

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

# Sintesi per microemulsione di materiali fotocatalitici basati su nanoparticelle di ossido di titanio

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Pio Gramazio

**RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Francesco Basile

---

**Anno Accademico 2019-2020**

---



## Abstract

Uno dei problemi fondamentali della società moderna riguarda la produzione di energia. Numerose sono le tecnologie che vengono studiate per permettere uno sviluppo sostenibile. Tra queste il fotoreforming (PR) del glicerolo si presenta come una valida alternativa, sia per l'utilizzo di un materiale di scarto sia per la produzione di H<sub>2</sub>, una molecola considerata come un buon vettore energetico. Il catalizzatore studiato per questa reazione è principalmente l'ossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) per la sua disponibilità. Tuttavia, l'attività di questi catalizzatori necessita ancora un miglioramento e per questo motivo viene studiato in maniera estesa da numerosi gruppi di ricerca. Le modifiche principali riguardano l'inserimento nella struttura della TiO<sub>2</sub> di altri elementi, principalmente N, e la deposizione di particelle di metalli nobili come co-catalizzatori, al fine di migliorare l'attività di questi ossidi.

In questo elaborato vengono studiate una serie di sintesi per via microemulsione (ME). Il sistema della ME permette molta flessibilità nella scelta delle condizioni.

Infatti, l'introduzione di una base (NaOH o NH<sub>4</sub>OH) è stata utilizzata per produrre delle modifiche nella morfologia dei catalizzatori.

Alcuni parametri operativi delle sintesi, quali: tempo di agitazione del precursore, agente neutralizzante e trattamenti a riflusso sono stati studiati nella produzione dei catalizzatori. Ottimizzando le sintesi in ME è stato possibile ottenere polveri di TiO<sub>2</sub> con densità inferiore al campione di riferimento prodotto per ME, con valori inferiori a 1 g/mL. Le dimensioni delle particelle sono state osservate e risultano anch'esse inferiori, solitamente sotto 10 nm. L'area superficiale delle polveri è di solito superiore a 100 m<sup>2</sup>/g.

Ulteriori modifiche introdotte riguardano la presenza di N nella struttura della TiO<sub>2</sub>, che ha permesso un miglioramento nell'assorbimento di luce nello spettro visibile. Inoltre, sfruttando la versatilità delle ME è stato possibile mettere a punto delle sintesi che permettono la precipitazione di specie di Ag sotto forma di nanoparticelle, della dimensione di 1 nm.

I catalizzatori sono poi stati testati in fotocatalisi eterogenea, usando condizioni pressione atmosferica, temperatura di 30°C e utilizzando come solvente acqua. L'attività catalitica dei campioni è risultata promettente e si pensa che ulteriori studi di ottimizzazione dei parametri delle sintesi possano portare a successivi miglioramenti. I catalizzatori prodotti per neutralizzazione hanno mostrato una maggiore reattività e tra questi, quello trattato con NaOH, per effetto sinergico della densità e delle dimensioni dei cristalliti, ha esibito un'attività superiore agli altri.

## Abstract

One of modern society's fundamental problem concern energy production. Copious technologies are studied in order to achieve a sustainable development. Among those, Glycerol Photoreforming (PR) is a viable option, both for treating wate material and for Hydrogen production, a molecule which is considered a good energy vector. The most popular and studied catalyst for this reaction is Titanium Dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) due to low price and availability. However, catalyst activity is not completely satisfying and thus is actively studied by numerous research group. Catalyst manly modification consist of element, like N, insertion in  $\text{TiO}_2$  structure, or noble metal deposition as co-catalyst.

The object of this work is several synthesis characterizations, via microemulsion (ME). The ME system is quaternary (water/ TX-100/hexanol/cyclohexane) and allow a lot of condition adaptability. Synthetized catalysts are then characterized by SEM, XRD, BET, ATR and Uv-Vis Spectroscopy. The introduction of a base (NaOH or  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) has brought desired catalyst morphology results.

Some operative parameters of the synthesis, such as precursor ageing time, neutralizing agent and reflux treatments were investigated for catalysts' production. Optimizing ME synthesis allowed obtaining powder with lower density than the referment ME sample, with values lower than 1 g/mL. Particles dimensions were observed also smaller, usually below 10 nm. Surface area has been seen greater than 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Further introduced modification comprehend N presence in  $\text{TiO}_2$  lattice, which resulted in a greater visible light harvesting. Furthermore, taking advantage of ME adaptability, it has been developed a synthesis for Ag species deposition, with 1 nm dimension.

Catalyst have been tested in photocatalytic reaction in mild condition such as atmospheric pressure, 30° C and adopting water as solvent. Catalysts activity has been seen promising and further optimization studies will deliver additional improvement. Catalysts produced by neutralization showed higher activity and through these, those treated with NaOH, due to synergical effect linked to density and particle dimensions, exhibited much higher activity.

# INDICE

Abstract .....	b
Abstract .....	c
INDICE.....	d
1 Introduzione .....	1
1.1 Microemulsioni.....	1
1.2 Caratteristiche .....	2
1.3 Componenti di una microemulsione .....	3
1.4 Caratteristiche delle microemulsioni W/O.....	6
1.5 Parametri.....	7
1.6 Vantaggi.....	8
1.7 Applicazioni .....	9
1.8 Sintesi di nanoparticelle inorganiche .....	11
1.9 Sintesi di ossidi .....	17
1.10 Sintesi di nanoparticelle (NPs) metalliche.....	17
1.11 Sintesi di Titania con dimensioni nanometriche .....	18
1.12 Sintesi Titania via microemulsione.....	21
1.13 Meccanismo di precipitazione.....	23
1.14 Metalli/TiO <sub>2</sub> per microemulsione .....	24
1.15 Cenni sul meccanismo di reazione .....	30
2 Obiettivo del lavoro.....	32
3 Parte sperimentale .....	32
3.1 sintesi di TiO <sub>2</sub> per microemulsione.....	32
3.2 Sintesi TiO <sub>2</sub> per microemulsione con neutralizzazione .....	33
3.3 Sintesi di Ag/TiO <sub>2</sub> con ME stabile.....	34
3.4 Sintesi di Ag/TiO <sub>2</sub> con aggiunte dirette. ....	34
3.5 Test fotocatalitici.....	35
3.6 Tecniche di caratterizzazione.....	37
3.6.1 Dinami Light Scattering (DLS) .....	37
3.6.2 X-Ray Diffraction (XRD).....	37
3.6.3 analisi porosimetrica e di area superficiale (S <sub>BET</sub> ).....	37
3.6.4 Transmission Electron Microscope (TEM).....	38
3.6.5 Scanning Electron Microscope (SEM).....	38
3.6.6 Diffuse reflectance spectroscopy (DRS). ....	38

3.6.7 Gas Cromatografia (GC).....	38
3.6.8 Analisi Termogravimetrica (TGA) .....	38
3.6.9 Desorbimento in Temperatura Programmata (TPD).....	38
5 Risultati e discussione .....	39
5.1 Neutralizzazione con NaOH.....	40
5.1.2 Analisi XRD.....	43
5.1.3 Resa .....	47
5.2 Neutralizzazione con NH <sub>4</sub> OH.....	47
5.3 Sintesi di Ag/TiO <sub>2</sub> con ME stabile.....	59
5.4 Sintesi di Ag/TiO <sub>2</sub> con aggiunte dirette. ....	63
5.5 Risultati dei test catalitici .....	72
6 Conclusioni .....	79
Bibliografia.....	i

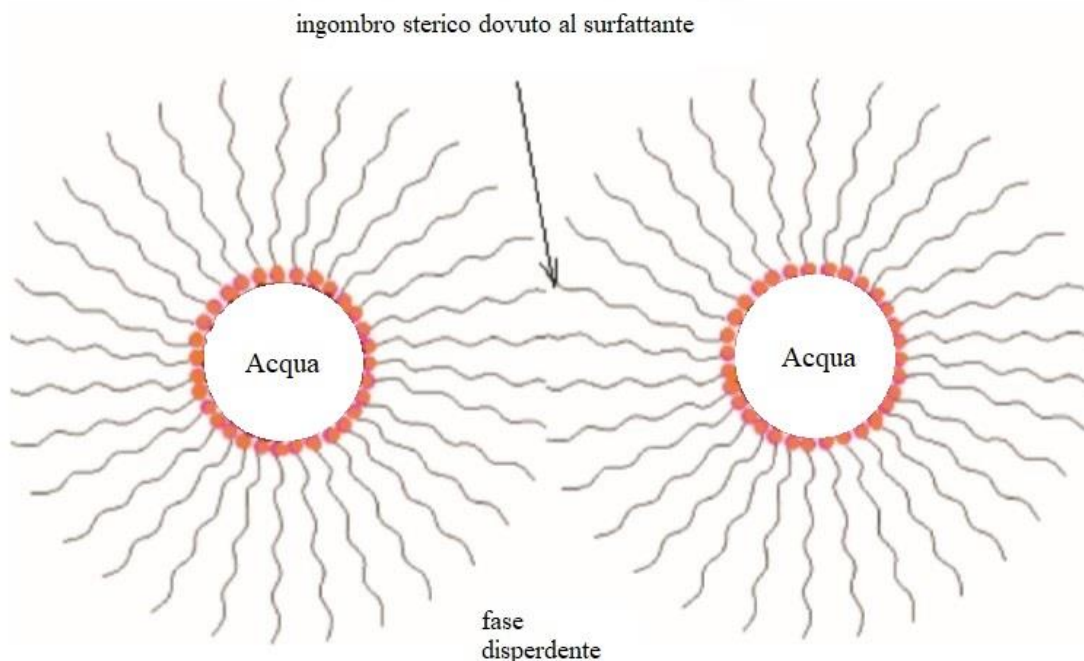
# 1 Introduzione

## 1.1 Microemulsioni

La parola microemulsione viene introdotta da Schulman et al. nel 1959. In precedenza, gli autori produssero delle dispersioni di acqua in fasi organiche a cui non venne assegnato un nome specifico. Queste soluzioni vennero, in seguito, caratterizzate grazie all'utilizzo della microscopia elettronica che ne rivelò la natura, classificandole come microemulsioni.

