta proprietà auto-riparanti e di memoria di forma (Figura 1.17).

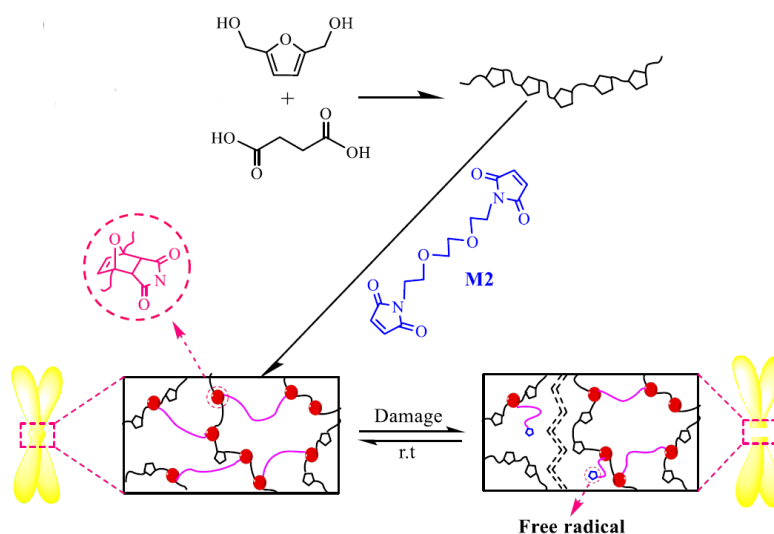


Figura 1.17. Esempio di materiale auto-riparante a memoria di forma ricavato da BHMDF.

Un'altra applicazione interessante per il BHMDF è il suo utilizzo per la preparazione di resine epossidiche. Comparate con le resine epossidiche fenoliche, le resine furaniche presentano proprietà termodinamiche nettamente migliori, con viscosità inferiori e temperature di transizione vetrosa superiori. Queste proprietà sono imputabili alla minore flessibilità dell'anello furanico e alla maggior forza dei legami

idrogeno che si instaurano durante il processo di cura. Oltre a poter essere utilizzate tal quali, le resine epossidiche furaniche possono essere addizionate alle classiche resine fenoliche per poterne modulare le proprietà termodinamiche, di espansione e di infiammabilità (35).

### *1.5 Elettrocatalisi*

Con il termine “elettrocatalisi” si intende la branca che combina l’elettrochimica con la catalisi, unendo le proprietà chimico-fisiche del materiale dell’elettrodo alla velocità e alla selettività delle reazioni elettrochimiche che avvengono sulla sua superficie (49). Il termine è utilizzato solo per reazioni che non prevedono la partecipazione stechiometrica del materiale elettrodico. I processi elettrocatalitici hanno molto in comune con le reazioni ordinarie in catalisi eterogenea, infatti, in entrambi i casi, i processi di adsorbimento hanno un ruolo fondamentale.

I processi elettrocatalitici hanno però alcune caratteristiche che li differenziano dalla catalisi classica. La velocità della reazione, per esempio, non dipende solamente dalla composizione dei reagenti, dalla temperatura e dalla superficie catalitica ma anche dal potenziale applicato. Grazie alla modulazione del potenziale sulla superficie dell’elettrodo, tramite potenziostato, è possibile cambiare la velocità della reazione anche di diversi ordini, a volte con una variazione minima del voltaggio applicato. Questo genera non solo molte possibilità nella scelta delle condizioni e dei risultati di una reazione, ma anche diversi problemi, per esempio, nella comparazione dell’attività catalitica di diversi materiali elettrodici. Infatti, se l’impatto del potenziale sulla velocità della reazione è diverso per ogni materiale, è possibile che per diversi intervalli di potenziale sia opportuno utilizzare diversi materiali.

Un’altra caratteristica tipica dell’elettrocatalisi è che sulla superficie elettrodica si depositano non solo le molecole dei reagenti ma anche le molecole di solvente e gli ioni dell’elettrolita; questo può cambiare le proprietà di superficie dell’elettrodo e la cinetica della reazione, con un effetto che può essere sia positivo che negativo sulla velocità. Inoltre, il contatto tra l’elettrolita e il potenziale applicato può aprire nuove strade per le reazioni, altrimenti impossibili con sistemi chimici classici (49).

Una reazione elettrocatalitica è governata sostanzialmente dagli stessi step fondamentali di una reazione catalitica classica (49):

1. Trasporto dei reagenti dal bulk della soluzione verso la superficie del catalizzatore;
2. Fase di reazione chimica, con gli step di adsorbimento e desorbimento;
3. Trasporto dei prodotti verso il bulk della soluzione, lontano dal catalizzatore.

Nell'elettrocatalisi il trasferimento degli elettroni necessari al decorso della reazione avviene durante la seconda fase (50).

La velocità del trasferimento di carica dipende dalla velocità dello step più lento, di solito il trasferimento di carica di un singolo elettrone. In pratica, la cinetica dell'ossidazione anodica o della riduzione catodica di una specie è condizionata dal trasferimento di un singolo elettrone. Eventuali elettroni in più scambiati nel processo aumentano il passaggio di corrente ma non condizionano la velocità del processo.

I livelli energetici relativi di reagenti e prodotti possono essere cambiati con il potenziale, andando ad agire sul valore delle costanti di equilibrio della reazione, modificando quindi la termodinamica del sistema. Diversamente da quanto succede con la cinetica chimica, nella quale i grafici dell'energia libera standard contro la coordinata di reazione sono parametrici solo a pressione e temperatura, nella cinetica elettrodica anche il potenziale ha un ruolo fondamentale.

In maniera simile a quanto accade nelle reazioni redox in soluzione omogenea, vanno distinti i meccanismi della sfera interna ed esterna anche per reazioni di ossidazione e riduzione che avvengono su un elettrodo e che sono influenzate dal sovrapotenziale del trasferimento di carica. Nel meccanismo della sfera esterna il trasferimento di elettroni tra l'elettrodo e l'analita avviene su un piano separato da almeno uno strato di solvente dall'elettrodo, detto piano esterno di Helmholtz (OHP), per cui, le interazioni sono deboli. Nel meccanismo della sfera interna invece un legante coordinato alla specie elettroattiva è vincolato sulla superficie elettrodica e il trasferimento dell'elettrone può avvenire tramite questo legante,

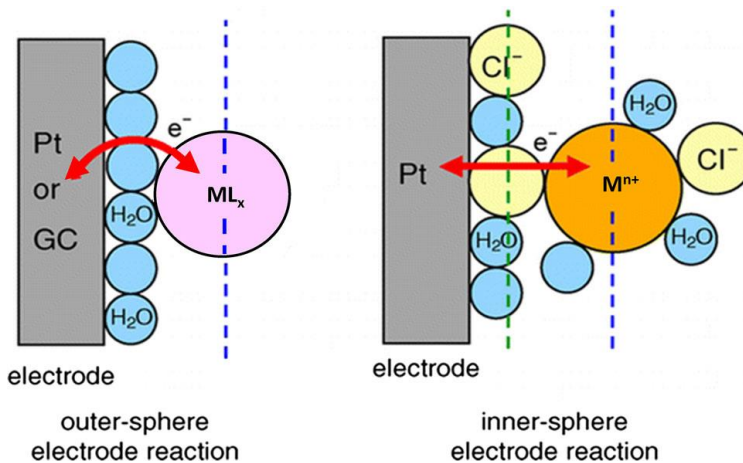


Figura 1.18. Schema dell'OHP e IHP (51).

sul cosiddetto piano interno di Helmholtz (IHP), per cui, la costante di velocità di una reazione a sfera interna dovrebbe essere in qualche modo dipendente dal materiale dell'elettrodo, cosa invece praticamente ininfluente nel meccanismo della sfera esterna (51) (Figura 1.18. Schema dell'OHP e IHP)

Per la teoria della reazione catalitica, l'aumento di velocità di una reazione è il risultato della formazione veloce e della decomposizione degli intermedi tra due reagenti e il catalizzatore. Considerando la legge cinetica di Arrhenius, la velocità di una reazione catalitica  $v$  è:

$$v = \frac{kT}{h} \prod_i^n \alpha_i^p \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

Con  $\Pi$  che denota il prodotto delle attività dei reagenti per l'ordine di reazione,  $p$ , nello step più lento,  $E$  è l'energia di attivazione,  $k$  la costante di Boltzmann e  $T$  la temperatura in Kelvin.

Questa legge, insieme al regime in stato stazionario per gli intermedi, porta alla conclusione che c'è una concentrazione finale invariante di prodotto che può essere ottenuta dopo un certo tempo.

Importante per la catalisi e la teoria dell'attivazione è la teoria delle collisioni delle reazioni. Questa teoria assume che le molecole attivate sono formate da collisioni con le specie reattive. Le molecole termicamente attivate si decompongono o reagiscono con altre molecole. Il numero e la frequenza delle collisioni indicano che non tutte le collisioni sono efficaci nel produrre una molecola attivata. Nel caso di una reazione eterogenea, se la concentrazione superficiale di catalizzatore è relativamente bassa comparata alla concentrazione bulk dei reagenti, il numero di siti attivi per la reazione catalitica sarà sufficiente per far avvenire la reazione, quindi le reazioni catalitiche necessitano di piccole quantità di catalizzatore per la reazione.

Per le reazioni elettrocatalitiche, occorre considerare anche il processo di trasferimento di carica verso o dalle particelle cariche. La formazione di un complesso reagente-sito attivo superficiale è coinvolta insieme al veloce trasferimento di carica per produrre la specie "prodotto" insieme alla riformazione del sito superficiale attivo. Solitamente, la formazione del complesso è rapida e il processo di trasferimento di carica consecutivo è lo stadio lento, importante è sapere anche se la riformazione del sito catalitico sia lenta o veloce. Il percorso di reazione dipenderà dalle barriere di attivazione per gli step individuali e, nella maggior parte

dei casi, dallo stadio lento della reazione. La velocità per una reazione elettrocatalitica può essere espressa come:

$$v = \kappa \rho \prod_i^n \alpha_i^p \exp\left(-\frac{E(\Phi)}{kT}\right)$$

Dove  $\kappa$  è la probabilità integrale per il processo di trasferimento di carica,  $\rho$  è la concentrazione superficiale di elettroni all'elettrodo e  $E(\Phi)$  è l'energia di attivazione al potenziale  $\Phi$ .

Questa equazione mostra che le reazioni elettrocatalitiche, come le reazioni catalitiche classiche, sono controllate dalla temperatura, ma possono anche essere controllate, più facilmente, con il potenziale applicato all'elettrodo. È possibile, infatti, variare di un ordine di grandezza la velocità di reazione cambiando il potenziale da 0 a 0,10 V. Questo aspetto porta ad un'importante proprietà per le reazioni elettrocatalitiche: la selettività, molto importante per le reazioni elettro-organiche, in quanto spesso i percorsi di reazione sono simili tra loro. Uno studio di elettrocatalisi è particolarmente complesso in quanto i meccanismi di reazione che avvengono sono spesso difficili da discernere, inoltre, c'è un'ampia gamma di parametri che possono essere variati e che possono avere un impatto sul risultato della reazione, come il materiale dell'elettrodo, la composizione degli elettroliti e, come già citato, il potenziale applicato (52).

### 1.6 Idrogenazione elettrocatalitica

La reazione di idrogenazione elettrocatalitica si differenzia dalla classica idrogenazione nel meccanismo, la specie riducente è un  $H_{ads}$  presente sulla superficie dell'elettrodo generata attraverso la reazione di riduzione dell'acqua o dai protoni forniti dall'elettrolita (53). È inoltre provato che è possibile sfruttare questo tipo di reazione per trasformare elettrochimicamente l'HMF a BHMF (54; 55) (Figura 1.19).

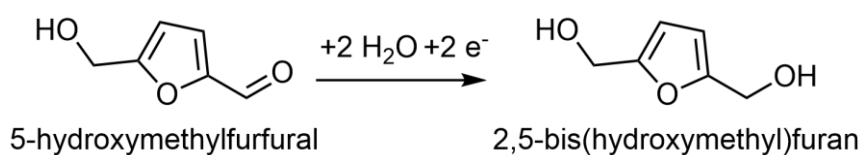
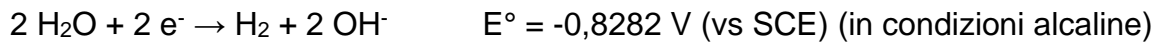
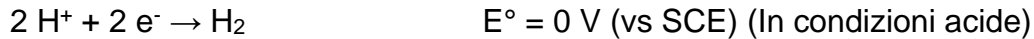


Figura 1.19. Reazione di idrogenazione catalitica di HMF a BHMF.

In ambiente acquoso, la reazione di elettroreduzione si trova in competizione con la reazione di sviluppo di idrogeno (HER), che può avvenire sia in condizioni acide che basiche (56):



In condizioni acide, la reazione HER segue tre possibili passaggi. Durante il trasferimento al catodo, un elettrone cattura un protone dall'elettrolita e produce come intermedio un atomo di idrogeno adsorbito ( $\text{H}_{\text{ads}}$ ) sulla superficie dell'elettrodo:



Se la copertura di  $\text{H}_{\text{ads}}$  è relativamente bassa, questo tende ad accoppiarsi con un altro elettrone e un protone per produrre  $\text{H}_2$ :

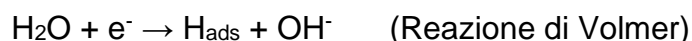


Se la copertura di  $\text{H}_{\text{ads}}$  aumenta fino a un certo punto, questo tende a ricombinarsi con sé stesso, fino a far diventare questa la reazione dominante:

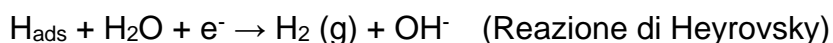


In ogni caso, la HER coinvolge sempre il processo iniziale di adsorbimento di un protone.

Anche in ambiente basico la HER ha tre passaggi di reazione. Come primo stadio, una molecola d'acqua si accoppia con un elettrone per produrre  $\text{H}_{\text{ads}}$  sulla superficie del catodo:



Poi, inizialmente,  $\text{H}_{\text{ads}}$  tende ad accoppiarsi con un altro elettrone e a catturare una nuova molecola d'acqua per dare idrogeno:



Se la quantità di  $H_{ads}$  aumenta, inizia ad accoppiarsi con sé stesso:



L'elettroreduzione dell'HMF è stata studiata con diversi metalli di transizione come elettrodi di lavoro. Il tipo di metallo utilizzato è fondamentale per la selettività del processo e metalli come Fe, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd si sono dimostrati i più selettivi per la conversione dell'HMF in BHMF (54; 57). Anche il pH dell'ambiente di reazione ha un effetto sulla selettività del processo elettrochimico: in una soluzione acida il BHMF è formato come prodotto minoritario, infatti l'idrogenazione dell'anello furanico è favorita e i prodotti principali ottenuti sono 2,5-dimetilfurano (DMF), 2,5-dimetil-2,3-diidrofurano (DMDHF) e 2,5-bisidrossimetiltetraidrofurano (BHMTHF). In ambiente alcalino, utilizzando tampone borato 0,5 M (pH 9,2) come mezzo di reazione, con elettrodi di Ag/Cu, ad un potenziale di -1,3 V, in soluzioni diluite di HMF, si ha una selettività per il BHMF prossima al 100% (39; 58).

Studi sulla reazione e sull'influenza del potenziale hanno ipotizzato un meccanismo di reazione al variare del potenziale catodico applicato tra -1,0 V e -1,7 V (vs Ag/AgCl). Sotto a -1,1 V (vs Ag/AgCl) non si ha l'evoluzione di idrogeno, quindi il meccanismo di riduzione dell'HMF non coinvolge la formazione di  $H_{ads}$  e la riduzione dell'HMF procede o tramite trasferimento di un elettrone alla molecola di HMF, per formare un intermedio anionico che reagisce ulteriormente con  $H^+$ , o tramite un trasferimento simultaneo di un elettrone e di un protone all'HMF (Figura 1.20A).

Nella regione  $-1,1 \text{ V} \geq E > -1,6 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl), sia l'efficienza faradica che la selettività per la formazione del BHMF aumentano sostanzialmente. Ciò è dovuto alla diminuzione della reazione tra le molecole di HMF. A questi potenziali è possibile l'evoluzione di idrogeno e la formazione di  $H_{ads}$ , per cui la formazione di BHMF tramite reazione con  $H_{ads}$  potrebbe essere il meccanismo coinvolto (Figura 1.20B).

A potenziali ancora inferiori ( $< -1,6 \text{ V}$  vs Ag/AgCl), l'evoluzione di idrogeno compete fortemente con la formazione di BHMF. Tuttavia, in questa regione mancano anche

reazioni competitive che consumino HMF, per cui anche se la conversione risulta bassa, la selettività è comunque elevata.

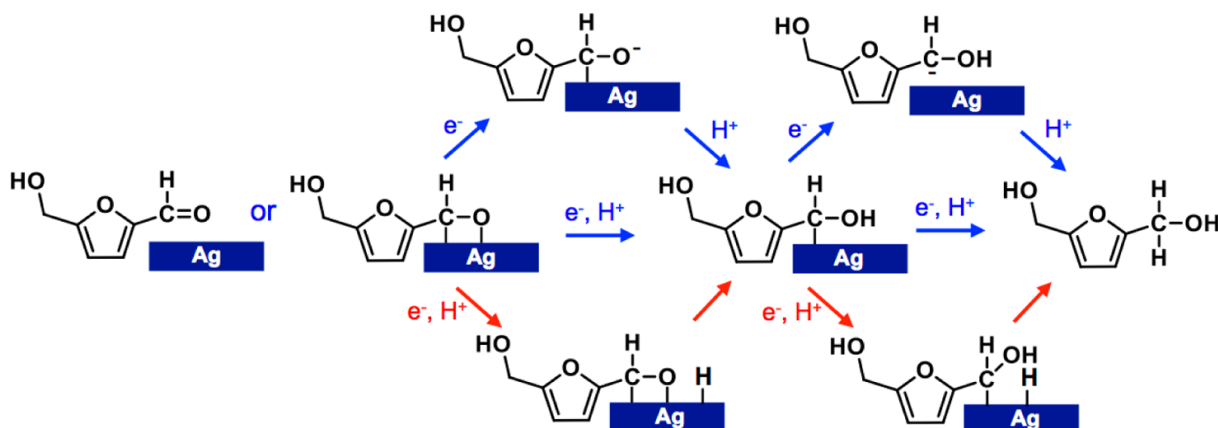


Figura 1.20. Meccanismi plausibili dell'idrogenazione dell'HMF. A) Il percorso blu rappresenta la reazione senza coinvolgimento di  $H_{ads}$ . B) Il percorso rosso indica l'opzione con formazione di  $H_{ads}$ .

### 1.7 Elettrocatalizzatori

I primi elettrocatalizzatori realizzati sono stati applicati principalmente per la reazione di sviluppo di idrogeno (HER), di ossigeno (OER) e di riduzione dell'ossigeno (ORR). Per completare queste reazioni anodiche o catodiche e rendere l'intero processo più efficiente energeticamente, sono richiesti materiali elettrodici stabili e altamente attivi per ridurre il più possibile l'altrimenti elevato sovrapotenziale, aumentare la densità di corrente e facilitare la velocità di reazione. I metalli nobili rimangono una delle scelte migliori per questo tipo di applicazioni (56).

Per aumentare l'attività di questi catalizzatori esistono diverse strategie, come la creazione di strutture nanoporose, dopaggio con elementi metallici o non metallici, formazione di nanoibridi e sviluppo di elettrodi tridimensionali. L'uso di materiali 3D macroporosi commerciali, come schiume metalliche ad esempio, è di particolare interesse nel ramo dell'elettrocatalisi. Questi materiali possono essere utilizzati come substrati tridimensionali, immagazzinatori di corrente per poterci depositare materiale attivo sopra o anche come catalizzatori direttamente. È provato che la struttura altamente macroporosa fornisce una maggiore area superficiale, un maggior numero di siti attivi e permette una migliore diffusione degli elettroliti, inoltre fornisce ottime proprietà meccaniche e percorsi veloci per il trasferimento di elettroni (56).

Tuttavia, lo sviluppo e l'ottimizzazione di elettrocatalizzatori efficienti si è rivelata più difficile dello sviluppo dei materiali per la catalisi eterogenea classica. La caratteristica distintiva delle reazioni elettrocatalitiche è che queste avvengono su



interfacce elettrificate, che sono sistemi molto complessi governati da molteplici parametri. Ciò significa che le prestazioni dei materiali catalitici in un ambiente elettrochimico sono più difficili da prevedere e da spiegare. Non necessariamente i catalizzatori con l'elettroattività più elevata per una determinata reazione hanno la migliore selettività per il prodotto voluto. La ricerca per nuovi elettrocatalizzatori spesso si concentra sulla ricerca delle correnti più elevate per unità di superficie a determinate condizioni, tuttavia, una corrente elevata non è sinonimo di applicazione ottimale di un certo catalizzatore, per via di problemi con la selettività e la stabilità (59).

### *1.7.1 Elettrocatalizzatori di Ag/Cu*

Per quanto riguarda la reazione di riduzione dell'HMF, è già stato dimostrato che degli elettrocatalizzatori a base di Ag depositato su Cu sono particolarmente attivi e selettivi (39; 44; 58). Per la sintesi di questi catalizzatori esistono vari metodi:

- Sputter coating. È un metodo per ricoprire un substrato con particelle metalliche utilizzando l'applicazione di una corrente diretta in una camera a vuoto. È ampiamente utilizzato per la funzionalizzazione di supporti metallici e polimerici (60) e può essere utilizzato anche per il ricoprimento di elettrocatalizzatori a base di rame (39).
- Chemical vapour deposition. È una tecnica per la formazione di film sottili di metallo su un substrato, attraverso la reazione di un precursore in fase gas, contenente il metallo, direttamente sulla superficie desiderata. Sebbene l'argento presenti pochi composti volatili e stabili, utili come precursori per CVD, alcuni complessi organo-argento riescono a depositare Ag puro in condizioni di reazione particolari, ad esempio sotto l'effetto di un plasma (61).
- Galvanic displacement. Lo spostamento galvanico è una reazione nella quale si verifica la riduzione degli ioni metallici in soluzione e l'ossidazione della superficie del substrato. La reazione è spontanea e termodinamicamente favorita a causa della differenza tra i potenziali di riduzione standard dei due metalli che è positiva. In caso di reazione tra Ag e Cu, il rame passa quindi allo stato ossidato, mentre l'argento si riduce e si deposita sulla superficie. La reazione è cineticamente veloce ed è limitata dalla diffusione degli ioni  $\text{Ag}^+$

verso la superficie del rame. Si ottengono delle strutture superficiali dendritiche o cluster (62).

- **Elettrodeposizione.** L'elettrodeposizione è una tecnica versatile per ottenere depositi di metalli su un supporto conduttivo in maniera veloce e riproducibile, in quanto la quantità depositata è in funzione del potenziale applicato e della durata dell'impulso, che sono parametri facilmente controllabili.

Per la deposizione di argento su rame si parte da un sale di argento come  $\text{AgNO}_3$  in soluzione e si applica un potenziale catodico, utilizzando il supporto di rame come elettrodo di lavoro, sopra il quale avverrà la riduzione e la deposizione di argento metallico secondo la reazione:



La morfologia delle particelle di argento depositate tramite elettrodeposizione è funzione della concentrazione della soluzione utilizzata, del potenziale applicato e del tempo di deposizione, possono formarsi strutture dendritiche, aggregati o nanoparticelle (58; 63).

### 1.7.2 Elettrocatalizzatori di Ce/Cu

L'ossido di cerio ( $\text{CeO}_2$ ) ha attirato particolarmente l'attenzione nella catalisi eterogenea grazie alle sue ottime capacità redox. Sia catalizzatori a base di Pd- $\text{CeO}_2$  che a base di Cu- $\text{CeO}_2$  (e anche miscele di questi) si sono rivelati particolarmente buoni per l'idrogenazione della  $\text{CO}_2$  (64; 65).

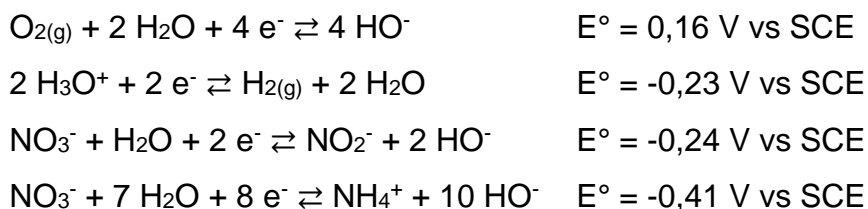
Per produrre catalizzatori di Cu con  $\text{CeO}_2$  depositato, si può ricorrere a vari metodi:

- **Coprecipitazione.** Sfrutta la variazione di solubilità dei sali utilizzati al variare del pH. Nel caso specifico, il nitrato di rame e il nitrato di cerio vengono mescolati a  $80^\circ\text{C}$ , dopodiché una soluzione di  $\text{NH}_3$  viene aggiunta per portare il pH a 10. Il precipitato che si forma viene fatto invecchiare, filtrato, asciugato e calcinato a  $400^\circ\text{C}$  per 4 ore (66).
- **Metodo della deposizione-precipitazione.** È un metodo che permette di avere una deposizione di ossido superficiale più fine, permettendo di ottenere attività più elevate. Si prepara uno xerogel a partire dal nitrato di cerio in etanolo, facendo poi evaporare il solvente; lo xerogel viene fatto essiccare e calcinare a  $500^\circ\text{C}$  per 5 ore. Il  $\text{CeO}_2$  così ottenuto viene macinato ed aggiunto ad una

soluzione di nitrato di rame a caldo, si aggiunge poi carbonato di sodio fino a pH 10, si filtra e si lava lo slurry ottenuto e si calcina a 400°C per 4 ore.

- Incipient wetness impregnation (IMP). Con questo metodo si realizzano catalizzatori andando a bagnare il supporto poroso con una soluzione del metallo desiderato, nella quantità appena necessaria a saturare i pori del substrato. Per catalizzatori CeO<sub>2</sub>/Cu si utilizza una soluzione di nitrato di rame che viene utilizzata per impregnare particelle di ceria che vengono preparate in precedenza per cristallizzazione in una soluzione di nitrato di cerio trattata con KOH, poi essiccate e calcinate. Si ottiene così il precursore, con una carica al 5% in peso di Cu. La miscela viene quindi essiccata e poi calcinata a 400°C per 4 ore (64).
- Elettrodeposizione (metodo dell'elettro-generazione di base). È un metodo a basso costo, con poco scarto di materiale, che permette di far precipitare velocemente CeO<sub>2</sub> (o idrossidi di cerio) su vari substrati metallici (tra cui anche Cu). Sia CeCl<sub>3</sub> che Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> possono essere utilizzati come precursori a concentrazioni da poche millimoli a 0,25 M, in vari solventi (acqua, alcoli) e con vari parametri di deposizione (67).

Per questo studio, i catalizzatori CeO<sub>2</sub>/Cu saranno preparati tramite quest'ultimo metodo. Vari meccanismi sono stati proposti ma sostanzialmente la deposizione coinvolge l'elettro-generazione di una base sull'interfaccia elettrodo-elettrolita, l'aumento del pH della soluzione porta all'ossidazione e alla precipitazione del cerio come ossido e ciò è dovuto alla parallela riduzione di altre specie presenti come l'ossigeno, l'acqua o i nitrati (67; 68; 69):



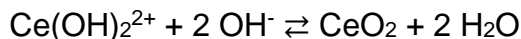
Se si considera l'ossigeno come specie ossidante principale ci sono due possibili strade che la reazione può percorrere (70):

- Riduzione a 4 elettroni:  

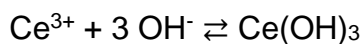
$$4 \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + 4 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$$
- Riduzione a 2 elettroni (via perossido):  

$$2 \text{Ce}^{3+} + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$$

Per entrambe lo step finale è:



È stato inoltre dimostrato come nelle fasi iniziali della deposizione sul rame si depositi Ce(III) ( $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ), dovuto all'aumento di pH all'interfaccia nel primo stadio di riduzione dell'ossigeno. Quanto Ce(III) rimane depositato rispetto a Ce(IV) dipende dal pH a cui si arriva durante la deposizione, se rimane sotto a 8 lo stato del cerio è prevalentemente trivalente, mentre con  $\text{pH} > 8$  e soluzione areata, il cerio precipita prevalentemente nello stato tetravalente (70; 71):



Anche il tempo di deposizione è un fattore determinante: aumentando il tempo la quantità di Ce(IV) aumenta, ma aumenta anche lo spessore del film depositato.

Le elettrodeposizioni di ceria vengono effettuate a potenziali catodici compresi tra -1,1 e -1,35 V (vs SCE), utilizzando  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  come precursore. In questo intervallo di potenziali avvengono vari processi di riduzione: a -1,1 V vs SCE si ha riduzione del nitrato, che si sovrappone alla riduzione dell'acqua a potenziali più negativi di -1,2 V vs SCE. L'aumento del pH a queste condizioni è causato principalmente dalla riduzione di  $\text{NO}_3^-$ , con contributi dalla riduzione dell' $\text{H}_2\text{O}$  e dell' $\text{O}_2$  disciolto (67).

## 2 Parte sperimentale

### 2.1 Materiali e reagenti utilizzati

Nella Tabella 2.1 l'elenco dei reagenti, materiali e solventi utilizzati.

Reagenti	Stato fisico	Peso Molecolare (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
NaOH	Pellet	40,00	>98,0	Sigma-Aldrich
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Solido bianco	61,83	>99,5	Alfa-Aesar
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Solido bianco	126,04	>98,0	Alfa-Aesar
AgNO <sub>3</sub>	Solido bianco	169,87	Extra pure	Millipore
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	Solido bianco	291,03	>98,0%	Sigma-Aldrich
KNO <sub>3</sub>	Solido bianco	101,10	>99,0%	Acros Organics
5-idrossimetilfurfurale (HMF)	Solido giallo	126,11	>99,0%	AVA Biochem
HCl	Soluzione acquosa concentrata		37%	Sigma-Aldrich
<b>Solventi</b>				
Etanolo	Liquido		>99,8	Sigma-Aldrich
2-propanolo	Liquido		>99,8	Sigma-Aldrich
Acetonitrile	Liquido		>99,9	Sigma-Aldrich

Tabella 2.1. Tabella dei reagenti e materiali utilizzati.

Le soluzioni acquose sono preparate utilizzando acqua ultrapura (UPP) preparata tramite una macchina Millipore Milli-Q Plus.

### 2.2 Sintesi degli elettrocatalizzatori

Gli elettrocatalizzatori utilizzati sono preparati tagliando quadrati di schiuma di 10 mm x 10 mm da un pannello di schiume a cella aperta di Cu con dimensione di cella di 450 µm e spessore 1,6 mm. L'area superficiale geometrica degli elettrocatalizzatori e

di 2,64 cm<sup>2</sup>. La schiuma viene fissata a fili di rame o di platino tramite una bacchetta di vetro opportunamente modificata, che consente sia l'inserimento nella cella elettrochimica sia il collegamento con il potenziostato.

Prima della sintesi per elettrodeposizione dei catalizzatori Ag/Cu, la schiuma viene pretrattata. Si effettua un lavaggio in acqua seguito da un lavaggio in isopropanolo, l'isopropanolo aiuta a rimuovere eventuali contaminanti organici presenti sulla schiuma. Dopodiché si risciacqua con acqua e si effettua un trattamento in HCl 1 M per 5 minuti per eliminare gli ossidi superficiali presenti sulla schiuma. Al termine del trattamento si risciacqua abbondantemente con acqua per eliminare l'acido. La schiuma è quindi pronta per la deposizione.

### *2.2.1 Elettrodeposizione di argento su rame*

L'elettrodeposizione viene condotta in una cella in teflon a tre elettrodi a singolo comparto, collegata ad un potenziostato Metrohm Autolab PGSTAT204. L'elettrodo di lavoro (WE) è la schiuma, l'elettrodo di riferimento (RE) è un elettrodo a calomelano saturo (SCE) e il controelettrodo (CE) un filo di platino disposto a spirale attorno a WE e RE, sul fondo della cella si posiziona un'ancoretta magnetica. Per l'elettrodeposizione si utilizza una soluzione 5 mM di AgNO<sub>3</sub>.

Dopo aver posizionato correttamente gli elettrodi all'interno della cella, si aziona l'agitazione a 500 rpm e si versano 25 mL della soluzione 5 mM di AgNO<sub>3</sub> e tramite il potenziostato si applica un potenziale di -0,9 V vs SCE per 25 s. Al termine della sintesi si estrae velocemente la schiuma dalla soluzione e la si lava con etanolo e poi con acqua.

È importante applicare il potenziale immediatamente dopo aver versato la soluzione ed estrarre velocemente la schiuma alla fine della sintesi per limitare al massimo il fenomeno dello spostamento galvanico (*galvanic displacement*).

### *2.2.2 Elettrodeposizione di ceria su rame*

L'elettrodeposizione di ceria sulla schiuma di rame viene effettuata in una cella in flusso, che permette di rifornire soluzione fresca all' interfaccia elettrodo-elettrolita. Dopo il pretrattamento della schiuma, la bacchetta di vetro con il catalizzatore viene posta all'interno della cella, che è separata tramite un setto poroso ad anello dal comparto del controelettrodo. Il controelettrodo è un filo di Pt avvolto a spirale attorno

alla sezione con il setto poroso. L'elettrodo di riferimento è a calomelano saturo, come per l'elettrodeposizione di argento, ma non viene inserito direttamente all'interno della cella, ma messo in prossimità della schiuma tramite un capillare di Luggin.

Il flusso all'interno della cella è impostato a 2 mL/min tramite una pompa peristaltica Watson-Marlow 120S.

Due condizioni diverse sono state studiate:

1. Soluzione di  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  0,15 M, potenziale di  $-0,9$  V vs SCE, tempo 100 s
2. Soluzione di  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  0,10 M, potenziale di  $-1,1$  V vs SCE, tempo 200 s

Inoltre, si effettua una sintesi su schiuma di Cu utilizzando le condizioni 2 ma con  $\text{KNO}_3$  0,1 M come elettrolita.

Al termine della sintesi si svuota la cella della soluzione, si estrae la schiuma e si effettua un lavaggio in acqua. La schiuma viene messa ad essiccare in stufa a  $50^\circ\text{C}$  per una notte. Le schiume sono pesate prima e dopo la sintesi per controllare la quantità di materiale depositato.

### *2.3 Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori*

Le schiume ottenute con i metodi citati vengono caratterizzate tramite varie tecniche, per studiare la morfologia superficiale prima e dopo reazione.