Dalle analisi risultò che queste dispersioni consistevano in goccioline sferiche di acqua o di fase organica disperse nella fase continua opposta (organica o acquosa rispettivamente)<sup>1</sup>. In Figura 1 si può vedere schematicamente come appaiono le microemulsioni a livello microscopico.

Quando fasi organiche e fasi acquose non sono miscibili o leggermente miscibili, si separano in due fasi distinte se vengono mischiate, ognuna satura con tracce dell'altra. La possibilità di combinare le due fasi è legata alla possibilità di stabilizzare il sistema, in modo che si instaurino interazioni tra molecole di tipo diverso, piuttosto che tra molecole dello stesso tipo.



**Figura 1** rappresentazione schematica delle microemulsioni<sup>2</sup>. Le fasi immiscibili sono confinate da uno strato di surfattante. La fase dispersa in questo caso è acqua e la fase continua è organica.

L'utilizzo di molecole attive, chiamate surfattanti, permette di risolvere il problema dell'immiscibilità. Queste molecole, infatti, presentano funzionalità idrofile e idrofobiche<sup>3</sup>. Nel

caso in cui siano sufficientemente presenti nel sistema, tendono a disporsi all'interfaccia tra acqua e fase organica non-polare<sup>4</sup>. Questi mono-strati auto-assemblati possono assumere forme diverse a seconda del tipo di surfattante utilizzato<sup>5</sup>; una delle possibili è la microemulsione (Figura 1). Solitamente vengono inseriti anche dei co-surfattanti per favorire la formazione delle micelle, delle nano-gocce di una delle due fasi che viene dispersa nell'altra<sup>5</sup>.

Infatti, la stabilità termodinamica delle microemulsioni è vincolata alla presenza di surfattanti e co-surfattanti perché così il sistema mostra entalpia di superficie libera negativa ( $\Delta G$ , **equazione 1**)<sup>6</sup>.

$$\Delta G = \Delta G_{ST} + \Delta G_{MI} - T\Delta S_{MI}$$

**Equazione 1**  $\Delta G$  entalpia di superficie libera;  $\Delta G_{ST}$  entalpia libera di tensione superficiale;  $\Delta G_{MI}$  entalpia libera di interazione tra micelle;  $\Delta S_{MI}$  entropia delle micelle.

Mentre l'entalpia di tensione superficiale ( $\Delta G_{ST}$ ) si riduce molto in presenza di alte concentrazioni di surfattante, l'entalpia superficiale ( $\Delta G$ ) rimane positiva sino ad aggiunta di co-surfattanti<sup>6</sup>.

La scelta di surfattanti e co-surfattanti diventa, quindi, uno dei fattori fondamentali nella formazione di una microemulsione. A tal fine risulta interessante l'utilizzo del metodo proposto da Griffin, ovvero HLB (Hydrophile – Lipophile Balance)<sup>7</sup>. Il fattore HLB esprime il rapporto tra i gruppi idrofili e idrofobici di un determinato surfattante, e può quindi agire da indicatore per la ripartizione del surfattante tra le due fasi<sup>7</sup>.

## 1.2 Caratteristiche

La microemulsione è una dispersione di acqua, fase organica, surfattante e co-surfattante in quantità tali da ottenere delle micro-sfere di liquido disperse in un'altra fase. Questo produce un sistema colloidale che può presentare bassa viscosità, trasparenza, isotropia ottica e stabilità<sup>4</sup>. Queste proprietà sono dovute all'alto grado di dispersione e alle dimensioni molto ridotte delle micelle in esse presenti. A livello macroscopico le microemulsioni appaiono come una soluzione omogenea, mostrando isotropia ottica. Tuttavia, a livello microscopico presentano una natura eterogenea<sup>8</sup>. Le microemulsioni solitamente presentano bassa viscosità, caratteristiche di fluido Newtoniano<sup>4</sup> e stabilità termodinamica. Si evidenzia che il diametro delle micelle della componente dispersa varia approssimativamente da 1 a 100 nm<sup>9</sup> mentre la

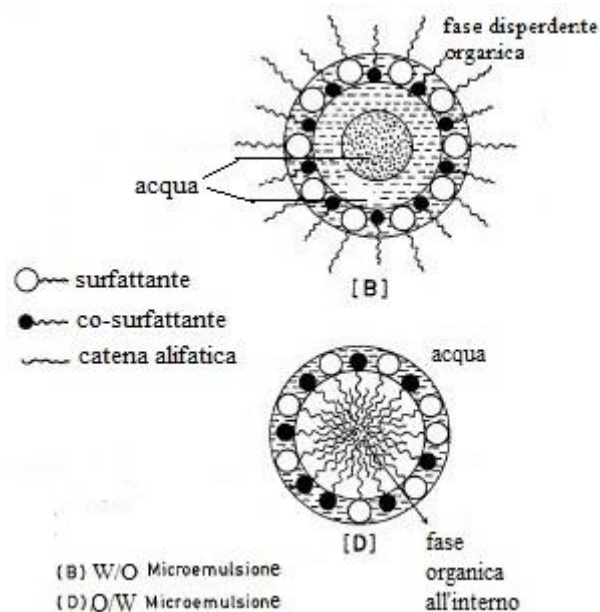


polidispersità delle dimensioni delle micelle diminuisce con il diminuire delle dimensioni delle micelle stesse.

Infine, si riporta che le microemulsioni sono sistemi dinamici a causa dei moti Browniani delle micelle, che collidono frequentemente<sup>10</sup>. Quando le collisioni sono sufficientemente forti è possibile ottenere una rottura dello strato superficiale che permette la formazione di uno stato transiente in cui si ottiene lo scambio del materiale inter-micellare. Questa dinamicità facilita il loro uso come mezzo di reazione confinato<sup>10</sup>. Infatti, i reagenti disciolti nella fase dispersa possono entrare in contatto grazie alle collisioni e reagire per formare precipitati di dimensioni nanometriche che rimangono confinati all'interno delle micelle della microemulsione<sup>10</sup>.

### 1.3 Componenti di una microemulsione

Tipicamente le microemulsioni sono costituite da un sistema a 3 o 4 componenti, una fase continua, una fase dispersa, di cui una lipofila e l'altra lipofoba, un surfattante ed eventualmente un co-surfattante. Se la fase dispersa è acqua prendono il nome di "water in oil (W/O) microemulsion" e viceversa se la fase continua è acqua sono soprannominate "oil in water (O/W) microemulsion" (Figura 2). Solitamente le micelle W/O vengono chiamate micelle inverse.



**Figura 2** rappresentazione grafica esemplificativa delle possibili combinazioni di dispersione delle fasi<sup>11</sup>. Si osserva nelle micelle inverse (immagine B) la presenza della struttura multistrato dell'acqua.

Solitamente è più complicato formulare microemulsioni O/W. Solo di recente sono state utilizzate microemulsioni O/W per la sintesi di nanoparticelle inorganiche<sup>10</sup>. La letteratura a proposito non è abbondante e l'argomento non è stato ancora revisionato<sup>10</sup>.

L'utilizzo di acqua come agente disperdente sarebbe una scelta migliore a livello di sostenibilità ambientale, rispetto all'utilizzo di solventi organici; tuttavia i precursori dei materiali da sintetizzare solubili in acqua sono più comuni di precursori solubili in fasi organiche<sup>10</sup>, favorendo così l'utilizzo delle microemulsioni W/O per le sintesi di nanoparticelle inorganiche, dato che microemulsioni vengono principalmente studiate per la sintesi di materiali con proprietà particolari e dimensioni nanometriche.

È interessante osservare che studi spettroscopici FTIR hanno mostrato che l'acqua all'interno delle micelle assume una struttura multistrato: interfacciale, intermedia e acqua nel nucleo<sup>12</sup>. Lo strato interfacciale è composto da molecole direttamente legate alle teste polari del surfattante; lo strato intermedio è composto da molecole vicine che possono scambiarsi con quelle dello strato interfacciale; infine lo strato interno nel nucleo presenta proprietà di acqua in bulk<sup>12</sup>.

Per quanto riguarda la quantità dei differenti componenti, si noti che questa modifica le proprietà finali e solitamente è espressa in peso, percentuale o in rapporti tra le fasi<sup>13</sup>.

Solitamente, durante la progettazione di un sistema in microemulsione, si osservano la lunghezza della catena alifatica della parte lipofila del surfattante e quella della catena dell'agente disperdente. Si tratta di un metodo per semplificare e orientare più facilmente la scelta dei componenti. Di solito, nel caso in cui queste catene siano di lunghezza simile è possibile ottenere micelle di dimensioni inferiori, data la buona solubilità<sup>14</sup>.