#### *2.3.1 Microscopia elettronica a scansione e spettroscopia a dispersione di energia (SEM-EDS)*

I microscopi elettronici, a differenza di quelli ottici, non sfruttano la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni. I fotoni che compongono un raggio di luce infatti posseggono una lunghezza d'onda maggiore degli elettroni, per cui usando questi ultimi è possibile raggiungere una risoluzione di parecchi ordini di grandezza superiore. L'analisi viene condotta inserendo il campione in una camera ad alto vuoto, situata nella parte inferiore della colonna SEM. Nella parte alta della colonna, una sorgente di elettroni, solitamente rappresentata da un filamento di tungsteno ad alta temperatura, produce un fascio di elettroni definiti elettroni primari, il quale viene fatto incidere sul campione. Il fascio interagisce con il campione e proprio questa interazione promuove diversi segnali. Le radiazioni che emergono dal

materiale a seguito dell'urto degli elettroni primari utilizzate per questo studio sono tre, ognuna delle quali è analizzata da un apposito rivelatore:

- Elettroni secondari: sono elettroni a bassa energia (fino a poche decine di eV) strappati attraverso la cessione di energia degli elettroni primari. Il rivelatore converte gli elettroni riflessi dalla superficie del campione in un segnale che può essere visualizzato come un'immagine, in cui viene evidenziata la profondità di campo, che appare tridimensionale. Le immagini SEM sono in scala di grigio, perché gli elettroni rilevati possiedono una lunghezza d'onda che non cade all'interno dello spettro visibile. Il contrasto di tali tonalità di grigio metterà in risalto l'aspetto tridimensionale dell'oggetto in esame.
- Elettroni retrodiffusi: sono elettroni a più alta energia 50 (eV) appartenenti al raggio incidente che vengono riflessi o diffusi con energia diversa a seconda delle caratteristiche del campione nel punto di incidenza. Infatti, atomi più pesanti riflettono gli elettroni primari in maniera più marcata rispetto a quelli leggeri, quindi il segnale che ne deriva risulta maggiore. La scala di grigi originata da questo detector sarà quindi basata sulla composizione chimica del campione. Il caso estremo è il nero che corrisponde a non emissione (parti vuote del campione).
- Raggi X: L'interazione del fascio di elettroni con gli atomi del campione è in grado di strappare gli elettroni dai gusci più interni degli atomi, cosicché l'atomo, privato di un elettrone, tende a ripristinare la sua condizione di equilibrio con un decadimento di elettroni dai gusci più esterni, generando una radiazione X caratteristica per ogni elemento. Quest'ultimo tipo di radiazione è sfruttato per eseguire l'analisi EDS, effettuando una descrizione elementare del microvolume in osservazione (72).

La morfologia superficiale degli elettrodi è stata esaminata tramite microscopia a scansione elettronica e spettroscopia a dispersione di energia (SEM/EDS) utilizzando un microscopio EP EVO 50 Series (EVO ZEISS) equipaggiato con un modulo EDS INCA X-act Penta FET Precision e software INCA Microanalysis Suite (Oxford Instruments Analytical). Il voltaggio di accelerazione è di 20 kV e gli spettri registrati in 60 s.



### 2.3.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica non distruttiva per la caratterizzazione di solidi cristallini. Essa permette di caratterizzare tutte le fasi presenti in un solido, a patto che queste siano cristalline e presenti in frazione superiore all'1% in peso. È anche possibile ottenere informazioni sul reticolo cristallino e sul grado di cristallinità di una componente, nonché sulle dimensioni dei cristalliti. Questa tecnica si basa sul fenomeno della diffrazione, che consiste nella deviazione della propagazione delle onde che si verifica quando la radiazione X incontra un ostacolo, oppure una fenditura, con dimensioni paragonabili alla propria lunghezza d'onda. Vengono quindi utilizzati i raggi X, nell'intervallo 0,1-25 Å perché possiedono dimensioni paragonabili alle distanze interatomiche nei solidi. Tra i modelli utilizzati per spiegare questo fenomeno viene utilizzato il modello di Bragg: tale modello (non rigoroso) considera i piani reticolari come degli specchi semiriflettenti dotati di fenditure. Quando la radiazione colpisce il piano cristallino, una parte di essa viene diffusa mentre un'altra parte lo attraversa, andando ad incidere sul piano più interno. Le onde diffuse interferiscono tra loro in maniera differente a seconda della distanza interplanare  $d$  e dell'angolo di diffrazione  $\theta$  (Figura 21). Se le onde sono in fase si verificherà un'interferenza costruttiva e l'intensità della radiazione aumenterà, se invece le onde sono fuori fase, si avrà un'interferenza distruttiva con una diminuzione di intensità.

La condizione per cui si verifica interferenza costruttiva è data dalla legge di Bragg:

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

Dove  $n$  è l'ordine di diffrazione che è sempre un numero intero, con  $\lambda$  la lunghezza d'onda della radiazione incidente utilizzata,  $d$  la distanza fra i piani cristallini e  $\theta$  angolo di diffrazione. L'interazione costruttiva si avrà solo quando la differenza di cammino ottico tra i due raggi ( $2d\sin\theta$ ) sarà 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 (73).

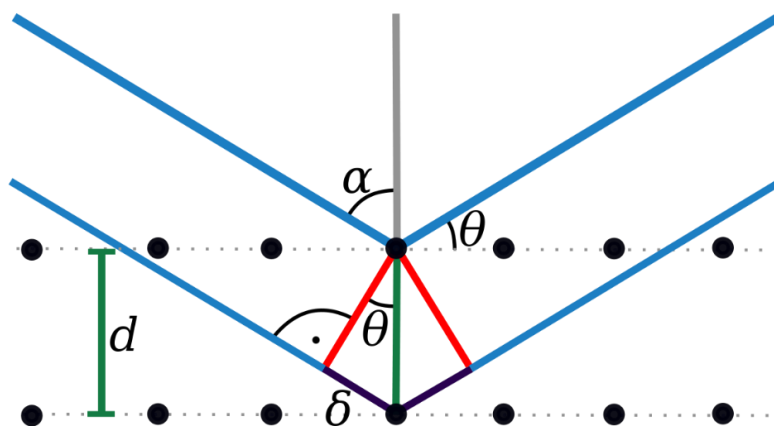


Figura 21. Schema della legge di Bragg.  $\theta$  rappresenta l'angolo di diffrazione,  $d$  la distanza interplanare. I punti neri rappresentano i singoli atomi del reticolo cristallino.

Le analisi di diffrazione a raggi X (XRD) sono state effettuate un diffrattometro PANalytical X'Pert con anodo in rame ( $\lambda_{\text{media}} = 0,15418 \text{ nm}$ ) e un rivelatore veloce X'Celerator. Il diffrattogramma ad ampio angolo è stato registrato su intervallo  $2\theta$  da 3 a  $80^\circ$ , con uno step di  $0,067^\circ$  e un tempo per step di 60,95 s.

### 2.3.3 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica basata sulla misura della radiazione elettromagnetica diffusa da un campione. Quando viene fatta incidere una radiazione monocromatica su una superficie, una piccola parte di essa viene diffusa. La maggior parte di questa subisce scattering di Rayleigh che è un effetto elastico, quindi la luce non ha variazione di energia e rimane della stessa lunghezza d'onda. La quantità di scattering è fortemente dipendente dalla lunghezza d'onda in quanto è proporzionale a  $\lambda^{-4}$ . Nello scattering di Rayleigh un fotone interagisce con una molecola, polarizzando la nube elettronica ed innalzandola ad uno stato di energia virtuale, con un tempo di vita estremamente breve ( $10^{-14} \text{ s}$ ), dopo il quale la molecola ritorna allo stato rilassato di partenza, rilasciando un fotone di energia pari a quella del fotone iniziale, quindi avente la stessa  $\lambda$ .

Lo scattering di Raman invece è un effetto anelastico. I fotoni perdono o guadagnano energia durante il processo di scattering, con conseguente aumento o diminuzione della lunghezza d'onda. Se la molecola promossa dallo stato fondamentale ad uno stato virtuale ritorna ad uno stato vibrazionale ad energia maggiore, allora il fotone scatterato avrà energia minore di quello iniziale e maggiore  $\lambda$  (Effetto Stokes). Se la molecola è già in partenza in uno stato eccitato ma ritorna allo stato fondamentale

dopo lo scattering, allora il fotone avrà energia maggiore e minore  $\lambda$  (Effetto anti-Stokes) (Figura 22). Solamente  $1/10^7$  fotoni subiscono scattering di Stokes, ancora meno quello di anti-Stokes, ciò è dovuto al differente numero di molecole in ogni stato iniziale.

Lo shift dovuto all'effetto Raman è determinato dalla separazione tra gli stati vibrazionali eccitati e gli stati fondamentali. I segnali Stokes e anti-Stokes sono separati dalla stessa distanza dal segnale dello scattering di Rayleigh, quindi lo spettro risulta simmetrico, al di là delle differenze di intensità. In genere nella spettroscopia Raman, si utilizza la metà di Stokes dello spettro, per via della maggiore intensità dei segnali.

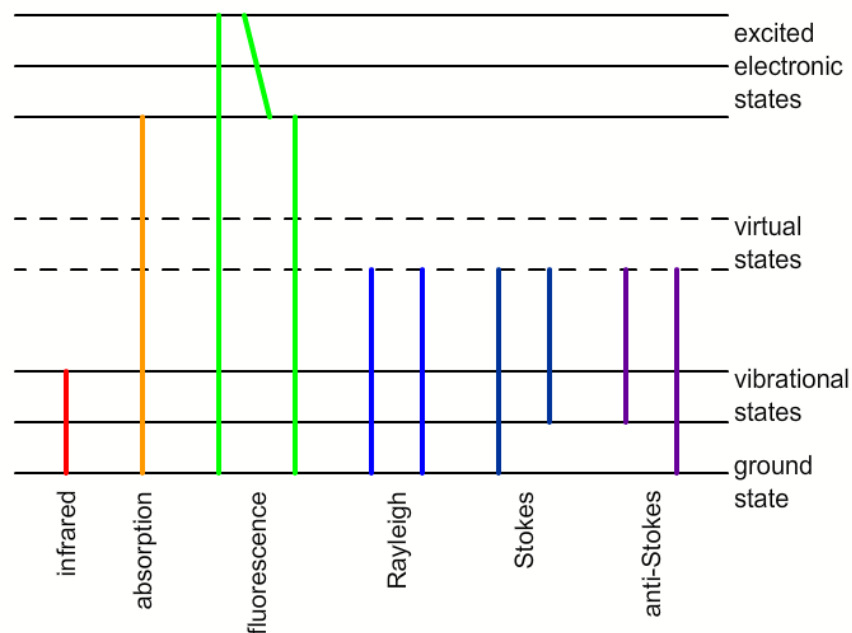


Figura 22. Rappresentazione schematica dei salti energetici di un elettrone a seguito dell'eccitazione da parte di una fonte luminosa e i vari effetti risultanti.

Il Raman shift dipende dalla spaziatura dei modi della molecola. Non tutti i modi sono attivi al Raman, perché un modo lo sia deve essere presente un cambio nella polarizzabilità ( $\alpha$ ) della molecola. Ciò viene definito selezione spettroscopica ed è solitamente causato dai modi vibrazionali o, più raramente, dai modi elettronici e rotazionali. La regola di selezione per la spettroscopia IR è che solo le transizioni che causano un cambiamento nel momento di dipolo sono osservate, dal momento che ciò è collegato a transizioni vibrazionali diverse da quelle Raman, le due tecniche sono spesso utilizzate complementariamente. Infatti, per molecole centrosimmetriche, i modi attivi al Raman sono inattivi all'IR e viceversa (regola della mutua esclusione).

Nei materiali cristallini le vibrazioni sono quantizzate come fononi, ovvero modi determinati dalla struttura del cristallo. La regola di selezione spettroscopica è ancora valida, per cui solo fononi con un cambio di polarizzabilità saranno attivi al Raman. I fononi sono in genere a frequenze minori delle vibrazioni dei gas e risultano in shift a lunghezze d'onda minori. Da questi shift si possono ricavare informazioni strutturali del materiale (74).

Gli spettri micro-Raman sono stati registrati con uno spettrometro Renishaw Raman Invia configurato con un microscopio Leica DMLM che utilizza una sorgente laser ad Ar<sup>+</sup> ( $\lambda = 514,5$  nm,  $P_{\text{out}} = 30$  mW). Per ogni misura la potenza del laser è impostata a 10% della sorgente e il segnale è accumulato con 4 spettri individuali ottenuti in 10 s. L'analisi viene effettuata direttamente sulla schiuma, nuova o usata, posta su una lastrina di vetro. La zona dove effettuare l'analisi viene selezionata tramite un microscopio ottico collegato allo strumento.

#### *2.4 Prove elettrocatalitiche*

Le prove elettrocatalitiche sono effettuate in una cella a tre comparti. Il comparto centrale è riservato all'elettrodo di lavoro (il catalizzatore) e all'elettrodo di riferimento di calomelano saturo inserito in un capillare di Luggin ricurvo, che viene posizionato a 1-2 mm dalla schiuma. Il capillare di Luggin ha lo scopo di mettere in contatto elettrolitico l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro, abbassando così la caduta di tensione (caduta ohmica), permettendo un'applicazione più precisa del potenziale. I due comparti laterali sono riservati per il contro elettrodo, in questo caso una garza di platino. I comparti laterali sono separati dal comparto centrale da un setto poroso in vetro sinterizzato.

Tutte le soluzioni utilizzate nelle prove elettrochimiche sono preparate in tampone borato 0,5 M con pH 9,2. Il tampone borato agisce sia da elettrolita che da tampone per il pH.

Nei comparti laterali viene inserita una soluzione di Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,50 M in tampone borato. In una configurazione a tre elettrodi, la reazione che avviene al contro elettrodo non influenza la corrente generata all'elettrodo di lavoro, per cui utilizzare l'ossidazione del solfito al contro elettrodo, avendo un potenziale di ossidazione meno positivo di quello dell'ossidazione dell'acqua, previene una serie di problemi correlati alla riduzione dell'HMF, senza inficiare i risultati ottenuti (39).

La cella è immersa in un bagno termostato a 25°C.

Per investigare l'attività catalitica dei catalizzatori preparati vengono eseguite delle prove elettrochimiche di voltammetria a scansione lineare (LSV) e cronoamperometria (CA).

La LSV è una tecnica di voltammetria usata per misurare la variazione di corrente nel tempo, facendo variare linearmente il potenziale in un intervallo di valori impostato. Come tutte le tecniche di indagine del potenziale, essa dà una indicazione sui fenomeni di trasferimento di elettroni che avvengono, sulla superficie dell'elettrodo, tra le specie elettroattive. La velocità con cui il potenziale varia è definito come velocità di scansione. Il risultato della LSV è quindi un grafico (voltammogramma), dove i valori di corrente sono associati ai processi elettrochimici che avvengono in funzione del potenziale applicato.

La cronoamperometria è una tecnica elettrochimica che prevede l'applicazione di una differenza di potenziale al WE rispetto ad un elettrodo di riferimento. La corrente di risposta generata dai processi faradici che intercorrono sull'elettrodo, mediante l'interazione con le specie presenti nella soluzione elettrolitica, viene registrata in funzione del tempo; essa varia in base alla diffusione delle specie in soluzione dal bulk della soluzione elettrolitica alla superficie dell'elettrodo.

Il ciclo catalitico utilizzato in questo lavoro prevede i seguenti passaggi:

- LSV in tampone borato da 0,0 V a -1,4 V vs SCE con velocità di scansione 1 mV/s;
- LSV in soluzione di HMF in tampone borato da 0,0 V a -1,4 V vs SCE con velocità di scansione 5 mV/s;
- CA effettuate a -1,3 V vs SCE in soluzione di HMF a varie concentrazioni in tampone borato, con agitazione magnetica di 1000 rpm e accumulando la carica elettrica teorica necessaria ad ottenere la completa conversione di HMF in BHMF tramite la costante di Faraday (F), per la seguente formula:

$$\text{Carica necessaria (C)} = \text{moli di HMF (mol)} \cdot nF \left( \frac{C}{\text{mol}} \right)$$

Dove n è il numero di elettroni trasferiti nella reazione, in questo caso n = 2.

- LSV in tampone borato da 0,0 V a -1,4 V vs SCE con velocità di scansione 1 mV/s;

- LSV in soluzione di HMF in tampone borato da 0,0 V a -1,4 V vs SCE con velocità di scansione 5 mV/s.

Nel comparto centrale si utilizzano 25 mL di soluzione di analiti, nei comparti laterali circa 15 mL di soluzione di solfiti.

### *2.5 Analisi dei prodotti*

Al termine della cronoamperometria, la soluzione risultante, e la soluzione originale vengono raccolte in vial. La schiuma utilizzata è lavata con 20 mL di H<sub>2</sub>O e 10 mL di acetonitrile, questi lavaggi sono raccolti in vial da HPLC, insieme anche a un campione estratto dalla soluzione di solfiti dei comparti laterali della cella. Le soluzioni raccolte vengono quindi analizzate utilizzando cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC).

L'HPLC è una tecnica analitica che sfrutta una pressione elevata per forzare un eluente con disciolto l'analita, detto fase mobile, attraverso delle colonne contenenti una fase impaccata, caratterizzata da diverse proprietà di area superficiale, dimensione delle particelle, diametro dei pori e affinità chimica, detta fase stazionaria. Come nella cromatografia classica, la separazione avviene grazie alla diversa affinità dei diversi analiti per la fase stazionaria che ne influenza il tempo di ritenzione. Può essere applicata nell'analisi di qualsiasi composto che abbia solubilità in un liquido usato come fase mobile. Presenta numerosi vantaggi rispetto ad una colonna cromatografica classica: la velocità, ampia varietà di fasi stazionarie, migliore risoluzione, migliore sensibilità e facile recupero dei campioni (nel caso di separazioni quantitative). L'analisi HPLC può essere effettuata in fase diretta, dove la fase stazionaria è polare e l'eluente apolare, o in fase inversa, dove la fase stazionaria è apolare e l'eluente polare. Uno strumento HPLC è composto in genere da una pompa, un iniettore, una colonna (o più), un termostato, un detector e un computer collegato. Gli strumenti con autocampionatore hanno anche un vassoio numerato per i campioni e un sistema di prelievo ed iniezione automatico. I detector più utilizzati per l'HPLC sono basati sulla spettrofotometria UV-Vis o in fluorescenza, ma possono essere collegati anche a spettrometria di massa. I detector che si basano su assorbimento UV-Vis misurano l'assorbimento di radiazione luminosa da parte degli analiti, possono operare a lunghezza d'onda fissa o a lunghezza d'onda variabile, la sorgente è solitamente una lampada a deuterio per gli ultravioletti e una

lampada a tungsteno per il visibile, le lunghezze d'onda sono selezionate tramite un filtro o un monocromatore. I detector a serie di diodi (Diode array detectors, DAD) permettono la lettura contemporanea dello spettro di assorbimento degli analiti in un ampio intervallo di lunghezze d'onda (200-700 nm), permettendo l'identificazione di singoli componenti di una miscela con una sola analisi (75).