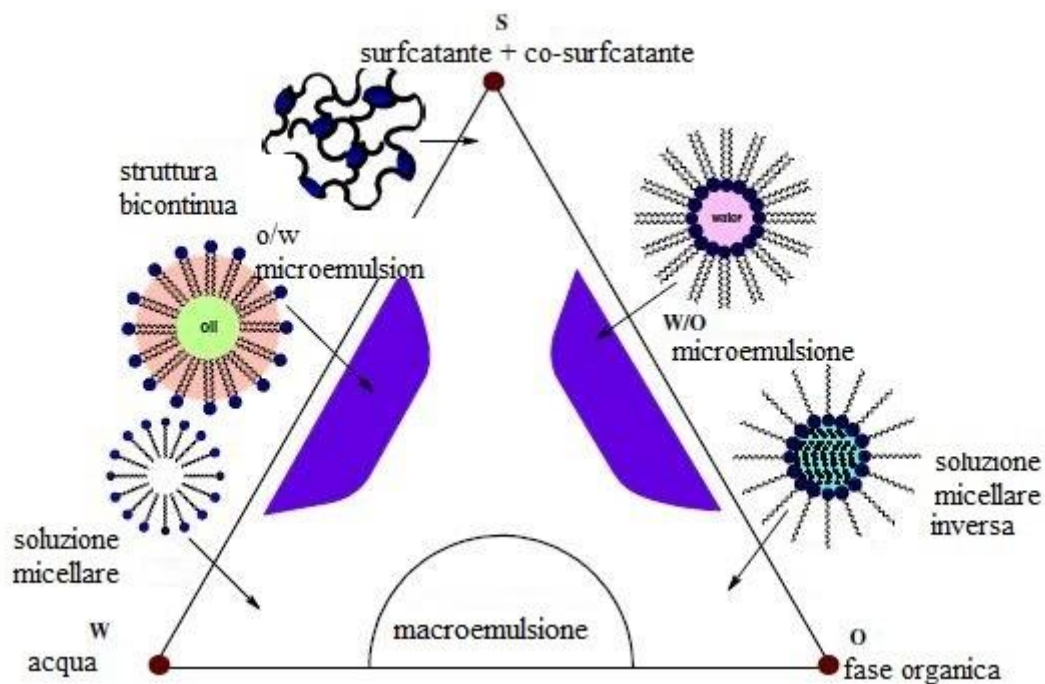
Per studiare gli effetti delle concentrazioni delle varie specie si utilizzano diagrammi ternari i cui lati rappresentano miscela di due componenti (Figura 3); nel caso sia presente, il co-surfattante può essere rappresentato, rispetto ad un rapporto fisso con il surfattante, come un singolo "pseudo-componente".

Le quantità relative dei componenti possono influenzare il comportamento delle microemulsioni. Con basse quantità d'acqua la microemulsione consiste in piccole gocce di acqua disperse nella fase organica (W/O), mentre con grandi quantità d'acqua la situazione si inverte e il sistema è caratterizzato da piccole gocce di fase organica dispersa in acqua (O/W). Tra questi due arrangiamenti esiste una situazione in cui il sistema consiste in strati di

surfattante che separa in maniera alternata strati di acqua e fase organica. Tuttavia, il sistema W/O sembra possedere più strutture complesse. Aumentare la quantità d'acqua fa, inizialmente, incrementare le dimensioni delle micelle per poi cambiarne la forma in cilindri elongati; proseguendo con l'aggiunta di acqua si ottiene la struttura a strati dalla quale, con ulteriore incremento della quantità di acqua si passa direttamente alla microemulsione O/W<sup>4</sup> (Figura 2).

A causa della forma della regione di stabilità delle microemulsioni W/O, l'alterazione in micelle cilindriche può portare la microemulsione in una zona termodinamicamente instabile, mantenendo la quantità di surfattante inalterata<sup>4</sup>.

Infine, è noto che il modello di sfere ben definite non è soddisfacente quando si hanno quantità simili di fase organica e acquosa; una descrizione plausibile del sistema è di una struttura simile ad una spugna con connessioni random tra acqua e fase organica<sup>15</sup>.



**Figura 3** ipotetico diagramma di fase ternario che mostra differenti fasi e i sistemi possibili nelle microemulsioni<sup>4</sup>

Una delle principali differenze tra emulsioni semplici e microemulsioni risiede nell'energia da fornire al sistema per consentirne la formazione. Nello specifico, per quanto riguarda le microemulsioni, per permettere la dispersione dei componenti non sono necessarie particolari accorgimenti o strumentazioni. È previsto, infatti, nella maggior parte dei casi, solo di agitare delicatamente i componenti, dopo essere stati aggiunti assieme per ottenere la microemulsione. Questa spontanea associazione avviene nel caso in cui la concentrazione dell'agente

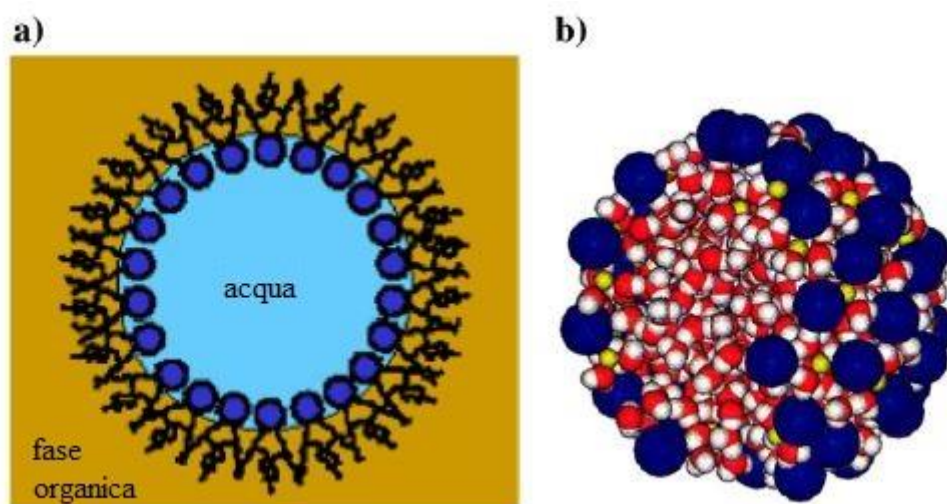
emulsionante sia superiore ad un certo valore, chiamato concentrazione critica delle micelle<sup>16</sup>. Contrariamente le emulsioni, per essere formate, richiedono un grande quantitativo di energia da fornire al sistema.

#### 1.4 Caratteristiche delle microemulsioni W/O

Tradizionalmente, si tende a rappresentare le micelle inverse come nano-gocce uniformi e sferiche ricoperte da un mono-strato di surfattante. Recenti risultati hanno, tuttavia, modellato una struttura aggregata multi-molecolare in cui il surfattante non protegge del tutto il dominio acquoso<sup>17</sup>(Figura 4). Ne emerge che descrivere le microemulsioni, in maniera semplicistica, come “nano-reattori” con la sola capacità di limitare l’accrescimento di precipitati si traduce spesso nell’impossibilità di giustificare le deviazioni dei risultati sperimentali.

Evidenze sperimentali hanno, infatti, dimostrato la possibilità di modificare significativamente meccanismi di reazione in loro presenza e influenzare i prodotti favoriti<sup>18-20</sup>.

Quindi, una valutazione più attenta suggerisce che piuttosto che essere considerate nano-reattori inerti, possono essere viste come entità complesse multi-molecolari, con la potenzialità, in specifiche condizioni, di essere attivamente utilizzate per modificare i meccanismi di reazione e la formazione di specifici materiali<sup>21</sup>.



**Figura 4** a) rappresentazione grafica di una micella inversa b) modello computazionale; le sfere blu rappresentano i gruppi di surfattante, eventualmente accompagnati da contro-ioni di colore giallo (adattato)<sup>17</sup>.

## 1.5 Parametri

È ampiamente accettato che la dimensione delle micelle sia influenzata dal rapporto acqua/surfattante<sup>21</sup>, tuttavia risulta dipendere anche dalle specie interessate nella microemulsione stessa, dalle loro rispettive concentrazioni, pH, temperatura e interazioni ioniche causate da elettroliti introdotti o specie dissociate<sup>22</sup>. Queste variabili influiscono in modo da modificare le condizioni che si instaurano dentro le micelle, andando a costituire quello che si può definire un “microambiente” locale, in grado di mutare le proprietà dei materiali sintetizzati<sup>21,22</sup>. La connessione tra la morfologia degli aggregati di surfattante e delle particelle risultanti è più complessa della semplice relazione tra la media delle dimensioni di questi. Le variabili di livello molecolare capaci di modificare le nanoparticelle risultanti sono legate alle modifiche di condizioni sperimentali macroscopiche. In Tabella 1<sup>23</sup> sono riportate le correlazioni tra variabili macromolecolari e parametri di scala è doveroso ricordare che mentre le reazioni avvengono all'interno delle micelle, molti di questi fattori cambiano e il disaccoppiamento di ogni variabile con la sua modifica macromolecolare è una delle sfide più grandi nell'ambito della scienza dei colloidi<sup>21</sup>. Pertanto, risulta molto difficile predire risultati di prove sperimentali fatte con l'obiettivo di produrre nuove morfologie o strutture; i risultati più interessanti nascono da approcci per prove ed errori<sup>23</sup>.

<b>parametri macroscopici</b>	<b>parametri scala nanometrica</b>
identità delle specie chimiche incluse	dimensione, forma e distribuzione delle micelle
composizione della microemulsione	numero di aggregazione
Rw	interazioni dinamiche, velocità e tipo di associazione e dissociazione delle micelle
pH	distribuzione delle specie cariche attorno le particelle disperse
forza ionica	
concentrazione delle specie disciolte	curvatura del film di surfattante
metodo e velocità di introduzione delle specie	Potenziale di repulsione di Coulomb effettivo
Temperatura e pressione	interazioni di VdW e legami a idrogeno
tempo di invecchiamento	
modo e velocità di agitazione	
nucleazione omogenea o eterogenea	Lunghezza di schermatura

**Tabella 1** correlazione delle condizioni macroscopiche sperimentali e parametri di scala nanometrica nelle sintesi di nanoparticelle assistite da microemulsione inversa (adattato)<sup>23</sup>

### 1.6 Vantaggi

Nell'ambito della catalisi, vengono effettuati grossi sforzi per lo sviluppo di catalizzatori che abbiano efficiente selettività e attività<sup>24</sup>. Solitamente i materiali catalitici sono costituiti da particelle di un metallo nobile disperse su un supporto, un ossido<sup>24</sup>. Dato che i costituenti sono costosi è desiderabile diminuirne la quantità mantenendone l'efficienza. Questo può essere ottenuto diminuendo la dimensione delle particelle mantenendo elevata l'area superficiale specifica. Per questo motivo sono ancora in studio tecniche di preparazione di nanoparticelle per raggiungere questo risultato<sup>24</sup>.

Le microemulsioni sono ideali per la preparazione di nanoparticelle, grazie alle micelle che ne determinano le dimensioni e la distribuzione molto stretta. Il sistema della microemulsione può, infatti, efficacemente controllare la nucleazione e l'accrescimento delle particelle.

Inoltre, le possibilità di sintesi sono molto ampie grazie alla enorme flessibilità e adattabilità delle condizioni supportate<sup>10,25</sup>.

Tra i vantaggi vengono riportati:

- Formazione di nanocristalli,
- Controllo sulla composizione degli ossidi,
- Controllo sulla composizione delle leghe metalliche,
- Possibilità di modifica della dimensione dei cristalliti,
- Controllo della dimensione dei pori,
- Effetti di reattività superficiale.

È interessante osservare, infine, che recenti sviluppi hanno mostrato la possibilità di sviluppare approcci di microemulsioni ad alta temperatura, superando il limite di stabilità di circa 50°C tipico dei sistemi classici di microemulsioni<sup>24</sup>.

Ulteriori vantaggi e sviluppi specifici sono riportati nei paragrafi a seguire a proposito delle sintesi di ossidi e NPs metalliche.

## 1.7 Applicazioni

L'ampia gamma di applicazioni, così come il numero crescente e stabile di lavori di ricerca impegnati nelle microemulsioni ha dato un significativo contributo a molti ambiti scientifici, suggerendo che, in futuro, il potenziale delle microemulsioni sarà ancora maggiore<sup>26</sup>.

Viene riportato un breve elenco di applicazioni e processi per dimostrarne il potenziale applicativo<sup>26</sup>:

- Enhanced Oil Recovery,
- Carburanti,
- Lubrificanti, oli da taglio e inibitori di corrosione,
- Rivestimenti e finitura tessile,
- Detergenza,

- Cosmesi,
- Prodotti chimici per l'agricoltura,
- Prodotti farmaceutici.

Per quanto riguarda la produzione di catalizzatori a livello industriale con l'utilizzo della tecnica delle microemulsioni, attualmente non risultano in letteratura delle produzioni in atto<sup>27</sup>. Le pubblicazioni a riguardo, però, mostrano promettenti risultati dei materiali ottenuti<sup>28,29</sup>, e in alcuni casi sono stati già testati in condizioni vicine all'applicazione industriale<sup>30</sup>.

Uno dei motivi principali nell'astensione dall'utilizzo, può essere individuato nel costo, che risulta più alto rispetto alle più comuni tecniche di preparazione di catalizzatori<sup>27</sup>.

Qualora l'attività dei catalizzatori via microemulsione fosse maggiore rispetto ai catalizzatori via sintesi tradizionali, il costo maggiore di preparazione verrebbe bilanciato; inoltre, a parità di produttività, una quantità minore di precursori metallici potrebbe giustificare un costo maggiore nella preparazione.

I materiali catalitici prodotti per microemulsione spaziano tra metalli (Pt, Pd, Co, Ni, ecc.)<sup>53-60</sup>, ossidi di metalli singoli (ceria, titania ecc.)<sup>41</sup> e ossidi misti di metalli (es. perovskiti, CeZr ecc.)<sup>41,47</sup>. Questi materiali sono stati usati in un'ampia gamma di applicazioni catalitiche, quali:

- Combustione catalitica di metano<sup>31-33</sup>,
- Sintesi di Fischer-Tropsch<sup>34,35</sup>,
- Ossidazione parziale del metanolo per la produzione di idrogeno<sup>36</sup>,
- Idrogenazione selettiva di aldeidi insature<sup>37</sup>,
- Ossidazione catalitica selettiva di ammoniaca<sup>38</sup>,
- Ossidazione parziale del metano<sup>39,40</sup>,
- Ossidazione del CO<sup>41</sup>,
- Riduzione di NO<sup>41</sup>,
- Applicazioni fotocatalitiche per la rimozione di composti organici tossici<sup>42</sup>,
- Fuel cells<sup>27</sup>



## 1.8 Sintesi di nanoparticelle inorganiche

Come già accennato, metalli, ossidi di metalli e ossidi misti di metalli hanno un'ampia gamma di applicazioni nell'ambito della catalisi eterogenea e anche in elettrocatalisi<sup>27</sup>; le microemulsioni sono di grande interesse nelle sintesi di queste specie inorganiche, perché permettono la formazione di particelle dalle dimensioni nanometriche.

L'utilizzo delle microemulsioni, inoltre, assicura il controllo sulla composizione, per esempio delle particelle bimetalliche, e l'ottenimento effettivo delle leghe. La preparazione può avvenire anche a temperatura ambiente, contrariamente alle preparazioni convenzionali, che richiedono alte temperature, portando necessariamente a particelle di grosse dimensioni<sup>27</sup>.

La via per microemulsione può essere anche usata per la preparazione di materiali omogenei, solitamente ossidi, per processi in cui la fase attiva del catalizzatore risulta essere, in effetti, tutta la superficie libera disponibile. In quei casi la tecnica mostra un migliore controllo della composizione e offre un modo per incrementarne l'area superficiale specifica<sup>27</sup>.

Per quanto riguarda le sintesi di particelle inorganiche, vengono solitamente effettuate in microemulsioni W/O. In generale, vengono seguiti tre possibili percorsi (Figura 5):

- Aggiunta dell'agente precipitante/riducente tramite una microemulsione dedicata,
- Aggiunta dell'agente precipitante/riducente direttamente nella microemulsione dei precursori,
- Utilizzo di un gas gorgogliante per effettuare la riduzione.

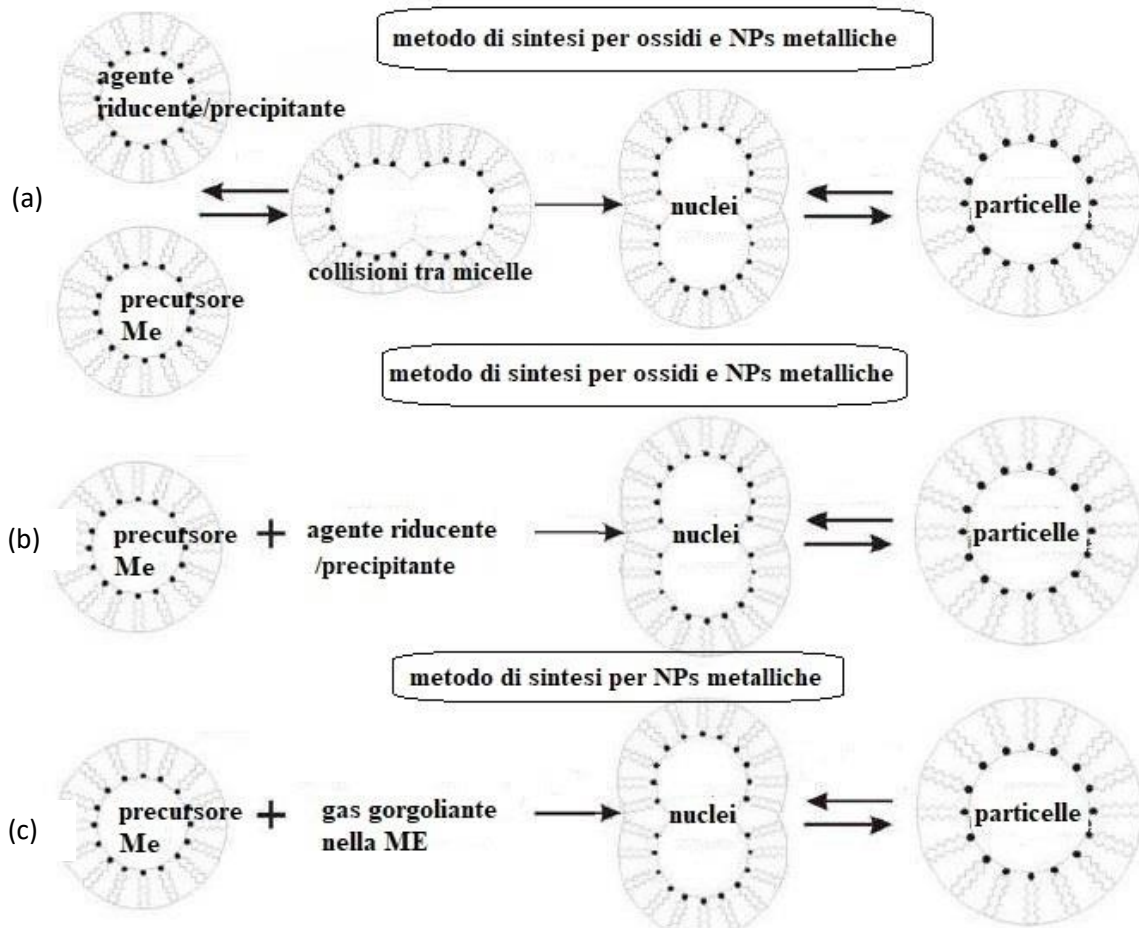
Tipicamente, tutti i percorsi condividono, come primo step, la dissoluzione degli elettroliti nel centro acquoso. Gli elettroliti in questione sono i sali inorganici dei precursori metallici.