Lo strumento utilizzato è un HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity Series, con rivelatore DAD UV-Vis e autocampionatore, dotato di una colonna Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC C18 2,7  $\mu\text{m}$ , 4,6 x 100mm, dotata di precolonna Agilent EC-C18 4,6x5 mm, 2,7  $\mu\text{m}$ . Il flusso della fase mobile è mantenuto costante al valore di 0,7 mL/min. La colonna è mantenuta alla temperatura costante di 30°C, il volume di iniezione dell'analita è di 1  $\mu\text{L}$ .

L'analisi viene condotta in fase inversa, l'eluente utilizzato è una miscela di acqua ed acetonitrile. L'analisi della miscela di reazione viene condotta mediante eluizione a gradiente in tre step:

- isocratica di 6 minuti con un rapporto CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 10/90;
- eluizione a gradiente di 4 minuti fino ad avere un rapporto di eluizione CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 50/50;
- eluizione a gradiente di 10 minuti fino ad avere un rapporto di eluizione CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 70/30.

La durata dell'analisi è quindi di 20 minuti a cui segue una fase di postrun di 5 minuti, nella quale le condizioni dello stesso vengono ripristinate per la successiva eluizione. I cromatogrammi sono acquisiti a due differenti lunghezze d'onda: 284 nm in cui assorbe principalmente l'HMF, con tempo di ritenzione 3,1 min e 223 nm alla quale assorbe il BHMF, con tempo di ritenzione 2,3 min.

Attraverso l'integrazione dei picchi e la costruzione di una retta di calibrazione con soluzioni acquose a titolo noto, preparate da standard commerciali, si è risaliti alle concentrazioni e alle moli di BHMF e HMF presenti in ciascuno dei campioni analizzati. Sono poi calcolate conversione, selettività, efficienza faradica (FE) e produttività, secondo le seguenti equazioni:

- *Conversione HMF (%)* =  $\frac{\text{moli di HMF consumate}}{\text{moli di HMF iniziali}} \cdot 100$
- *Selettività (%)* =  $\frac{\text{moli di BHMF prodotte}}{\text{moli di HMF consumate}} \cdot 100$
- *Efficienza faradica (%)* =  $\frac{\text{moli di BHMF prodotte}}{\text{carica totale trasferita}} \cdot (2 \cdot F) \cdot 100$
- *Produttività*  $\left(\frac{\text{mmol}}{\text{h} \cdot \text{cm}^2}\right)$  =  $\frac{\text{mmoli di BHMF prodotte}}{\text{tempo di reazione} \cdot \text{area superficiale}}$



### 3. Risultati e discussione

In questo lavoro sono state preparati e caratterizzati degli elettrocatalizzatori a base di  $\text{CeO}_2$  su schiuma di rame. La  $\text{CeO}_2$  è stata ricoperta sulle schiume tramite elettrodeposizione, modificando i parametri di deposizione (Paragrafo 2.2.2). Per brevità, i catalizzatori preparati con concentrazione di  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  di 0,15 M, potenziale di -0,9 V (vs SCE), tempo 100 s, saranno denominati Ce-0.15, i catalizzatori preparati con concentrazione di  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  di 0,10 M, potenziale di -1,1 V (vs SCE), tempo 200 s, saranno denominati Ce-0.10.

Questi elettrocatalizzatori sono stati confrontati con un campione di schiuma di Cu (Cu-bare) e anche ad un catalizzatore a base di Ag depositato su schiume di Cu (Ag/Cu), sviluppato in precedenza del gruppo di ricerca.

#### 3.1 Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori

Le immagini al SEM in figura 3.1 a basso ingrandimento mostrano la struttura macroscopica della schiuma di Cu, con la caratteristica struttura a cella aperta e le macroporosità che le conferiscono l'elevata area superficiale.

In figura 3.2 invece vengono illustrati gli elettrocatalizzatori Ag/Cu e Ce/Cu, confrontate con la schiuma di Cu bare, prima di essere utilizzate nelle prove elettrochimiche.

Dalle immagini della schiuma di rame nuda (Figura 3.2a) si osserva la caratteristica struttura compatta dei metalli. Si notano anche delle strutture poliedriche/cubiche sulla superficie. Le analisi EDS confermano la presenza di Cu e O (percentuali atomiche 63% e 15% rispettivamente), indicando che le strutture potrebbero essere dovute alla presenza di ossidi in superficie, formatisi durante l'esposizione all'aria del materiale (58) (Figura 3.3).

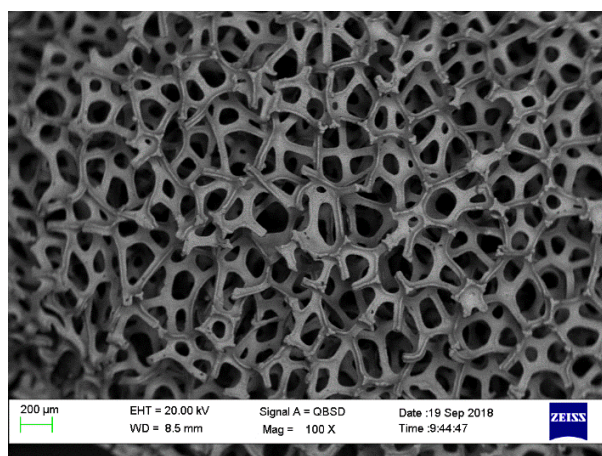


Figura 3.1. Immagine SEM a ingrandimento 100X della schiuma di Cu-bare.

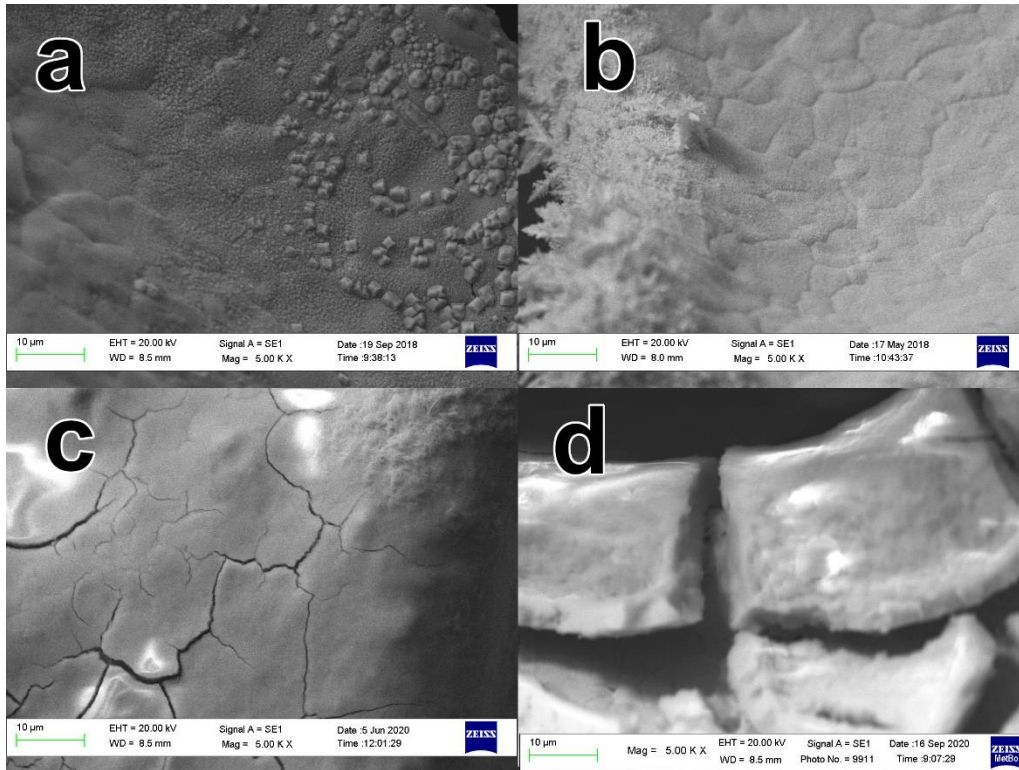


Figura 3.2. Immagini SEM della superficie di una schiuma: Cu-bare (a), Ag/Cu (b), Ce-0.15 (c), Ce-0.10 (d).

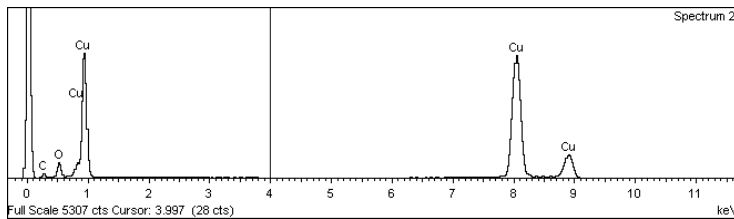


Figura 3.3. Spettro EDS della schiuma di Cu-bare effettuato sulle formazioni poliedriche della superficie.

Dopo la deposizione di argento si nota come in superficie il metallo sia omogeneamente depositato, come aggregati di nanoparticelle in uno strato sottile (Figura 3.4), con la formazione sui bordi dei pori di strutture dendritiche di  $\text{Ag}^0$  (Figura 3.2b). Le analisi EDS (Figure 3.5 e 3.6) mostrano che nelle zone con depositi nanoparticellari sono presenti i segnali

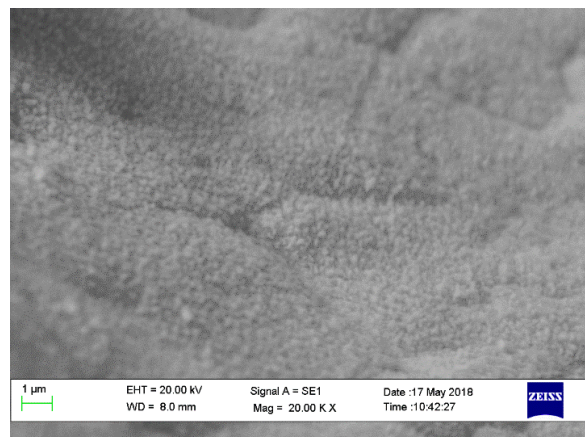


Figura 3.4. Immagine SEM della superficie del catalizzatore Ag/Cu.

dell'argento così come i segnali del rame e dell'ossigeno (Cu = 72%, O = 21%, Ag = 7%), nella zona dendritica, i segnali dell'argento sono molto più intensi a discapito di segnali del rame generalmente più deboli (Cu = 23%, O = 50%, Ag = 27%).

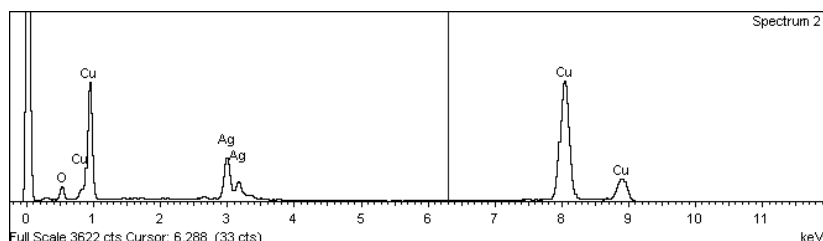


Figura 3.5. Spettro EDS del catalizzatore Ag/Cu, nella zona con depositi sottili di nanoparticelle.

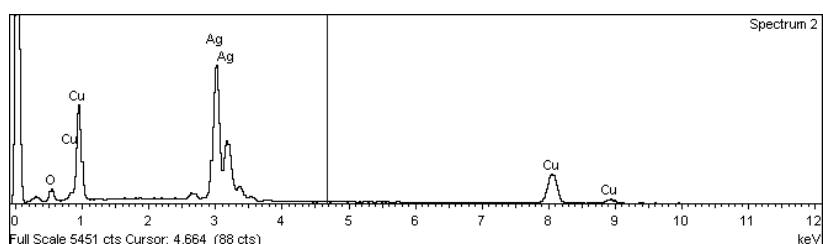


Figura 3.6. Spettro EDS del catalizzatore Ag/Cu nella zona a bordo poro, con presenza delle strutture dendritiche.

Le immagini SEM dei campioni Ce-0.15 e Ce-0.10 (Figura 3.2c e 3.2d) mostrano una morfologia con aspetti simili: i depositi formano degli strati compatti, producendo un ricoprimento poroso con una struttura a piastre, queste strutture sono caratteristiche e già riportate in diversi studi sulla deposizione della ceria (68; 76). Gli spettri EDS acquisiti per entrambi i tipi di catalizzatore confermano la deposizione di specie di cerio (Figure 3.7 e 3.8).

Nel caso del campione Ce-0.15, il ricoprimento è più omogeneo con piccole crepe superficiali, nel caso del campione Ce-0.10, invece, il ricoprimento presenta più irregolarità, con crepe di grandi dimensioni che mostrano occasionalmente il supporto sottostante. Queste sono dovute alla formazione di H<sub>2</sub> durante l'elettrodeposizione o all'evaporazione dell'acqua durante l'asciugatura in stufa (76).

La quantità di CeO<sub>2</sub> depositata sui catalizzatori Ce-0.10 è mediamente più bassa rispetto ai Ce-0.15: rispettivamente 7% e 10% in peso.

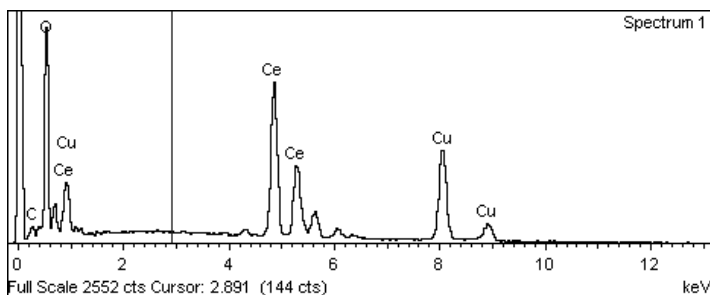


Figura 3.7. Spettro EDS del catalizzatore Ce-0.15. Percentuali atomiche: Cu = 13%, O = 61%, Ce = 8%.

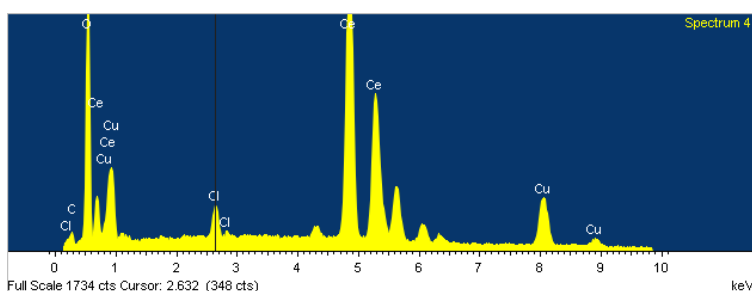


Figura 3.8. Spettro EDS del catalizzatore Ce-0.10. Percentuali atomiche: Cu = 8%, O = 61%, Ce = 20%.

Dai diffrattogrammi (Figura 3.9) si notano i riflessi dati dal  $\text{Cu}^0$  e dal  $\text{Cu}_2\text{O}$  della schiuma di Cu, confermando l'ipotesi della presenza di ossidi di rame in superficie. Nel diffrattogramma del catalizzatore di Ag/Cu si ha la presenza degli stessi riflessi del rame nudo, sia con  $\text{Cu}^0$  che  $\text{Cu}_2\text{O}$ , con la presenza di segnali di bassa intensità dovuti ad  $\text{Ag}^0$ . Non si nota invece, la presenza di specie ossidate di argento. Analizzando gli spettri Raman (Figura 3.10) dei catalizzatori Cu-bare e Ag/Cu si identificano in entrambi le bande del  $\text{Cu}_2\text{O}$  a 145, 215, 421, 528 e 619  $\text{cm}^{-1}$ , la banda a 118  $\text{cm}^{-1}$  è attribuibile alla fase difettiva del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , in relazione al modo proibito  $\Gamma_{12^-}$  attivo nei difetti di  $\text{Cu}_2\text{O}$  (77). Nuovamente, non sono presenti invece picchi attribuibili agli ossidi di Ag.

I diffrattogrammi dei catalizzatori Ce-0.15 e Ce-0.10 mostrano la struttura base della schiuma di Cu, con dei picchi relativamente deboli tipici della struttura cubica tipo fluorite del  $\text{CeO}_2$  (68). Si noti come, a differenza dei diffrattogrammi della schiuma Cu-bare e del catalizzatore Ag/Cu, i picchi di  $\text{Cu}_2\text{O}$  siano assenti.

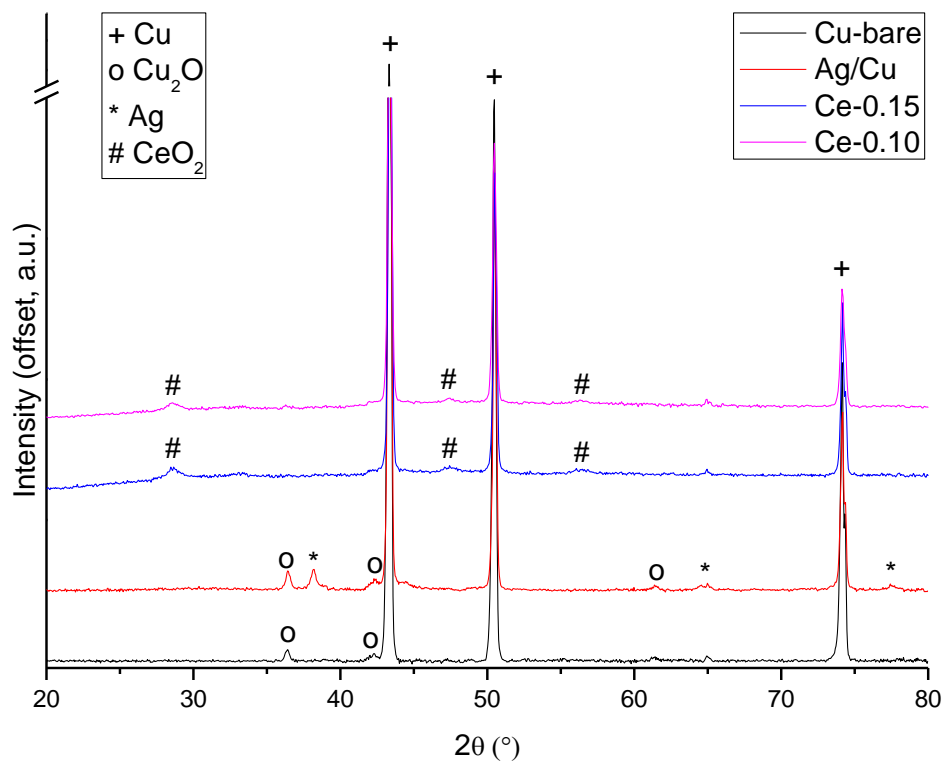


Figura 3.9. Diffratogrammi dei catalizzatori Cu-bare, Ag/Cu, Ce-0.15 e Ce-0.10.