I precursori saranno poi fatti precipitare o ridotti con opportuni agenti, in base al tipo di materiale che si vuole ottenere; per gli ossidi si tratterà di un agente precipitante mentre per le NPs metalliche sarà un agente riducente.

Gli agenti riducenti/precipitanti possono essere quindi addizionati alla soluzione direttamente nella loro forma comune (Figura 5(b)), a patto che sia possibile poi l'interazione con i sali nel dominio acquoso. Alternativamente è possibile addizionarli dopo averli dispersi in una nuova microemulsione che condivida i componenti e abbia proprietà simili a quelle del precursore (Figura 5(a)). Con quest'ultima opzione risulta possibile regolare il valore di  $R_w$  complessivo.

Infine, è possibile insufflare gas per la riduzione dei metalli direttamente nella microemulsione (Figura 5(c)). In Figura 5 è possibile osservare i metodi di preparazione descritti.

Utilizzare una nuova microemulsione per l'aggiunta dell'agente precipitante/riducente risulta essere la combinazione più favorevole per una distribuzione più omogenea dello stesso.

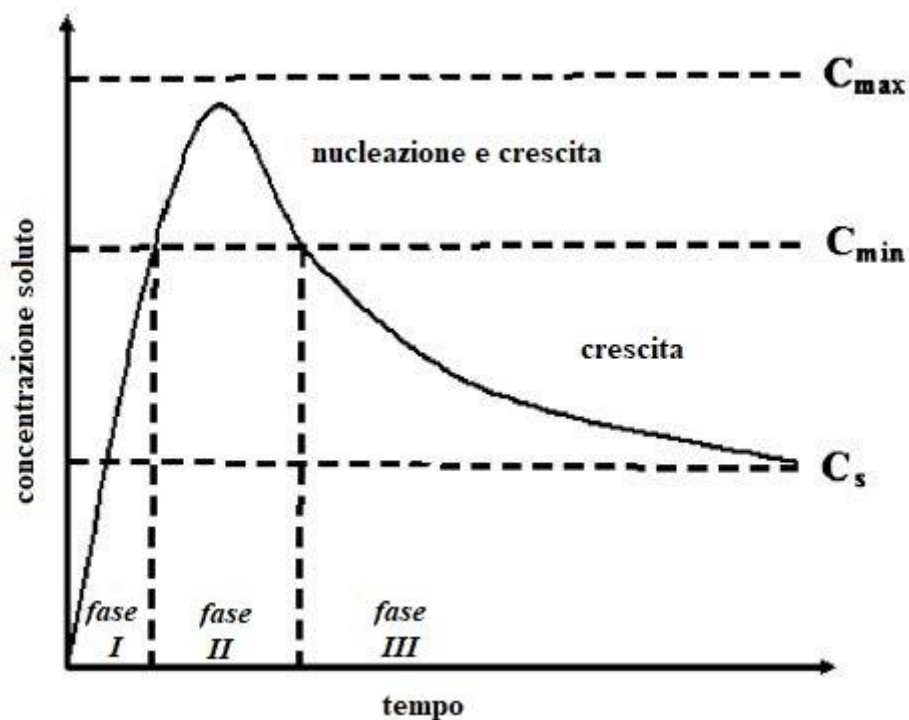


**Figura 5** illustrazione schematica della preparazione di particelle inorganiche per via W/O ME; vengono riportati le tre tipologie di aggiunta degli agenti alla ME di precursori(adattato)<sup>43</sup>.

Il meccanismo di formazione delle nanoparticelle è stato proposto in due modelli; il primo è basato sul diagramma di LaMer <sup>44</sup>, proposto per spiegare la precipitazione in un mezzo di reazione acquoso generico, non legato all'ambiente di microemulsione. In Figura 6 è possibile osservare la variazione di concentrazione durante la reazione di precipitazione, considerando la nucleazione come lo step determinante di reazione. Nel primo step (*fase I*) la concentrazione aumenta con l'aumentare del tempo grazie alle collisioni e supera il limite di solubilità ( $C_s$ ); la nucleazione spontanea avviene una volta raggiunto il valore critico di sovrasaturazione ( $C_{min}$ ), portando ad una diminuzione della nucleazione (*fase II*). La nucleazione continua ad avvenire quando i valori di concentrazione è tra i valori  $C_{max}^*$   $C_{min}^*$ . Alla fine (*fase III*), la diminuzione

di concentrazione è dovuta all'accrescimento dei nuclei, che prosegue sino al raggiungimento del valore di solubilità ( $C_s$ ). Seguendo questo modello ci si si aspetta di osservare almeno una minima variazione delle dimensioni delle particelle, variando la concentrazione dei precursori.

Il secondo modello è basato sulla stabilizzazione termodinamica delle particelle, effettuata dal surfattante. Le dimensioni delle particelle rimangono costanti con il variare delle dimensioni delle micelle e della concentrazione dei precursori e la nucleazione avviene continuamente durante la precipitazione. Entrambi i modelli hanno delle limitazioni, quello di LaMer non considera la stabilizzazione termodinamica, l'altro non considera che la nucleazione delle particelle è più difficile della crescita per diffusione<sup>45</sup>.



**Figura 6** diagramma di LaMer;  $C_s$  è il valore di solubilità,  $C_{min}$  e  $C_{max}$  sono i valori critici di sovrassaturazione. Le fasi temporali I, II e III sono descritte nel testo. (adattato)<sup>44</sup>

In Tabella 2 è presente una raccolta delle tecnologie che sono state brevemente introdotte e che saranno ulteriormente analizzate nei prossimi paragrafi. L'obiettivo della Tabella è di riportare informazioni tecniche specifiche, utili come spunto per successivi miglioramenti o nuovi sviluppi.

<b>Materiale</b>	<b>Preparazione</b>	<b>Precursori</b>	<b>Sistema ME</b>	<b>Fasi e dimensioni</b>	<b>Rif</b>
LaMnO <sub>3</sub> , LaFeO <sub>3</sub>	Microemulsione di NH <sub>3</sub> aggiunta a quella dei precursori; calcinazione a 800 °C	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Acqua/CTAB/ 1- butanolo/ n-ottano	50-150 nm LaMnO <sub>3</sub> LaFeO <sub>3</sub>	41
Ossidi misti Ce-Zn	CH <sub>3</sub> OOC <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> (metil-ossalato) e Sali nella fase acquosa aggiunta poi al mix organico per ottenere microemulsione. Lavaggi con metanolo e acqua. Calcinazione a 700°C	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Acqua/CTAB/ 1- esanololo/isoottano	CeO <sub>2</sub> ZnO 32,5 nm	46
Ossidi misti Fe-Mn	Precipitazione con soluzione acquosa di NaOH. Lavaggio con etanolo e acqua del precipitato. Calcinazione a 500°C	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Tergitol 15-S- 5/(etanolo)/Isottano Tergitol NP4/ (etanolo)/isoottano, Triton X- 15/(etanolo)/acetone, Empilan KB2/(etanolo)/tolue ne, AOT/isoottano	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 23,5-37,3 nm	34
Ossidi misti di Mn-Cs-Al	Sospensione invecchiata per 20 h, trattamento termico in autoclave a 150°C e 50 atm. Precipitato calcinato a 500°C e poi a 1100°C.	Al(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , CsO <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> , Mn(O <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> disciolti in isottano e etil- acetoacetato	PEG 200/n- propanolo/isoottano	MnO <sub>x</sub> Cs <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32
Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	Microemulsione di TMAH aggiunta a quella dei precursori. Lavaggio del solido con metanolo. Calcinazione a 500 °C	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * xH <sub>2</sub> O Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	Acqua/TritonX- 100/n-esanololo/n- eptano	Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> 8 nm	47
TiO <sub>2</sub>	Microemulsione di NH <sub>4</sub> OH mischiata con microemulsione del precursore acq. Separazione per centrifugazione e calcinazione a 100°C	TiOCl <sub>2</sub> (acq.)	Acqua/Triton X- 100/n- esanololo/cicloesano	Anatase, rutilo 10-36 nm	48

TiO <sub>2</sub>	Reazione di idrolisi del TBT in autoclave (100-200°C, 12-144 h); nella fase acquosa HCl o HNO <sub>3</sub> , separazione per centrifugazione.	Titanio butossido (TBT)	Acqua/Triton X-100/n-esanolo/cicloesano	Anatase, rutilo 20-120 nm	49
TiO <sub>2</sub>	Aggiunta del precursore alla microemulsione; aggiunta di isopropanolo per ottenere la precipitazione di titania; test di calcinazione a temperature diverse	Soluzione di Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> in isopropanolo	Span-Tween 80/acqua/toluene	Anatase, rutilo 30-50 nm	50
TiO <sub>2</sub>	Aggiunta di TTIP alla microemulsione e agitazione per 1 h a 30°C; centrifugazione e lavaggio con estrattore di Soxhelt. Calcinazione 200-800°C per 3 h.	Titanio tetraisopropossido (TTIP)	Acqua/Tween 20,60,85 o Brij 52,56,58/cicloesano	Anatase, rutilo 7-59 nm	51
TiO <sub>2</sub>	Aggiunta di TBT gocciolando nella microemulsione e invecchiamento sotto agitazione per 4h. centrifugazione e lavaggio con etanolo. Infine, trattamenti idrotermali in autoclave 100-190°C per 12 h.	Titanio butossido (TBT)	Microemulsione priva di surfattante acqua/Propan-2-olo/etile acetato	Anatase 6,5-10 nm	52
TiO <sub>2</sub> monolitica mesoporosa dopata con Sm <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>	Microemulsione con precursori dei Sali metallici in ambiente acquoso acido. Aggiunta del precursore del titanio e attesa di 6 h per terminare l'idrolisi. Si ottiene un gel da invecchiare per 24 h a 40°C per eliminare tutti i solventi. Infine, calcinazione del network di titania a 450°C per 6 h.	Titanio butossido (TBT) Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Acqua/Pluronic F127/dodecano	Anatase, rutilo	53
TiO <sub>2</sub> dopata con Ce e La	Aggiunta del TBOT alla microemulsione contenente i precursori metallici. Lungo tempo di agitazione fino a intorbidimento della soluzione e centrifugazione con lavaggi di etanolo. Calcinazione a 600°C per 3h	Tetrabutyl Titanato (TBOT) La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Acqua/Triton X-100/n-esanolo/cicloesano	Anatase, rutilo 12,5-38,4 nm	54

Composito CuO <sub>x</sub> -TiO <sub>2</sub>	Riduzione del rame in ME tramite idrazina aggiunta tramite ME. Aggiunta di TTIP e agitazione per 24 h. centrifugazione e lavaggi con metanolo. Calcinazione 450°C per 2 h.	Titanio tetraisopropossido (TTIP) Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Acqua/Triton X-100/n-esanolo/cicloesano	Anatase 11,2-14-2	55
TiO <sub>2</sub> dopata con Fe	Aggiunta di TTIP alla microemulsione contenete i Sali metallici. Agitazione per 24 h seguita da centrifugazione e lavaggi con metanolo. Calcinazione a 450°C per 2h	Titanio tetraisopropossido (TTIP) Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Acqua/TritonX-100/esanolo/n-eptano	Anatase 7,7-13,3 nm	56
TiO <sub>2</sub> caricata con NPs di Au/Pd	Riduzione dei metalli in ME tramite idrazina aggiunta tramite ME. Aggiunta di Titania in polvere. Lavaggio del precipitato con acetone e calcinazione per 2 h a diverse temperature.	JRC TIO-5 commerciale Palladio(II) cloruro (5 wt.% in 10 wt.% HCl) HAuCl <sub>4</sub>	Acqua/AOT/alcool isopropilico/cicloesano	Rutilo Commerciale NPs 15-440 nm	57
TiO <sub>2</sub> caricata con NPs di Au/Pt	Riduzione dei metalli in ME tramite aggiunta goccia a goccia di idrazina o sodio boro idruro in ME. Aggiunta del precursore di titanio al sistema ME/NPs. Il precipitato è lavato per centrifugazione con acetone e acqua. Calcinazione a diverse temperature.	Titanio isopropossido HAuCl <sub>4</sub> K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Acqua/AOT/cicloesano	Anatase, rutilo NPs 7,3-60 nm	58
TiO <sub>2</sub> caricata con NPs di Pd	Riduzione del metallo in ME con aggiunta goccia a goccia di idrazina in ME. Aggiunta della polvere di titania. Dopo 24 h rottura del sistema con aggiunta di acetone e acqua. Il precipitato è lavato per centrifugazione con acetone e acqua. Calcinazione a 400° per 2 h.	P25 (titania commerciale) Palladio(II) cloruro (5 wt.% in 10 wt.% HCl)	Acqua/AOT/alcool isopropilico/cicloesano	Anatase, rutilo NPs 1-2,4 nm	59
TiO <sub>2</sub> dopata con Au e Ag	Riduzione dei metalli in ME tramite aggiunta goccia a goccia dell'agente riducente in ME (Ac. Ascorbico, sodio boro idruro, idrazina). Aggiunta del precursore di titanio. Lavaggio	Titanio isopropossido HAuCl <sub>4</sub> AgNO <sub>3</sub>	Acqua/TritonX-100/esanolo/cicloesano Acqua/AOT//esanol o/cicloesano	Anatase, rutilo 8-29 nm NPs 5-10 nm	60

	del precipitato per centrifugazione con etanolo e acqua. Calcinazione a 450°C per 2 h.				
--	--	--	--	--	--

**Tabella 2** raccolta delle pubblicazioni su particelle di ossidi/metalli per via microemulsione.

### 1.9 Sintesi di ossidi

Gli ossidi di metalli sono spesso utilizzati come supporti per particelle metalliche o direttamente come catalizzatori. Gli ossidi misti possono essere utilizzati come supporti anch'essi, spesso quando ossidi di metalli singoli non mostrano sufficiente stabilità termica o attività per una determinata applicazione. Con l'aggiunta di uno o più metalli scelti accuratamente, le proprietà di un materiale possono essere migliorate sostanzialmente<sup>27</sup>.

L'opportunità che si delinea con lo sviluppo della tecnica, per quanto riguarda gli ossidi, è la sostituzione di catalizzatori prodotti con metodi convenzionali e con metalli preziosi. Lo sviluppo di catalizzatori più economici ma con le stesse proprietà di quelli tradizionali può essere un valido orientamento verso cui dirigere la ricerca.

Esempi di ossidi misti ottenuti per microemulsione possono essere LaMnO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>/ZnO, CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, ossidi misti Fe-Mn, MnO<sub>x</sub>-Cs<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub><sup>34,41,46,47,61</sup>.

### 1.10 Sintesi di nanoparticelle (NPs) metalliche

In letteratura è riportata la possibilità di preparare nanoparticelle metalliche, di grande interesse tecnologico, con dimensioni comprese fra 5 e 50 nm<sup>16</sup>. Numerosi metalli sono stati preparati con questa tecnica quali argento, rame, cadmio, cobalto, nichel o oro; è possibile anche ottenere particelle bimetalliche<sup>16,43</sup>. Grazie al micro-ambiente che si instaura nelle micelle è possibile ottenere NPs fini e con dispersione stretta delle dimensioni<sup>62</sup>.

Per avere successo nelle sintesi di NPs metalliche una ME deve soddisfare tre criteri: avere una bassa concentrazione di surfattante, alta capacità di solubilizzare i sali ed essere stabile a temperatura ambiente. Il primo, serve per la deposizione sul supporto e per facilitare la rimozione di surfattante nelle operazioni di purificazione; il secondo, per solubilizzare quanto più possibile i reagenti senza alterare il sistema; il terzo rende la procedura più semplice da gestire e da scalare di dimensioni<sup>24</sup>. L'obiettivo principale è ottenere un'alta resa di NPs con una quantità bassa di ME.

La formazione di NPs in una ME è strettamente legata allo scambio intra-micellare, indicato dal coefficiente di velocità di scambio  $k_{ex}$  e modificato da molti fattori come: il tipo di fase continua, la concentrazione dei precursori disciolti, la quantità di acqua. Un alto valore di velocità di scambio porta alla formazione di particelle dal diametro piccolo; questo effetto è dovuto al veloce scambio inter-micellare, che porta alla formazione di molti nuclei. Viceversa, bassi valori di velocità di scambio portano alla formazione di particelle dal diametro più grande; questo prevede un numero inferiore di nuclei generati dallo scambio di materiale micellare, portando così ad un accrescimento maggiore<sup>62</sup>.

Il tipo di fase continua influisce in base alla lunghezza della catena. La velocità di scambio micellare aumenta all'aumentare della lunghezza della catena, perché le interazioni tra surfattante e catene alifatiche diminuiscono. Una catena alifatica più lunga tende a disporsi nello spazio arrotolandosi, rendendone più difficile la penetrazione tra gli strati di surfattante. Molecole più corte e cicloesano possono facilmente penetrare negli strati di surfattante e aumentare la rigidità interfacciale, diminuendo così la velocità di scambio<sup>63</sup>.