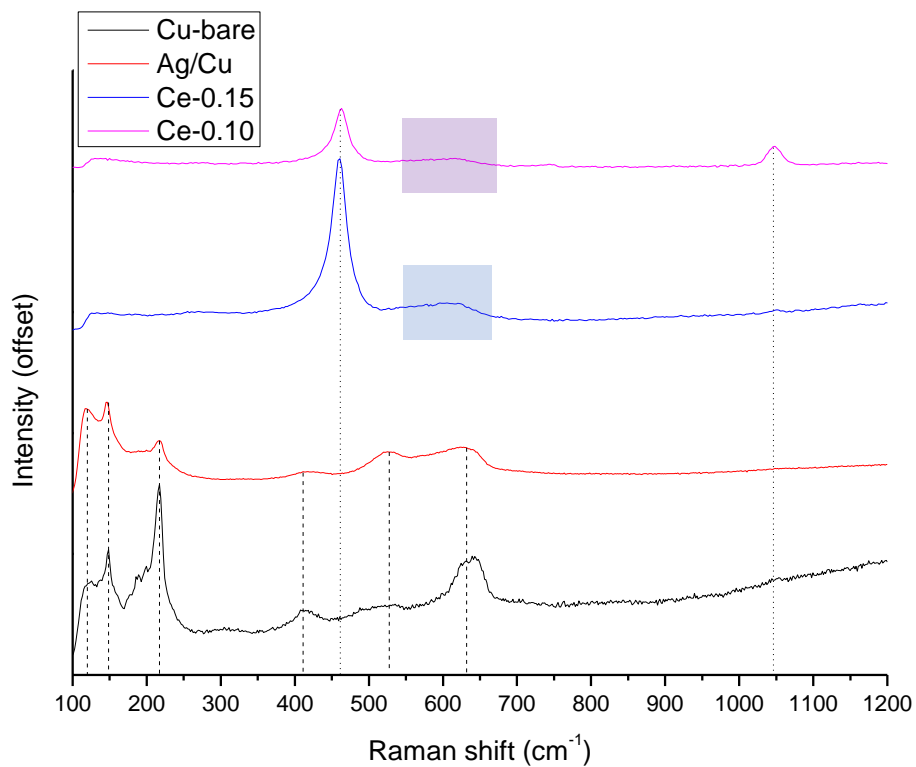


Figura 3.10. Spettri Raman degli elettrocatalizzatori Cu-bare, Ag/Cu, Ce-0.15 e Ce-0.10. Sugli spettri di Ce-0.15 e Ce-0.10 è evidenziata la banda a 550-620  $\text{cm}^{-1}$  associata ai difetti strutturali della ceria.

Gli spettri Raman dei catalizzatori di Ce/Cu confermano la presenza della fase cubica della CeO<sub>2</sub> trovata nel diffrattogramma. Si trova il modo F<sub>2g</sub> a circa 460 cm<sup>-1</sup> tipico del CeO<sub>2</sub>, mentre tra 550 e 620 cm<sup>-1</sup> si trova una banda allargata associata ai difetti strutturali della ceria dovuti alle vacanze di ossigeno, e correlabile con i modi 2TO o 2LA, oppure al modo LO dovuto alla simmetria F<sub>1u</sub>, inattiva Raman, ma presente grazie al rilassamento delle regole di selezione per via della presenza di difetti che inducono un abbassamento della simmetria della struttura cristallina (68; 78; 79). Il picco a circa 1050 cm<sup>-1</sup> è attribuito alla presenza di nitrati che vengono intrappolati nella struttura della ceria durante l'elettrodeposizione (68; 76).

### *3.2 Caratterizzazione elettrochimica*

Per studiare l'attività catalitica degli elettrocatalizzatori nei confronti della reazione di sviluppo di idrogeno (HER) e della riduzione di HMF, vengono effettuate prove di voltammetria a scansione lineare (LSV) rispettivamente in tampone borato (pH 9,2) e in una soluzione 0,05 M di HMF in tampone borato. La LSV in tampone borato permette anche di ridurre eventuali ossidi superficiali della schiuma.

Per le condizioni delle analisi elettrochimiche si veda il paragrafo 2.4.

#### *3.2.1 LSV borato*

Dal grafico delle LSV in borato (Figura 3.11) si possono osservare dei picchi associati alla riduzione delle specie ossidate superficiali (58). Per i catalizzatori Ag/Cu e Cu-bare questo fenomeno ha un onset di circa -0,75 V vs SCE, con un picco intorno a -0,8 V vs SCE. Per entrambi gli elettrocatalizzatori Ce/Cu l'onset è simile a quello di Ag/Cu, con un picco intenso a -1,0 V vs SCE, probabilmente dovuto alla sovrapposizione di diversi processi di riduzione.

La riduzione dell'H<sub>2</sub>O avviene a potenziali più catodici dei processi di riduzione degli ossidi, per i catalizzatori Cu-bare e Ag/Cu l'onset è a circa -1,1 V vs SCE. Per i catalizzatori Ce/Cu il punto di onset è meno chiaro, in quanto il picco di riduzione degli ossidi modifica fortemente la forma del grafico, comunque a potenziali meno catodici di -1,20 V vs SCE il processo HER diventa dominante su tutti gli altri processi.

A potenziali minori di -1,30 V vs SCE, la densità di corrente aumenta velocemente e si ha solitamente sviluppo di bolle ( $H_2$ ) sulla superficie della schiuma, il che provoca la forma corrugata del grafico in quella zona. I catalizzatori Ag/Cu registrano la più bassa densità di corrente, dimostrando la bassa attività dell'argento nei confronti della HER, verso la quale invece hanno molta attività i catalizzatori con ceria.

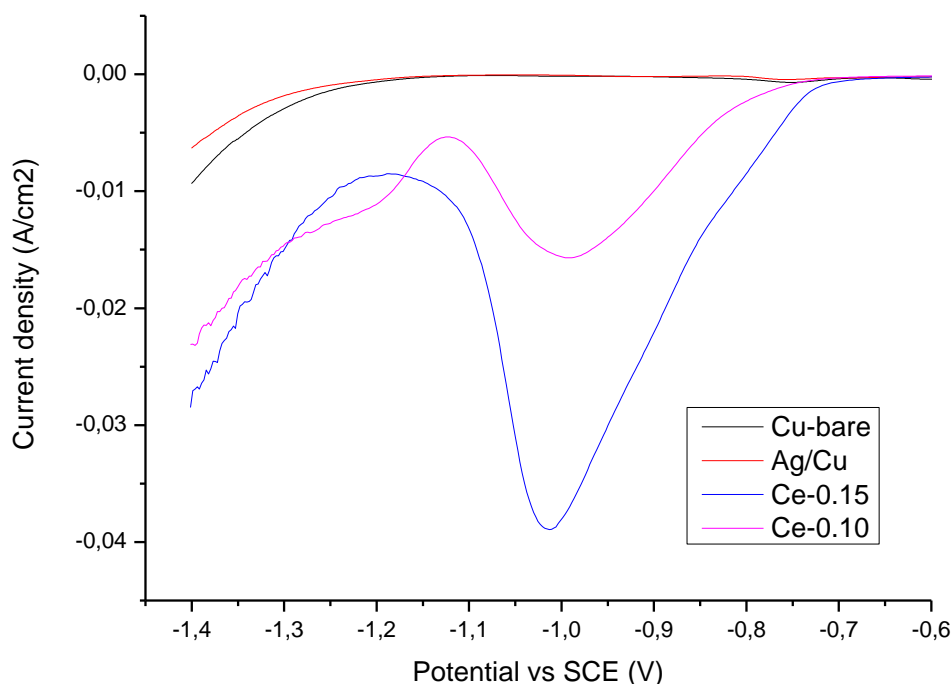


Figura 3.11. Voltammogrammi a scansione lineare (LSV) in tampone borato (1 mV/s). Confronto tra i catalizzatori Cu-bare, Ag/Cu, Ce-0.15 e Ce-0.10.

### 3.2.2 LSV HMF

Durante l'LSV con HMF (Figura 3.12), i picchi di riduzione delle specie ossidate non sono più presenti. L'onset per la riduzione dell'HMF è per gli elettrocatalizzatori Ag/Cu e Cu-bare a circa -1,0 V vs SCE e a circa -0,95 V vs SCE per i Ce/Cu.

A circa -1,20 V vs SCE per i catalizzatori Ag/Cu si trova il picco di riduzione dell'HMF, mentre a potenziali più catodici di -1,27 V vs SCE la HER diventa il fenomeno dominante. Il picco di riduzione dell'HMF è più difficilmente individuabile nei catalizzatori Ce/Cu essendo coperto dalla riduzione dell' $H_2O$ , ma si può notare un punto di flesso intorno a circa -1,20 V vs SCE.

Da notare che in corrispondenza del picco di riduzione di HMF, a circa -1,20 V vs SCE i catalizzatori Ce/Cu e Ag/Cu raggiungono una densità di corrente paragonabile,



a circa  $-17 \text{ mA/cm}^2$ ; successivamente i catalizzatori Ce/Cu rimangono quelli con densità di corrente registrata più elevata per via del contributo della HER, ma, al contrario delle prove in tampone borato, il catalizzatore Ag/Cu fa registrare una densità di corrente maggiore di quella di Cu-bare.

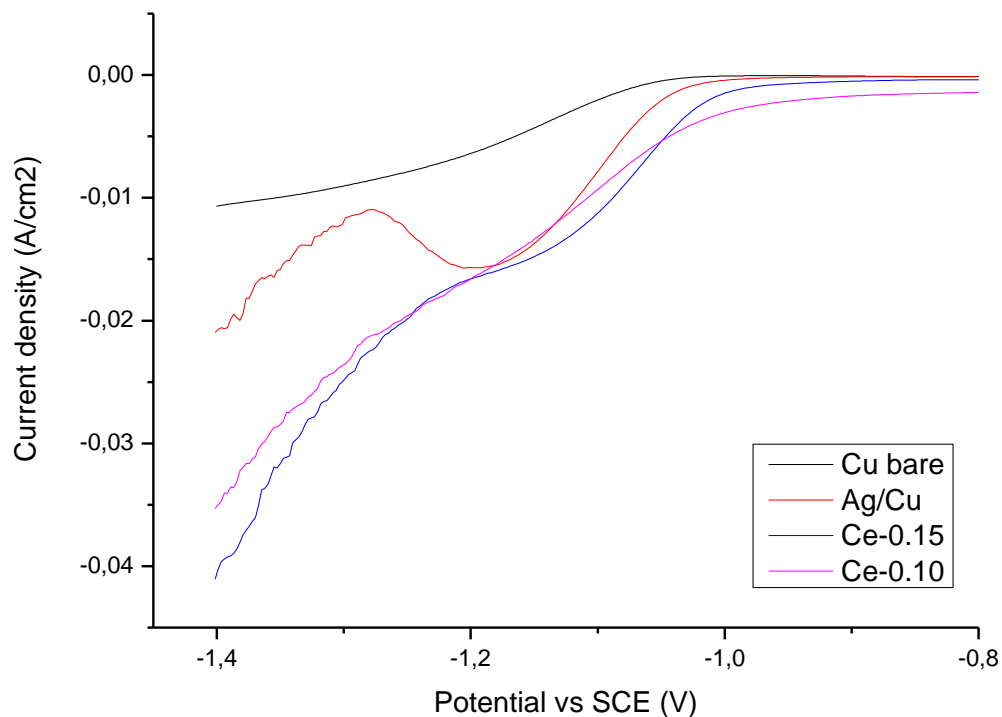


Figura 3.12. Voltammogrammi a scansione lineare (LSV) in HMF 0,05 M (5 mV/s). Confronto tra i catalizzatori Cu-bare, Ag/Cu, Ce-0.10 e Ce-0.15.

### 3.3 Cronoamperometrie e analisi dei prodotti di reazione

#### 3.3.1 Reazione a concentrazione 0,05 M

I risultati delle cronoamperometrie (Figura 3.13) mostrano che a parità di concentrazione di analita, con una soluzione di HMF 0,05 M, applicando  $-1,30 \text{ V vs SCE}$ , il catalizzatore Cu-bare è quello che impiega più tempo per accumulare la carica richiesta di  $241,23 \text{ C}$  (vedi Paragrafo 2.4), arrivando anche più velocemente alla corrente di plateau. I catalizzatori elettrodepositati sia con argento che con ceria mostrano densità di corrente sviluppate maggiori e impiegano quindi meno tempo ad accumulare la carica impostata, in particolare i catalizzatori Ce-0.10, sono quelli che riescono a mantenere una corrente più elevata durante la reazione, rispetto agli altri elettrocatalizzatori.



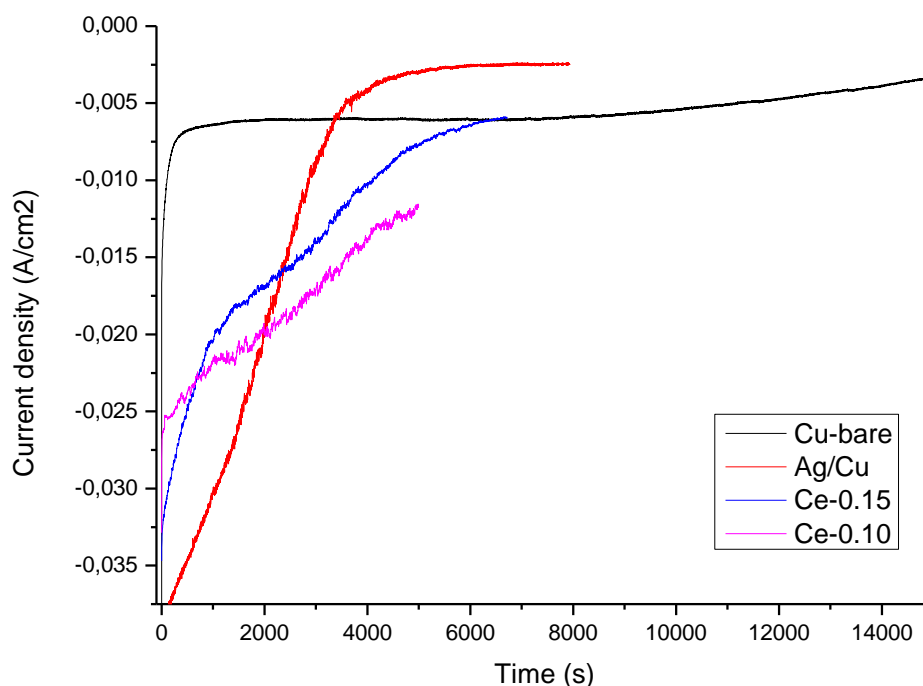


Figura 3.13. Cronoamperometrie condotte a  $-1.3$  V vs SCE a concentrazione di HMF  $0,05$  M, accumulando una carica di  $241,23$  C. Confronto tra catalizzatori Cu-bare, Ag/Cu e Ce/Cu.

I risultati delle analisi cromatografiche dei prodotti di reazione sono illustrati nella Figura 3.14. Si può vedere come la conversione sia elevata ( $>85\%$ ) per tutti i catalizzatori. Il Cu-bare converte il  $92\%$  di HMF, ma i parametri di selettività ed efficienza faradica sono particolarmente bassi ( $44\%$  e  $42\%$  rispettivamente). La deposizione di una fase attiva incrementa le prestazioni del catalizzatore di Cu, con un notevole aumento della selettività. I catalizzatori a base di Ag/Cu si dimostrano i migliori in tutti i parametri; la presenza di Ag favorisce l'aumento della conversione di HMF ( $99\%$ ), ma soprattutto della selettività, che arriva all' $86\%$ , e dell'efficienza faradica ( $87\%$ ). In presenza di ceria, si è osservato un leggero calo della conversione rispetto al catalizzatore Cu-bare, compensato da un buon incremento della selettività, attorno all' $80\%$  sia per Ce-0.15 che Ce-0.10. Il parametro della produttività è influenzato sia dalla quantità effettiva di BHMF prodotto che dal tempo di reazione. Si può notare come questo parametro sia elevato nei catalizzatori di Ag/Cu per via dell'alta conversione e selettività; d'altro canto, grazie ai bassi tempi di reazione, entrambe i catalizzatori Ce/Cu mostrano buoni valori di produttività ed in particolare, i catalizzatori Ce-0.10 hanno la stessa produttività di quelli Ag/Cu, nonostante la minore selettività, grazie al minore tempo di reazione (Figura 3.13).

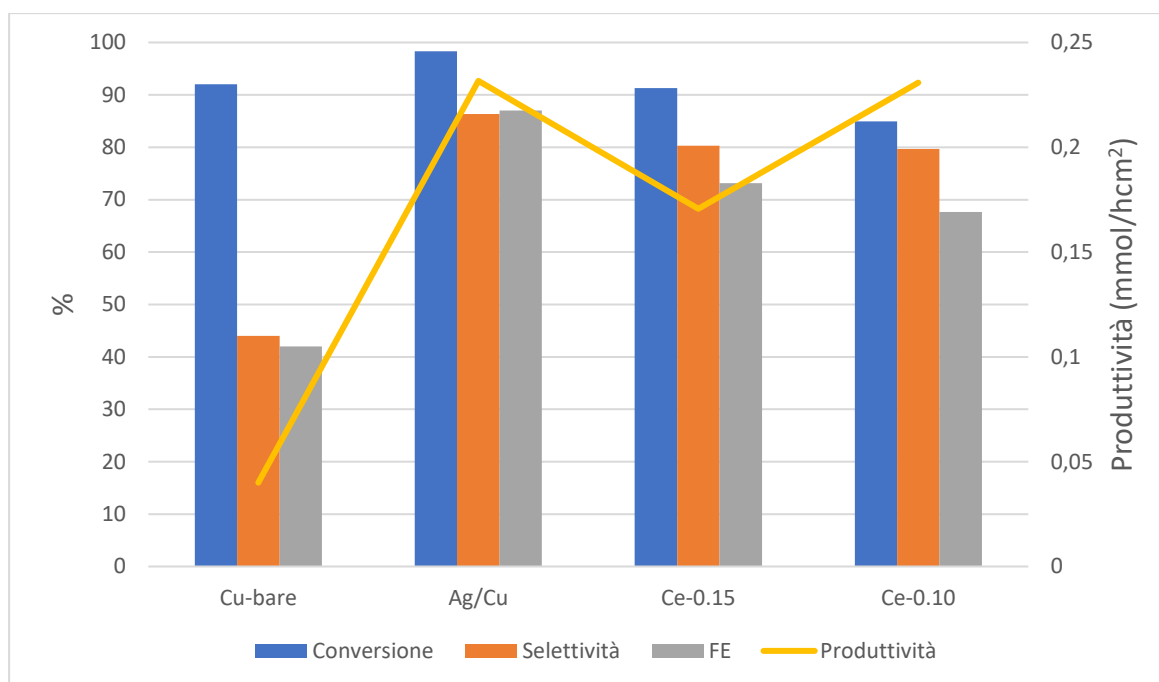


Figura 3.14. Valori di conversione, selettività, efficienza faradica (FE) e produttività ottenuti a concentrazione di HMF 0,05 M. Confronto tra catalizzatori Cu-bare, Ag/Cu, Ce-0.10 e Ce-0.15.

I valori di conversione <100% che si ottengono sono probabilmente dovuti alla competizione tra la reazione di riduzione dell'HMF e quella dell'H<sub>2</sub>O (HER) (58), che come si è visto dai grafici LSV (Paragrafo 3.2.2) avvengono a potenziali simili, specialmente negli elettrocatalizzatori con ceria.

### 3.3.2. Reazione a concentrazione crescente

Per investigare il ruolo della concentrazione di HMF sui risultati della reazione, è stato selezionato il catalizzatore Ce-0.10, che si è rivelato particolarmente attivo in termini di selettività e produttività a concentrazione 0,05 M, e sono state eseguite sia LSV che cronoamperometrie a concentrazione di HMF 0,10 M e 0,50 M.

Dalle LSV in HMF, si riesce a differenziare meglio la riduzione dell'HMF da quella dell'H<sub>2</sub>O con una soluzione 0,10 M di HMF. A concentrazione ancora maggiore, come 0,50 M, invece non si distingue più nessun picco. In generale la concentrazione di HMF non sembra influenzare il potenziale di onset della riduzione dell'HMF, che rimane a circa -1,0 V vs SCE, eccetto a 0,50 M dove si sposta a potenziali meno catodici (Figura 3.15).

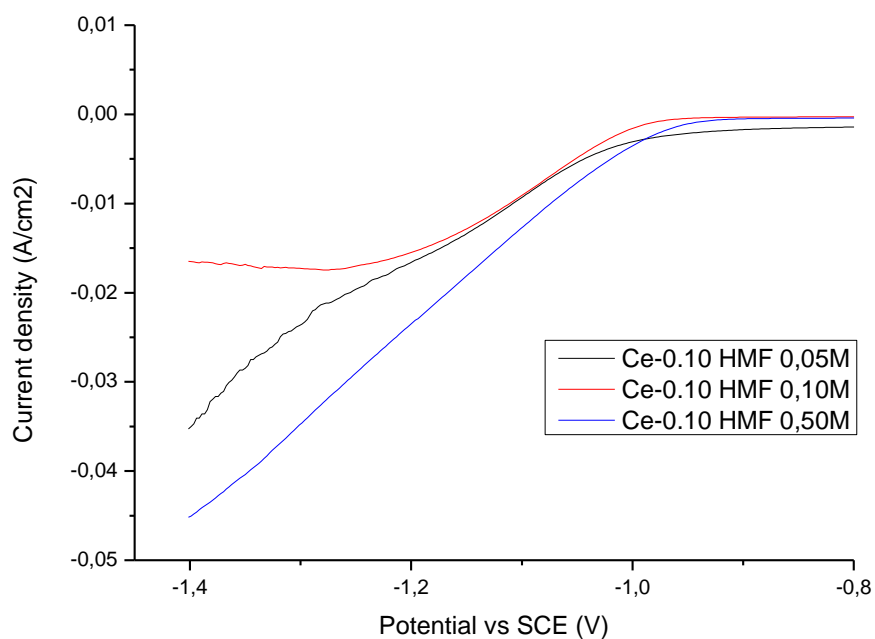


Figura 3.15. Voltammogrammi a scansione lineare (LSV) del catalizzatore Ce-0.10 in HMF (5 mV/s) a concentrazione 0,05 M, 0,10 M e 0,50 M.

Dal grafico delle cronoamperometrie (Figura 3.16), si nota chiaramente che il tempo di reazione aumenta considerevolmente con l'aumentare della concentrazione, in quanto la carica accumulata è in funzione della quantità di analita da convertire. La carica da accumulare per convertire l'HMF a concentrazione 0,05 M, 0,10 M e 0,50 M è rispettivamente di 241,23 C, 482,46 C e 2412,30 C. Si può notare dal grafico come all'aumentare della concentrazione aumenti anche la corrente, in quanto questa è proporzionale alla quantità di specie elettroattive presenti in soluzione.

Durante la prova a 0,50 M, il catalizzatore non è stato in grado di accumulare tutta la carica necessaria, ma è stata fermata manualmente a circa 1223 C, per una questione di tempo. Si noti infatti come per eseguire solo metà reazione, il sistema abbia comunque impiegato circa 7 ore.

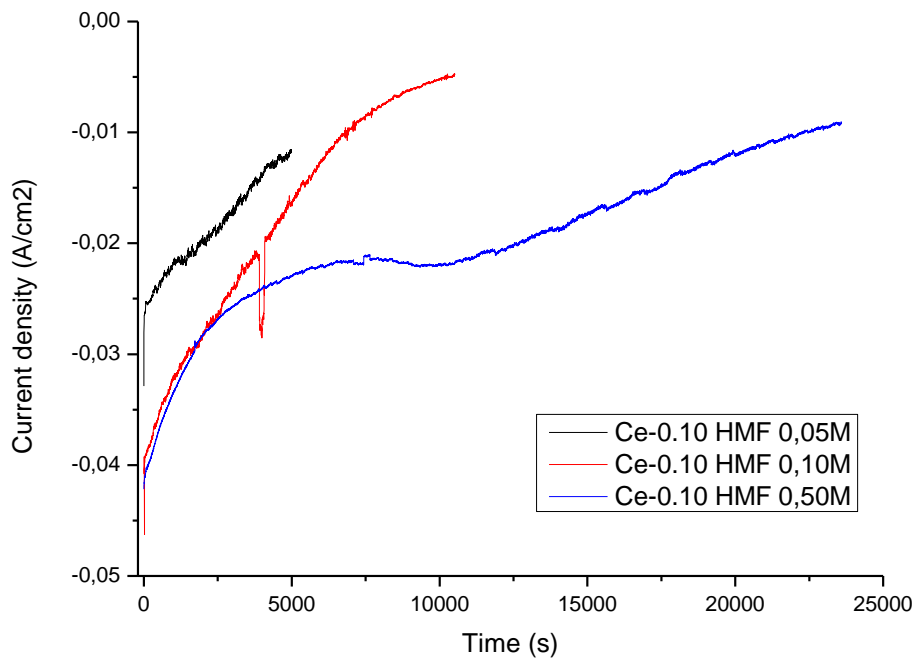


Figura 3.16. Cronoamperometrie della schiuma Ce-0.10 in HMF a concentrazione 0,05 M, 0,10 M e 0,50 M.

Tenuto conto di ciò, si può notare dalla Figura 3.17 che la conversione rimane piuttosto elevata a prescindere dalla concentrazione di HMF (>84%), con un valore particolarmente elevato per le prove a 0,10 M (~92%). La selettività, invece, segue un andamento che è inversamente proporzionale alla concentrazione di HMF, con un valore molto basso a concentrazione 0,50 M (~19%), dovuto in parte proprio al non aver portato a completezza la reazione. La concentrazione ha un effetto negativo anche sull'efficienza faradica. Si può però notare un lieve aumento della produttività tra 0,05 M e 0,10 M.

La diminuzione sostanziale della selettività all'aumentare della concentrazione di HMF può essere attribuita all'aumento della probabilità che le molecole di HMF, saturando i siti attivi, possano reagire con altre molecole di HMF per dare prodotti di condensazione.

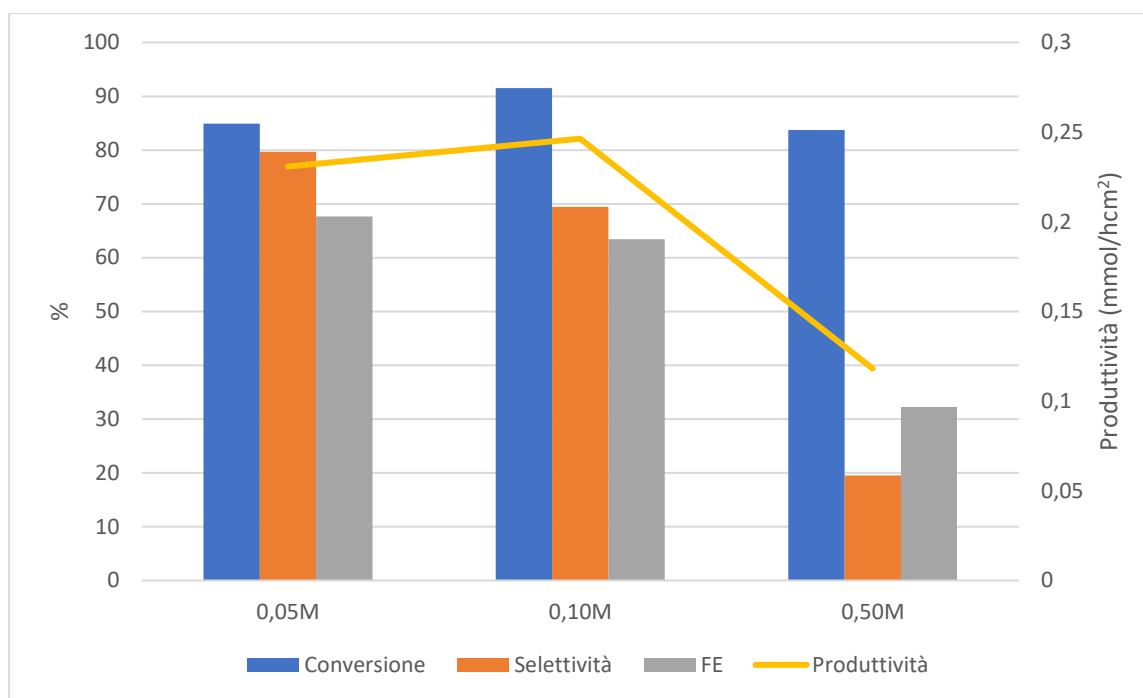


Figura 3.17. Valori di conversione, selettività, efficienza faradica (FE) e produttività ottenuti con catalizzatori Ce-0.10 a concentrazione di HMF 0,05 M, 0,10 M e 0,50 M.

Specialmente alla concentrazione di 0,5 M, si nota un cambiamento notevole del colore della soluzione durante la reazione, che passa da giallo scuro (di norma giallo chiaro a più bassa concentrazione) a rosso, indice della presenza di umine o altri prodotti di degradazione o condensazione dell'HMF, confermati anche dai risultati della cromatografia, con un picco a 2,3 min a 223 nm, associato al dimero 5,5'-bis(idrossimetil)idrofuroina, molto più intenso rispetto a quello normalmente ottenuto a concentrazioni minori.

La 5,5'-bis(idrossimetil)idrofuroina è il più abbondante dei sottoprodotti di reazione ed è stato identificato in lavori precedenti tramite ionizzazione elettro-spray e spettrometria di massa (ESI-MS). Si forma quando si ha riduzione dell'HMF con un solo elettrone che produce una specie radicalica che reagisce con un'altra molecola di HMF per produrre il dimero (58) (Figura 3.18). Questo meccanismo spiega l'alta conversione e la bassa selettività che si ottiene a 0,50 M, nonostante che si accumulino solo 1223 C.

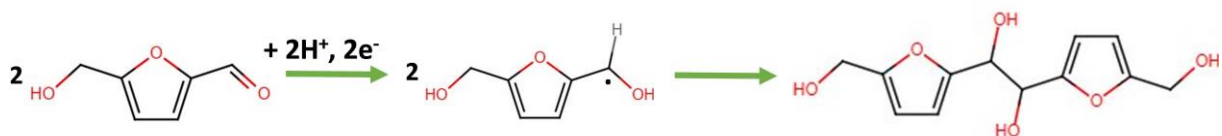


Figura 3.18. Reazione di riduzione parziale e dimerizzazione dell'HMF, con idrofuroina come prodotto finale.

### 3.3.3 Reazione a concentrazione 0,10 M

Considerando i discreti risultati di conversione e produttività ottenuti con i catalizzatori Ce-0.10 a concentrazione di HMF 0,10 M, si è andato a fare un confronto dell'attività degli elettrocatalizzatori Ag/Cu e Ce/Cu a questa concentrazione. Gli elettrocatalizzatori Cu-bare non sono stati considerati in questa istanza.

Dalla Figura 3.19, che riporta i grafici delle cronoamperometrie dei catalizzatori Ag/Cu e Ce/Cu a concentrazione 0,10 M, si può notare come da un punto di vista del tempo di reazione, quindi velocità di accumulo di carica, i catalizzatori Ag/Cu e Ce-0.10 abbiano prestazioni simili e i catalizzatori Ce-0.15 si dimostrino invece più rapidi, per via della maggiore densità di corrente sviluppata.

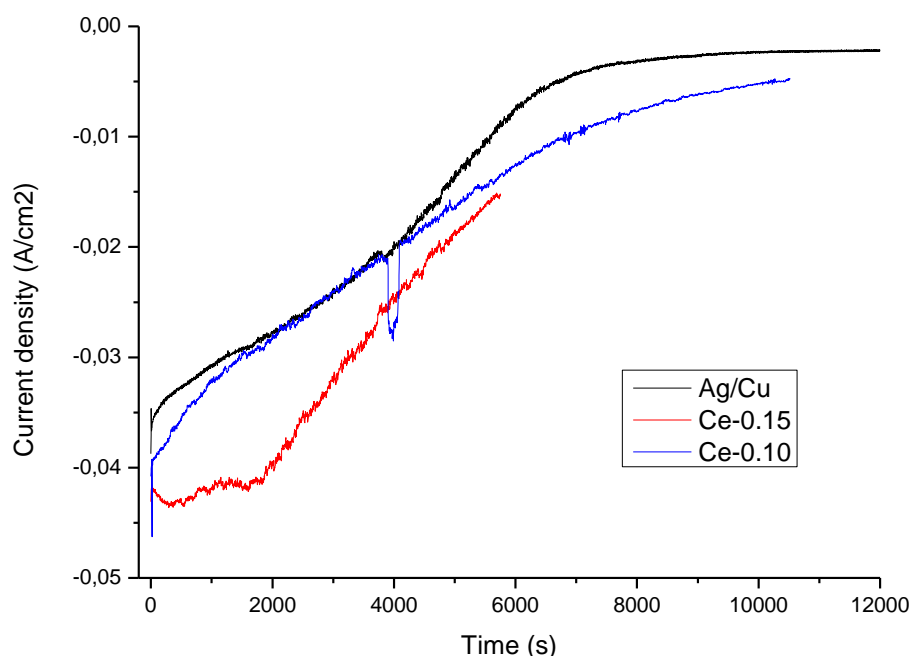


Figura 3.19. Cronoamperometrie in HMF 0,10 M dei catalizzatori Ag/Cu, Ce-0.15 e Ce-0.10.

Andando ad analizzare i prodotti di reazione, nella Figura 3.20 si nota come i valori di conversione a 0,10 M siano piuttosto elevati per tutti i catalizzatori (>92%) con un

valore di 99% per la schiuma di Ag/Cu. Tutti gli elettrocatalizzatori mostrano valori simili di selettività, 69% per Ag-Cu e Ce-0.10, 71% per Ce-0.15.

In questo caso è la produttività a fare la differenza nelle prestazioni tra i tre catalizzatori; avendo impiegato circa la metà del tempo, il catalizzatore Ce-0.15 mostra il valore di produttività più elevato, anche rispetto alla prova condotta a 0,05 M (0,31 vs 0,23 mmol·h<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>, rispettivamente).