Come già sostenuto un altro fattore importante di cui tenere conto è il tipo di surfattante. Il surfattante, infatti, agisce da agente stabilizzante per le NPs, fornendo siti di nucleazione e prevenendo l'aggregazione. Dimensioni e forma delle NPs sono legate al tipo di surfattante e co-surfattante presenti nella microemulsione<sup>43</sup>.

Come agenti riducenti vengono riportati solitamente idrogeno, idrazina o sodio boroidruro<sup>24</sup>. Non mancano però, in letteratura, informazioni su agenti riducenti meno convenzionali come glucosio o maltosio, in modo da orientare le sintesi verso prospettive più "green"<sup>64-66</sup>.

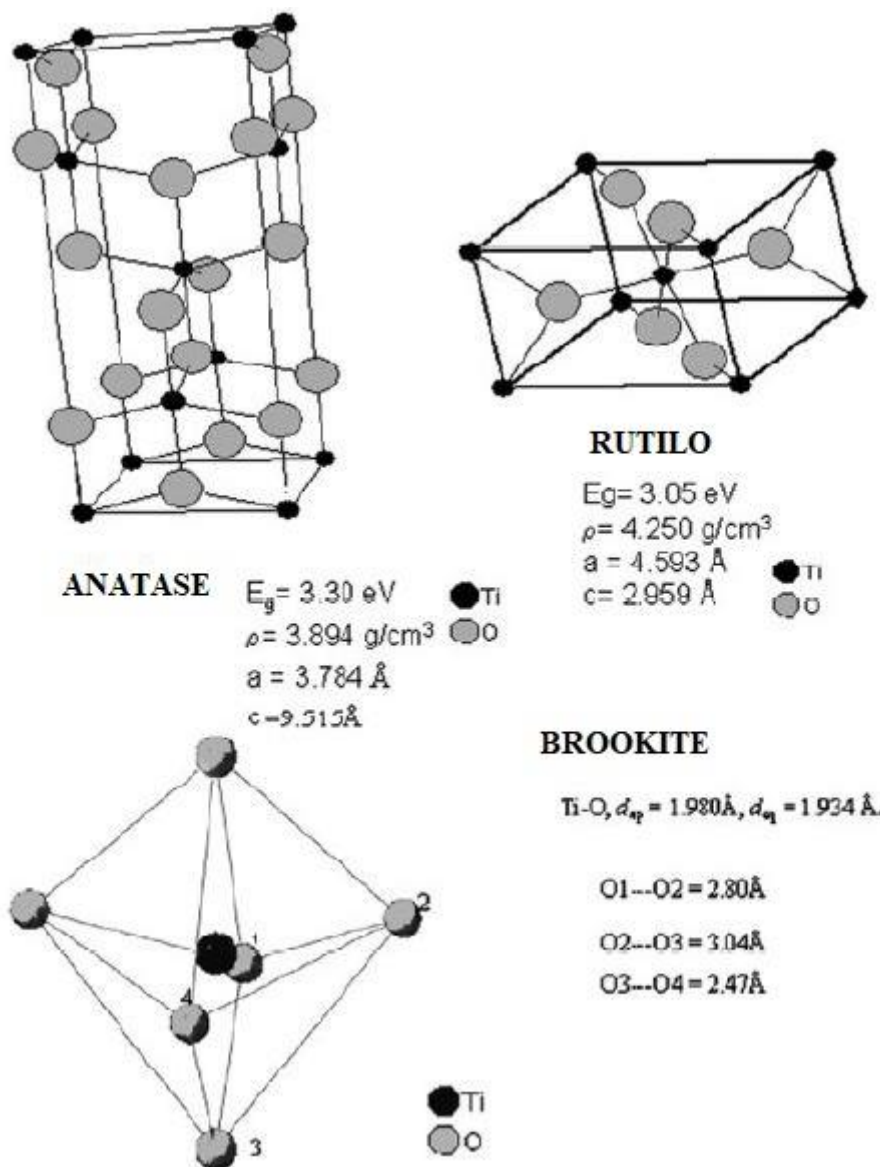
I vantaggi rispetto alle sintesi classiche di NPs risiedono nelle dimensioni ben controllate, così come la mono-dispersità delle stesse<sup>24</sup>; oltretutto, la presenza delle micelle porta a proprietà specifiche delle NPs, con vantaggi nel campo applicativo. È riportato che i nano-catalizzatori prodotti con questo metodo mostrano migliori performance (attività, selettività) di quelli preparati con altri metodi<sup>27</sup>.

### 1.11 Sintesi di Titanio con dimensioni nanometriche

Il biossido di Titanio è un materiale molto studiato grazie alle sue proprietà elettroniche e ottiche; presenta inoltre stabilità della sua struttura chimica e biocompatibilità. È stato utilizzato in molte applicazioni per la rimozione di contaminanti organici da acqua e aria<sup>67</sup>.



Il  $\text{TiO}_2$  esiste in tre forme minerali: anatase, rutilo e brookite<sup>68</sup> (Figura 7). A livello catalitico vengono preferite le strutture cristalline anatase e rutilo. Generalmente tra le due viene favorita l'anatase per la sua grande attività fotocatalitica e, solitamente, area superficiale maggiore<sup>69</sup>. Tuttavia, è stato osservato, da Su et al., un range ben definito di contenuto di anatase, tra 40% e 80% in peso del campione, in cui si osserva un effetto sinergico tra i due polimorfi anatase e rutilo. L'attività, infatti, risulta essere migliore rispetto a campioni con composizione unica. L'optimum si ottiene con composizione 60% anatase e 40% rutilo nella reazione di ossidazione del Blu di Metilene.<sup>69</sup>.



**Figura 7** polimorfi della Titania con parametri di cella<sup>70</sup>.

Le caratteristiche fisiche e chimiche della Titania possono essere controllate dalla dimensione delle particelle, morfologia e fase cristallina. Materiali con dimensioni nanometriche e dimensioni dei cristalliti ultrafini (<100 nm) e alta area superficiale hanno ricevuto molto interesse grazie alle loro proprietà uniche<sup>71</sup>. Le morfologie nanometriche della Titania che sono state sintetizzate includono prevalentemente nanotubi, nano-filamenti, nano-rods e strutture mesoporose<sup>72-75</sup>.

Date le caratteristiche del materiale e il basso costo, non stupisce che negli ultimi anni siano stati fatti notevoli sforzi per la sintesi di nanomateriali di TiO<sub>2</sub>, risultando in un ricco database di informazioni per la sintesi, proprietà, modifiche e applicazioni<sup>70</sup>. La produzione di nanomateriali di titania, infatti, può essere effettuata con numerose tecniche. Tra queste vengono riportate: sol-gel, idrotermale, solvotermale, pirolisi, deposizione in fase vapore, precipitazione chimica, micelle e ossidazione diretta<sup>76,77</sup>. Delle sintesi citate ne vengono trattate solo alcune (idrotermale, solvotermale, sol-gel) perché simili alla tecnica in microemulsione. Le altre tecniche, poiché basate su diversi principi di sintesi, non vengono trattate.

Una sintesi idrotermale è definita come una cristallizzazione a temperatura maggiore di quella ambiente e pressione alta (>1 atm) con reazioni eterogenee in un medium acquoso e non. Vengono solitamente effettuate in autoclavi. Tra le proprietà che rendono le sintesi idrotermali un metodo di preparazione ideale vengono indicate: cristalli nanometrici privi di difetti, alta area superficiale specifica, bassa agglomerazione di particelle, buona cristallinità, alta purezza dei prodotti, simmetria dei cristalli, distribuzione delle dimensioni stretta, formazione dei polimorfi a basse temperature, basso costo delle apparecchiature e basso consumo di energia<sup>78</sup>.

Molto simile ai trattamenti idrotermali è la sintesi solvotermale. La differenza sta nell'utilizzo di un solvente di natura non-acquosa e nella temperatura operativa, che può raggiungere valori più alti grazie ai diversi punti di ebollizione dei solventi organici. La tecnica permette un controllo migliore delle distribuzioni di dimensioni e forma e della cristallinità della titania<sup>70</sup>.

Particolari avanzamenti delle due tecniche possono essere ottenuti se si utilizzano metodi non convenzionali, quali microonde e metodi sonochimici<sup>70,74</sup>.

Infine, in un tipico processo sol-gel, si forma una sospensione colloidale grazie all'idrolisi e polimerizzazione di un precursore, come ad esempio un alcossido. La polimerizzazione completa e la perdita del solvente porta ad una transizione da sol liquido a gel solido. La formatura di film sottili avviene per spin-coating o dip-coating<sup>70</sup>.

L'utilizzo della microemulsione può essere accompagnato ad un trattamento idrotermale/solvotermale. Questa tecnica oltre ad essere vantaggiosa per avere i risultati sperimentali migliori, per quanto riguarda le caratteristiche delle particelle, risulta molto versatile. È riportato infatti come la variazione di parametri sperimentali, porta a numerose modifiche<sup>79</sup>.

### 1.12 Sintesi Titania via microemulsione

L'utilizzo delle microemulsioni per le sintesi di titania ha interessato numerosi gruppi di ricerca. I primi articoli risalgono al 1999<sup>49,80,81</sup>; da allora le tipologie di sintesi sono molto aumentate.