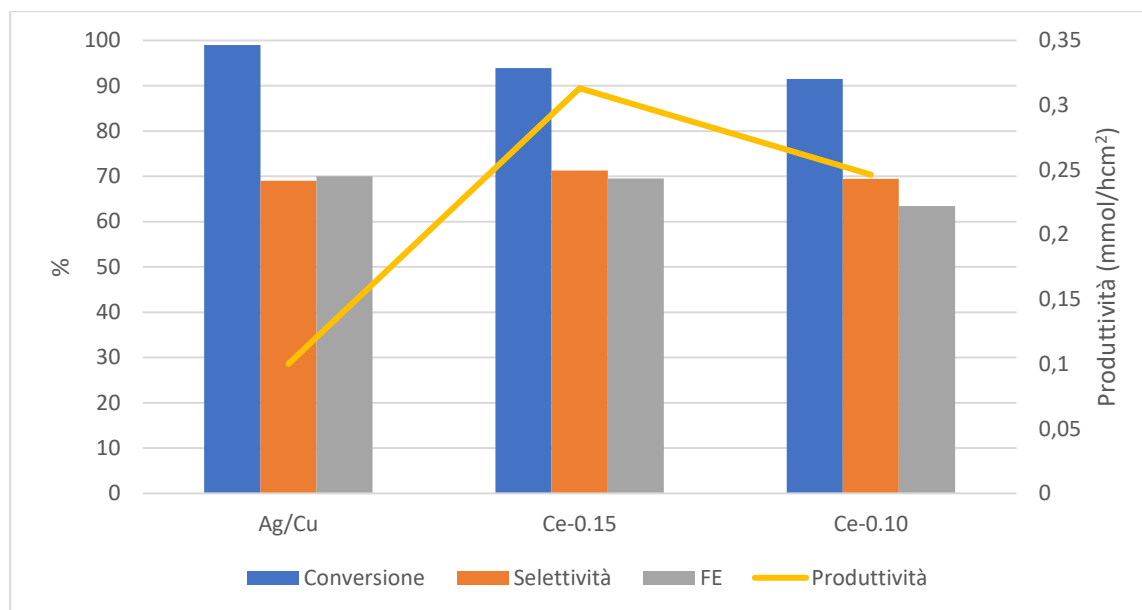


Figura 3.20. Valori di conversione, selettività, efficienza faradica (FE) e produttività ottenuti in HMF 0,10 M con catalizzatori Ag/Cu, Ce-0.15 e Ce-0.10.

### 3.4 Caratterizzazione elettrochimica post-reazione

Le voltammetrie in tampone borato (Figura 3.21) eseguite dopo reazione mostrano alcuni cambiamenti. Come ci si aspetterebbe, i picchi di riduzione degli ossidi superficiali non sono presenti, inoltre si ha uno spostamento del potenziale di onset della riduzione dell'acqua verso potenziali meno catodici: da -1,1 V vs SCE si sposta a circa -1,0 V vs SCE per i catalizzatori Cu-bare e Ag/Cu e a circa -0,85 V vs SCE per i catalizzatori Ce/Cu, quindi dopo il ciclo catalitico la loro attività verso la HER risulta aumentata. Entrambi i catalizzatori Ce/Cu hanno un comportamento molto simile e, come si era osservato nella prima LSV in tampone borato, riescono a sviluppare la maggior densità di corrente, con formazione di H<sub>2</sub>, mostrando sempre alta attività nei confronti della riduzione dell'H<sub>2</sub>O. Il catalizzatore Ag/Cu, a differenza

di quanto osservato prima della reazione, si posiziona a metà tra il catalizzatore di rame e quelli con ceria per densità di corrente massima sviluppata.

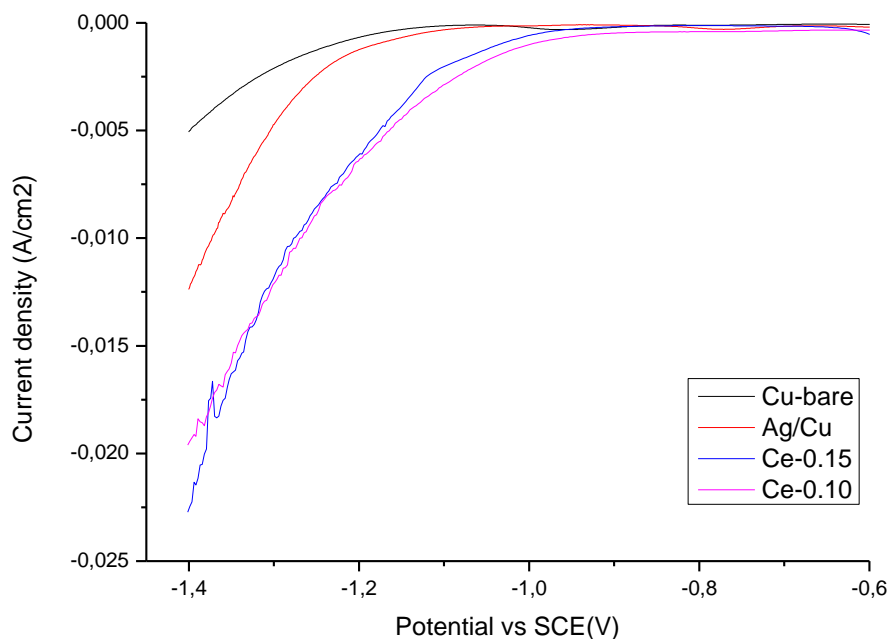


Figura 3.21. Voltammogrammi a scansione lineare (LSV) in tampone borato (1 mV/s) con catalizzatori Cu-bare, Ag/Cu, Ce-0.15 e Ce-0.10.

Le voltammetrie in HMF eseguite dopo reazione (Figura 3.22) non mostrano cambiamenti per il catalizzatore di Cu-bare, per il quale l'onset della riduzione dell'HMF rimane a circa -1,0 V vs SCE, il cui picco è sovrapposto a quello della riduzione dell'H<sub>2</sub>O. Per l'elettrocatalizzatore Ag/Cu si nota invece uno spostamento del potenziale di onset a potenziali più anodici, da -1,0 V a -0,9 V vs SCE, con il picco che si sposta da -1,20 V a -1,13 V vs SCE. Per i catalizzatori Ce/Cu, l'onset rimane invariato a -0,9 V vs SCE, con il picco di riduzione dell'HMF che diventa meglio individuabile, specialmente per il catalizzatore Ce-0.15, a -1,16 V vs SCE, presentando quindi un aumento di sovrapotenziale di 30 mV rispetto ad Ag/Cu.

Gli spostamenti nel potenziale di onset possono essere attribuiti sia ad un diverso posizionamento del catalizzatore nella cella o ad effettive modifiche della superficie dell'elettrocatalizzatore.



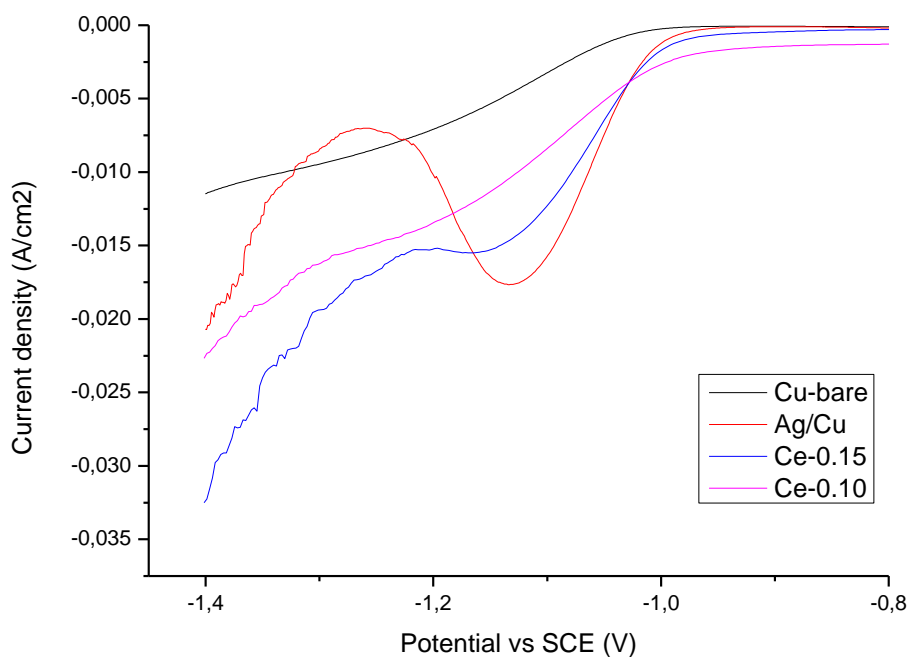


Figura 3.22. Voltammogrammi a scansione lineare (LSV) in HMF 0,05 M con catalizzatori Cu-bare, Ag/Cu, Ce-0.15 e Ce-0.10.

### 3.5 Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori post-reazione

I catalizzatori vengono caratterizzati anche dopo reazione per valutare eventuali modifiche strutturali e morfologiche avvenute durante le cronoamperometrie.

Dalle immagini SEM (Figura 3.23a) della schiuma di Cu-bare si osserva che la struttura bulk del catalizzatore rimanga invariata a quella della schiuma prima della reazione. Le particelle poliedriche notate in precedenza non sono più presenti, suggerendo che gli ossidi superficiali, formati per esposizione all'aria, vengano ridotti durante le prove elettrochimiche.

La morfologia del ricoprimento sui catalizzatori Ag/Cu (Figura 3.23b) non mostra cambiamenti significativi, si ha ancora presenza di dendriti sui bordi dei pori e accumuli di nanoparticelle nelle zone lontane dai bordi (Figura 3.24) si può osservare tuttavia il distacco della fase attiva in alcune zone della superficie.

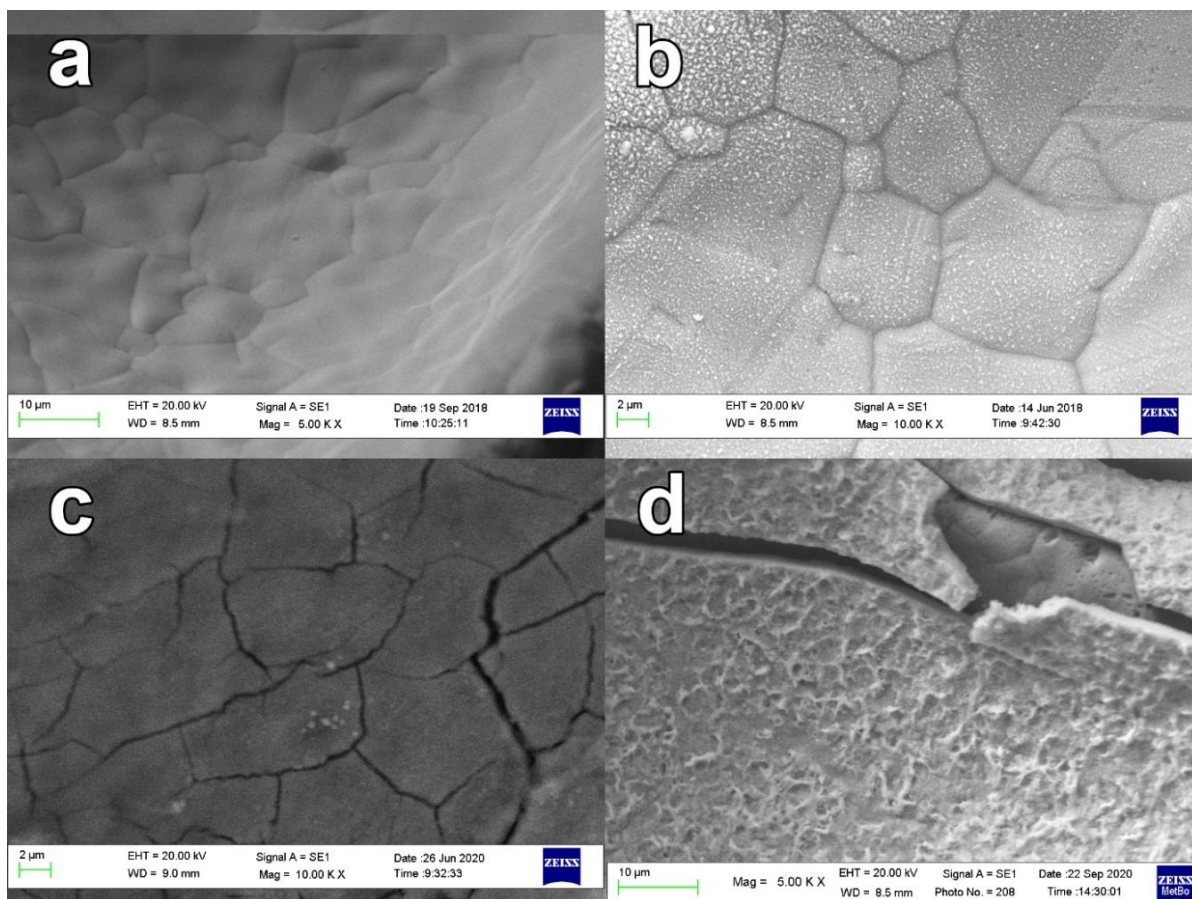


Figura 3.23. Immagini SEM dei catalizzatori a) Cu-bare, b) Ag/Cu, c) Ce-0.15, d) Ce-0.10, ottenute post-reazione.

Osservando il catalizzatore Ce-0.15 (Figura 3.23c), la morfologia del ricoprimento superficiale rimane pressoché invariata dopo la reazione. Si possono notare però delle zone dove avviene distacco del ricoprimento, seppur minimale (Figura 3.25).

Le immagini SEM del catalizzatore Ce-0.10 (Figura 3.23d), mostrano che la morfologia del ricoprimento superficiale di ceria rimane simile dopo la reazione. Come per il catalizzatore Ce-0.15, si notano zone in cui avviene del distacco del ricoprimento. In queste aree gli spettri EDS confermano la sola presenza di Cu e O, con tracce o completa assenza di Ce.

Nella figura 3.26 si possono osservare i diffrattogrammi dei catalizzatori usati. Dal diffrattogramma del catalizzatore Cu-bare si possono individuare solo i riflessi dovuti al  $\text{Cu}^0$ , trovati anche sulla schiuma fresca, ma senza la presenza dei riflessi dovuti agli ossidi di rame, confermando l'ipotesi della riduzione della superficie della schiuma durante le prove elettrochimiche. Congruentemente, si ha lo stesso effetto sul diffrattogramma del catalizzatore Ag/Cu, dove compaiono i riflessi di  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Ag}^0$  ma

non quelli di  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a differenza di quanto osservato sul catalizzatore prima della reazione. Entrambi i diffrattogrammi dei catalizzatori Ce/Cu mostrano risultati simili, i riflessi di  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Ce}_2\text{O}$  rimangono e non si ha presenza di riflessi dovuti a ossidi di rame. È da notare però che i riflessi della ceria, pur rimanendo individuabili, diventano relativamente meno intensi rispetto ai picchi del  $\text{Cu}^0$  dopo reazione.

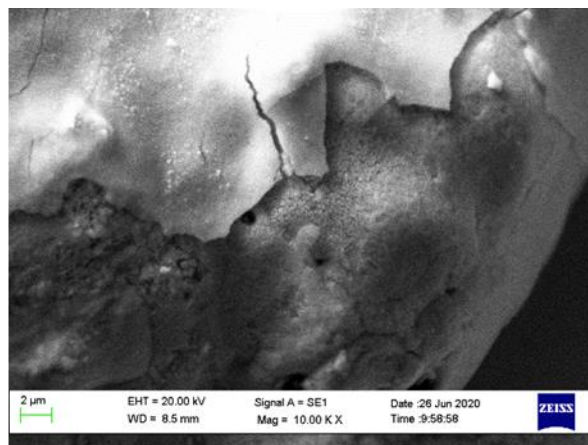
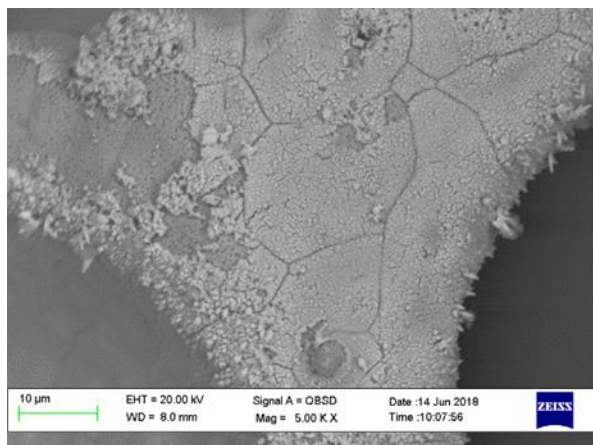


Figura 3.24. Immagine SEM di Ag/Cu. Si possono notare le strutture dendritiche, la zona nanoparticellare e le zone con distacco della copertura.

Figura 3.25. Immagine SEM del catalizzatore Ce-0.15. Si nota il parziale distacco della copertura di ceria.

Gli spettri Raman effettuati sui catalizzatori usati (Figura 3.27) non mostrano cambiamenti sul catalizzatore Ag/Cu, continuando a mostrare i segnali della fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  e andando in contrasto con quanto rilevato dagli XRD. Ciò è probabilmente dovuto ad un fattore quantitativo, ovvero l'ossido di rame è ancora presente in piccole quantità sulla superficie del catalizzatore, o in zone più o meno circoscritte, sufficienti ad essere rilevate dal Raman, ma non abbastanza per essere rilevate dalla diffrazione.

Sui catalizzatori Ce/Cu il picco a  $460\text{ cm}^{-1}$  è ben definito in entrambi i catalizzatori. La zona difettiva della ceria a  $550\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  è ancora presente, ma relativamente meno intensa sul catalizzatore Ce-0.10. In entrambi i catalizzatori non si ha più la presenza del picco dei nitrati a  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Si nota inoltre un forte fenomeno di fluorescenza sul catalizzatore Ce-0.15, che porta ad un aumento dell'intensità del segnale con l'aumentare dello shift.

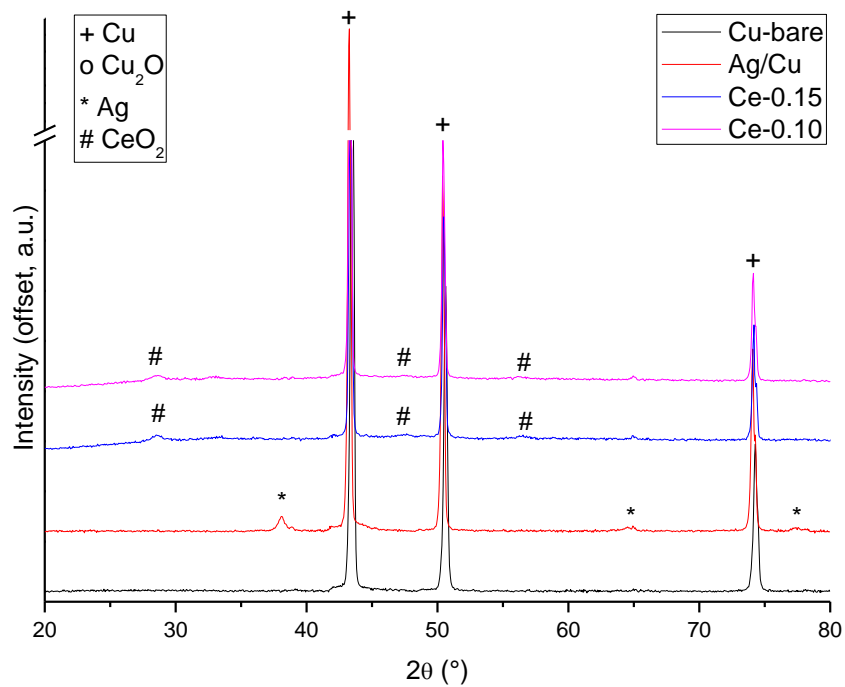


Figura 3.26. Diffratogrammi degli elettrocatalizzatori Cu-bare, Ag/Cu, Ce-0.15 e Ce-0.10 post-reazione.<sup>23</sup>

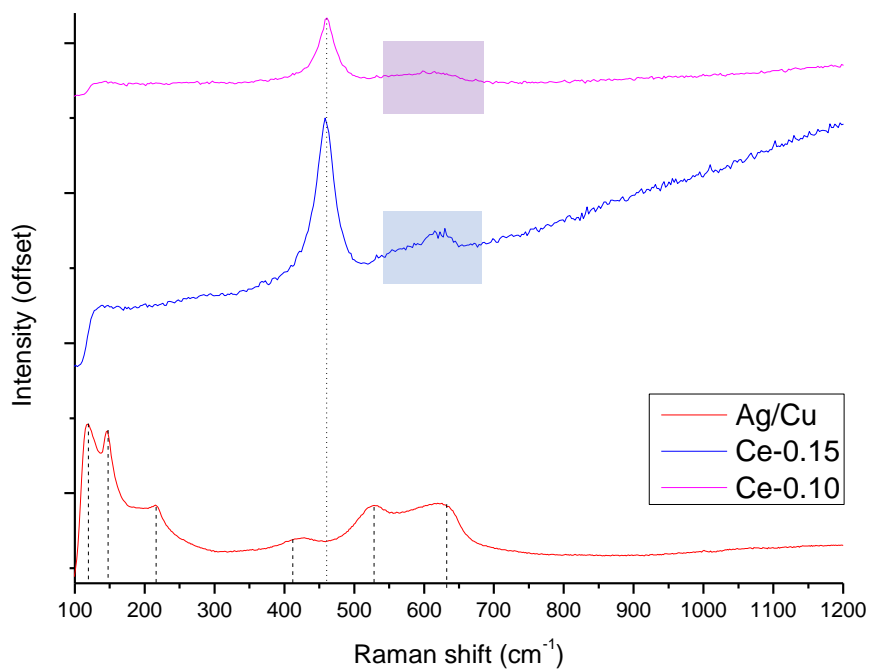


Figura 3.27. Spettri Raman degli elettrocatalizzatori Ag/Cu, Ce-0.15 e Ce-0.10 post-reazione. Sugli spettri di Ce-0.15 e Ce-0.10 è evidenziata la banda a 550-620  $\text{cm}^{-1}$  associata ai difetti strutturali della ceria.

## 4. Conclusioni

Nel lavoro di tesi presentato si sono preparati elettrocatalizzatori a base di  $\text{CeO}_2$  depositato su schiume di Cu per la riduzione elettrochimica selettiva del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 5-bis(idrossimetil)furano (BHMF) che è stata svolta a diverse concentrazioni di HMF.

È stata valutata l'attività dei catalizzatori Ce/Cu a concentrazione di HMF 0,05 M mettendola a confronto con catalizzatori Ag/Cu e Cu-bare. Sebbene in queste condizioni gli elettrocatalizzatori Ag/Cu si siano dimostrati i migliori in termini di conversione, selettività, efficienza faradica e produttività, entrambi i catalizzatori Ce-0.15 e Ce-0.10 sono in grado di aumentare la selettività e la produttività rispetto ai catalizzatori Cu-bare, pur mantenendo conversioni più basse, dimostrando l'effettiva capacità della ceria depositata di catalizzare selettivamente la riduzione elettrochimica dell'HMF a BHMF. Il catalizzatore Ce-0.10 si dimostra anche particolarmente veloce nella reazione e raggiunge lo stesso valore di produttività ( $0,23 \text{ mmol/h}\cdot\text{cm}^2$ ) del catalizzatore Ag/Cu, nonostante i valori di conversione e selettività minori.

Investigando l'effetto della concentrazione di HMF sull'attività del catalizzatore Ce/Cu si è osservato come a 0,10 M si abbia un sostanziale aumento della conversione e della produttività, ma, in linea con altri studi, la selettività e l'efficienza faradica decrescono all'aumentare della concentrazione. Infatti, a concentrazione 0,50 M, si ottengono risultati del tutto insoddisfacenti e, considerando che non si riesce ad accumulare tutta la carica teorica necessaria per la conversione completa dell'HMF e che si ha alta formazione di idrofuroina, non è possibile operare efficientemente a questa concentrazione.

A concentrazione di HMF 0,10 M, i catalizzatori Ce/Cu forniscono buone prestazioni, con conversioni più elevate rispetto a quanto ottenuto a 0,05 M e selettività comparabili con quelle di Ag/Cu. Grazie alla maggiore velocità di reazione superano in produttività i catalizzatori Ag/Cu, registrando un valore massimo di  $0,31 \text{ mmol/h}\cdot\text{cm}^2$  per il catalizzatore Ce-0.15.

Le condizioni di elettrodeposizione della ceria hanno un effetto sia sulla morfologia del ricoprimento che sull'attività. I catalizzatori Ce-0.15 in HMF 0,10 M restituiscono

infatti risultati migliori in tutti i parametri rispetto ai Ce-0.10. In conclusione, entrambi i catalizzatori Ce/Cu realizzati si dimostrano promettenti nella riduzione di HMF a BHMF in soluzioni di HMF a concentrazione 0,10 M con risultati addirittura migliori di quelli ottenibili con Ag/Cu. In futuro si potranno ottimizzare le condizioni di elettrodeposizione e si potrà indagare più nel dettaglio l'effetto che la morfologia del ricoprimento ha sull'attività catalitica, specialmente a concentrazioni più elevate.

## Bibliografia

1. J. S. Luterbacher, D. M. Alonso, J. A. Dumesic. *Green Chem.*, 2014, 16, 4816.
2. N. S. Lewis, D. G. Nocera. *PNAS*, 2006, 103, 15729-15735.
3. G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma. *Chem. Rev.*, 2006, 106, 4044-4088.
4. C.-H. Zhou, X. Xia, C.-X. Lin, D.-S. Tong, J. Beltramini. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 5588-5617.
5. A. H Zacher, M. V. Olarte, D. M. Santosa, D. C. Elliott, S. B Jones. *Green Chem.*, 2014, 16, 491-515.
6. N. Meine, R. Rinaldi, F. Schüth. *ChemSusChem*, 2012, 5, 1449,1454.
7. J. F. Harris, A. J. Baker, A. H. Conner, T. W. Jeffries, J. L. Minor, R. C. Pettersen, R. W. Scott, E. L. Springer, T. H. Wegner, J. I. Zerbe. *Gen. Tech. Rep.*, 1985, FPL-45.
8. J. S. Kim, Y. Y. Lee, R. W. Torget. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2001, 91, 331–340.
9. A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Froeling, M. J. Antal Jr., J. W. Tester. *Energy Environ. Sci.*, 2008, 1, 32-65.
10. J. S. Luterbacher, J. M. Rand, D. M. Alonso, J. Han, J. T. Youngquist, C. T. Maravelias, B. F. Pfleger, J. A. Dumesic. *Science*, 2014, vol. 343, 277-280.
11. M. A. Mellmer, C. Sener, J. M. R. Gallo, J. S. Luterbacher, D. M. Alonso, J. A. Dumesic. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, 53, 11872-11875.
12. J. B. Binder, R. T. Raines. *PNAS*, 2010, vol. 107, no. 10, 4516-4521.
13. W. De Jong, G. Marcotullio. *Int. J. Chem. React. Eng.* 2010, 8, A69.
14. J. Lewkowski. *Arkivoc*, 2001, (i) 17-54.
15. H. Zhu, Q. Cao, C. Li, X. Mu. *Carbohydr. Res.*, 2011, 346, 2016-2018.
16. S. E. Sim, S. Kwon, S. Koo. *Molecules*, 2012, 17, 12804-12811.
17. K. Kumar, S. Pathak, S. Upadhyayula. *J. Clean. Prod.*, 2020, 256, 120292.
18. H. Amiri, K. Karimi, S. Roodpeyma. *Carbohydr. Res.*, 2010, 345, 2133-2138.
19. M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *Green Chem.*, 2014, 16, 516.
20. L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou, S. Liu. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2017, 74 230-257.
21. L. M. Esteves, M. H. Brijaldo, E. G. Oliveira, J. J. Martinez, H. Rojas, A. Cayutero, F. B. Passos. *Fuel*, 2020, 270, 117524.
22. Y. Nakagawa, K. Tomishige. *Catal. Commun.*, 2010, 12, 154-156.

23. T. Buntara, S. Noel, P. H. Phua, I. Melian-Cabrera, J. G. de Vries, H. J. Heeres. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 7083-7087.
24. F. Liu, M. Audemar, K. De Oliveria Vigier, J.-M. Clacens, F. De Campo, F. Jérôme. *ChemSusChem*, 2014, 7, 2089-2095.
25. Z. Xu, P. Yan, W. Xu, X. Liu, Zh. Xia, B. Chung, S. Jia, Z. C. Zhang. *ACS Catal.*, 2015, 5, 788-792.
26. J. Ohyama, R. Kanao, A. Esaki, A. Satsuma. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 5633.
27. Z. Du, J. Ma, F. Wang, J. Liu, J. Xu. *Green Chem.*, 2011, 13, 554.
28. X. Li, Y. Zhang. *Green Chem.*, 2016, 18, 643.
29. E. Taaming, I. S. Nielsen, K. Egeblad, R. Madsen, C. H. Christensen. *ChemSusChem*, 2008, 1, 75-78.
30. O. Casanova, S. Iborra, A. Corma. *J. Catal.*, 2009, 265, 109-116.
31. T. S. A. Heugebaert, C. V. Stevens, C. O. Kappe. *ChemSusChem*, 2015, 8, 1648-1651.
32. P. Pal, S. Kumar, M. M. Devi, S. Saravanamurugan. *J. of Supercrit. Fluids*, 2020, 160, 104812.
33. D. J. Liu, Y. Zhang, E. Y.-X. Chen. *Green Chem.*, 2012, 14, 2738.
34. K. S. Arias, S. I. Al-Resayes, M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *ChemSusChem*, 2013, 6, 123-131.
35. J. Zhang, T. Wang, X. Tang, L. Peng, J. Wei, L. Lin. *BioResources*, 2018, 13(3), 7137-7154.
36. S. Ghosh, R. N. Basu. *J. Indian Insit. Sci.*, 2016, vol. 96:4.
37. T. Pasini, G. Solinas, V. Zanotti, S. Albonetti, F. Cavani, A. Vaccari, A. Mazzanti, S. Ranieri, R. Mazzoni. *Dalton Trans.*, 2014, 43, 10224.
38. J. J. Wiesfeld, M. Kim, K. Nakajima, E. J. M. Hensen. *Green Chem.*, 2020, 22, 1229-1238.
39. J. J. Roylance, T. W. Kim, K.-S. Choi. *ACS Catal.*, 2016, 6, 1840-1847.
40. E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder. *Chem. Rev.*, 2014, 114, 11060-11082.
41. T. Wang, J. Wei, H. Liu, Y. Feng, X. Tang, X. Zeng, Y. Sun, T. Lei, L. Lin. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2020, 81, 93-98.
42. Z.-H. Xia, M.-H. Zong, N. Li. *Enzyme Microb. Technol.*, 2020, 134, 109491.
43. Y. Kwon, K. J. P. Schouten, J. C. van der Waal, E. de Jong, M. T. M. Koper. *ACS Catal.*, 2016, 6, 6704-6717.



44. L. Zhang, F. Zhang, F. C. Micheal Jr., A. C. Co. *ChemElectroChem*, 2019, 6, 4739-4749.
45. T. Buntara, I. Melian-Cabrera, Q. Tan, J. L. G. Fierro, M. Neurock, J. G. de Vries, H. J. Heeres. *Catal. Today*, 2013, 210, 106-116.
46. S. Yao, X. Wang, Y. Jiang, F. Wu, X. Chen, X. Mu. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, 2, 173-180.
47. M. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami. *Green Chem.*, 2014, 16(11), 4734-4739.
48. A. Gelmini, S. Albonetti, F. Cavani, C. Cesari, A. Lolli, V. Zanotti, R. Mazzoni. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2016, 180, 38-43.
49. B. Łosiewicz, M. Popczyk. *Solid State Phenom.*, 2015, vol. 228, 179-186.
50. R. Seeber, C. Zanardi, G. Inzelt. *ChemTexts*, 2015, 1:18.
51. S. Tanimoto, A. Ichimura. *J. Chem. Educ.*, 2013, 90, 778-781.
52. C. F. Zinola. *Electrocatalysis: Computational, Experimental, and Industrial Aspects*, Taylor & Francis Group, 2010, cap. 2.
53. X. H. Chadderdon, D. J. Chadderdon, J. E. Matthiesen, Y. Qiu, J. M. Carraher, J.-P. Tessonier, W. Li. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 14120-14128.
54. Y. Kwon, Y. Y. Birdja, S. Raoufmoghaddam, M. T. M. Koper. *ChemSusChem*, 2015, 8, 1745-1751.
55. P. Nilges, U. Schröder. *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 2925.
56. W. Zhu, R. Zhang, F. Qu, A. M. Asiri, X. Sun. *ChemCatChem*, 2017, 9, 1721-1743.
57. Y. Kwon, E. de Jong, S. Raoufmoghaddam, M. T. M. Koper. *ChemSusChem*, 2013, 6, 1659-1667.
58. G. Sanghez de Luna, P. H. Ho, A. Lolli, F. Ospitali, S. Albonetti, G. Fornasari, P. Benito. *ChemElectroChem*, 2020, 7, 1238-1247.
59. A. S. Bandarenka, E. Ventosa, A. Maljusch, J. Masa, W. Schuhmann. *Analyst*, 2014, 139, 1274.
60. Q. F. Wei, D. Y. Hou, H. B. Wang, W. D. Gao. *J. Applied Polym Sci*, 2006, Vol. 99, 2384-2388.
61. Z. Yuan, N. H. Dryden, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt. *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1696-1702.

62. Y. Park, C. Y. An, P. K. Kannan, N. Seo, K. Zhuo, T. K. Yoo, Ch. Chung. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, 389, 865-873.
63. F. Urbain, P. Tang, N. M. Carretero, T. Andreu, J. Arbiol, J. R. Morante. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018.
64. B. Ouyang, W. Tan, B. Liu. *Catalysis Communications*, 2017, 95, 36-39.
65. E. J. Choi, Y. H. Lee, D.-W. Lee, D.-J. Moon, K.-Y. Lee. *Molecular Catalysis*, 2017, 434, 146-153.
66. P. Sripada, J. Kimpton, A. Barlow, T. Williams, Sh. Kandasamy, S. Bhattacharya. *J. Catal.*, 2020, 381, 415-426.
67. P. H. Ho, M. Ambrosetti, G. Groppi, E. Tronconi, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito. *Catal. Today*, 2019, 334, 37-47.
68. P. H. Ho, M. Ambrosetti, G. Groppi, E. Tronconi, J. Jaroszewicz, F. Ospitali, E. Rodriguez-Castellon, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito. *Catal. Sci. Technol.*, 2018, 8, 4678.
69. B. Bouchad, J. Balmai, G. Bonnet, F. Pedraza. *Electrochimica Acta*, 2013, 88, 798-806.
70. A. J. Aldykiewicz Jr., A. J. Davenport, H. S. Isaacs. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 43, no. 1, 147-153.
71. H. Hassannejad, C. Mele, T. Shahrabi, B. Bozzini. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, 16, 3429-3441.
72. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, Ch. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Micheal. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 2003. Springer, New York.
73. G. Cappuccio, M. L. Terranova. *Thin Film Characterisation by Advanced X-Ray Diffraction Techniques*. 1996. SIS Pubblicazioni.
74. University of Cambridge. DoITPomS - TLP Library - Raman Spectroscopy. [Online] <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/index.php>.
75. B. L. Reuhs. *High-Performance Liquid Chromatography, Food Analysis - Fifth Edition*. 2017. Cap. 13. Springer, West Lafayette.
76. Y. Hamlaoui, C. Rémazeilles, M. Bordes, L. Tifouti, F. Pedraza. *Corrosion Science*, 2010, 52, 1020-1025.
77. Y. Deng, A. D. Handoko, Y. Du, S. Xi, B. S. Yeo. *ACS Catal.*, 2016, 6, 2473-2481.

78. I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban. *Solid State Ionics*, 2002, 149, 99-105.

79. S. Loidant. *Catal. Today*, 2020.