La sintesi di titania per via microemulsione avviene principalmente in W/O-ME. Le tecniche di sintesi, nonostante siano basate sullo stesso principio, variano in base ad alcuni parametri. Di seguito vengono riportati i più significativi:

- Precursore della titania,
- Tempo di reazione di idrolisi del precursore e temperatura,
- Tempo di trattamento idrotermale, temperatura e pressione,
- Concentrazione e tipo di componenti,
- Temperatura e tempo di calcinazione.
- Separazione del precipitato.

Alcuni esempi di precursori del Titanio acquosi sono:  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ; esempi di precursori organici sono  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ . Solitamente i precursori organici sono alcossidi.

Per quanto riguarda la tecnica di separazione del precipitato, si tende a utilizzare la tecnica di centrifugazione, effettuando dei lavaggi con solventi organici quali acetone, etanolo, THF in modo da poter rimuovere efficacemente il surfattante. Questa tipologia di trattamento è molto comune e viene, essenzialmente, sempre utilizzata.

Come già accennato, numerosi parametri sono disponibili per l'ottimizzazione della tecnica. In primo luogo è possibile osservare che un aumento della concentrazione di reagenti può portare ad un aumento della quantità di titania che precipita alla fine della reazione<sup>48</sup>. Questo effetto è stato studiato mantenendo un ambiente basico nel dominio acquoso<sup>48</sup>. Una maggiore concentrazione di reagenti, inoltre, facilita la formazione di titania anatase e promuove la

trasformazione di anatase in rutilo, abbassando la temperatura di transizione di fase. Questo fenomeno può essere ricondotto all'aumento della velocità di nucleazione, ad opera dell'agente precipitante, risultando in particelle di dimensioni minori. È possibile ipotizzare che i legami Ti-O-Ti si rompano in soluzioni molto alcaline, riducendo conseguentemente le dimensioni delle particelle<sup>82</sup>.

Nel caso in cui le condizioni di sintesi siano acide, il tipo di acido utilizzato nel dominio acquoso ha effetti significanti nella composizione di fase della  $\text{TiO}_2$ . L'acido cloridrico favorisce maggiormente la formazione di fase rutilo piuttosto che l'acido nitrico alla stessa concentrazione<sup>49</sup>. Questo effetto sulla struttura cristallina può essere dovuto alla diversa complessazione chimica ad opera dei diversi anioni cloruro e nitrato<sup>83</sup>. È, inoltre, possibile ottenere campioni puri di rutilo utilizzando opportune condizioni di reazione, in presenza di HCl. Al contrario, la presenza di gruppi carbossilati nei sol potrebbe aumentare la crescita di anatase<sup>50</sup>.

Come già riportato nel paragrafo 1.5, il parametro  $R_w$  controlla il diametro delle particelle nanometriche. Ne consegue che le dimensioni delle particelle diminuiscono quando le dimensioni delle micelle diminuiscono, aumentando la quantità di surfattante. Un dato interessante da ricordare è che aumentare la quantità di surfattante potrebbe risultare in una quantità di energia maggiore per permette alle particelle nelle micelle di incontrarsi. Infine, l'aumento ulteriore del valore di  $R_w$  potrebbe portare anche ad inibire la crescita delle particelle<sup>50</sup>.

Un aspetto importante da ricordare è che durante la calcinazione è possibile osservare come la temperatura influisca sulla formazione di rutilo, in quanto all'aumentare di questa aumenta la quantità di rutilo nel campione. Come si tenderebbe a pensare, le dimensioni dei cristalliti di rutilo e anatase aumentano con l'aumentare della temperatura e del tempo di calcinazione. Si può notare che a più alte temperature la cristallizzazione è migliore.

In più si noti che la sequenza di trasformazione presso i tre polimorfi della titania dipende dalle dimensioni, perché le energie dei polimorfi sono sufficientemente vicine, tanto da permette delle inversioni tramite piccole differenze di energia superficiale. L'anatase è la fase più stabile termodinamicamente a dimensioni inferiori a 11 nm, la brookite è la più stabile a dimensioni comprese tra 11 e 35 nm ed infine, il rutilo, è più stabile a dimensioni superiori a 35 nm. Tuttavia le dimensioni di anatase e brookite in prodotti sintetizzati possono essere disomogenee e alterare in questo modo la trasformazione iniziale<sup>84</sup>.

Come già accennato l'utilizzo di diversi tipi di surfattanti influisce sulle proprietà della titania. Sono stati caratterizzati surfattanti non ionici della serie Brij, con differenti gruppi idrofili, e surfattanti della serie Tween con differenti gruppi idrofobici, tenendo comune in tutte le prove la fase continua cicloesano<sup>51</sup>. Brij e Tween sono due marchi registrati, si tratta di diverse serie di surfattanti commerciali. Testando diverse specie, si è determinato che la forma sferica delle particelle diventa distorta con un decremento della lunghezza di catena del gruppo idrofilo, a causa della veloce idrolisi del precursore Titanio alcossido. La cristallinità e la dimensione dei cristalliti, invece, aumentano con il decremento della catena idrofila.

Per questioni ambientali ed economiche l'attenzione si sta spostando nella progettazione di ME prive di surfattante; le microemulsioni tradizionali prevedono l'utilizzo di grosse quantità di surfattanti con restrizioni dal punto di vista ambientale per uno sviluppo sostenibile della tecnica<sup>52</sup>. È stato possibile sintetizzare particelle di TiO<sub>2</sub> utilizzando una microemulsione priva di surfattante (SFME). I componenti di una SFME sono acqua, una fase organica e un solvente anfotero<sup>52,85,86</sup>. I ricercatori hanno dimostrato che le strutture delle SFME sono simili a quelle delle microemulsioni tradizionali, ma prive di surfattante. Questa caratteristica permette di ottenere TiO<sub>2</sub> con ottima efficienza catalitica a temperature di calcinazione inferiori, perché i siti attivi non sono occupati da molecole di surfattante adsorbito<sup>52</sup>. Fino al 2019 non era riportata una sintesi di titania con SFME, tuttavia, con un sistema trifasico acqua, propan-2-olo e etile acetato. Cui et al. Sono stati in grado di sintetizzare nanoparticelle di TiO<sub>2</sub>. Questo studio fornisce un nuovo approccio per la sintesi di nanomateriali ecologico ed economicamente sostenibile<sup>52</sup>.

### 1.13 Meccanismo di precipitazione

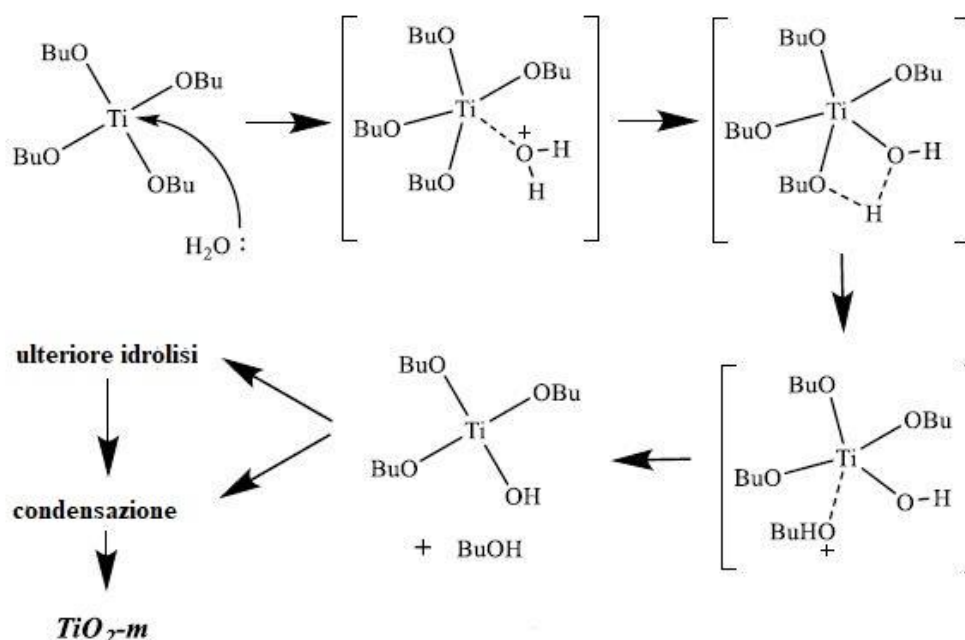
La microemulsione presa in esame in questo elaborato prevede che il precursore di TiO<sub>2</sub> (Titanio(IV) Butossido (TBT)) sia dissolto nella fase organica, mentre una fase acquosa acida si trova all'interno delle micelle. L'obiettivo è la cristallizzazione del TiO<sub>2</sub> all'interno di queste ultime, in modo da ottenere dimensioni controllate e monodisperse, con gli ulteriori vantaggi morfologici associati alle sintesi in ME.

La presenza della microemulsione produce un ambiente in cui il surfattante e il co-surfattante formano uno strato flessibile che rende facile l'accesso del precursore di Titanio alla fase acquosa per l'idrolisi e permetta ai sottoprodotti di allontanarsi rapidamente.

La reazione è caratterizzata da uno stadio di idrolisi e uno di condensazione. Lo stadio di idrolisi avviene quando l'alcossido, il precursore di TiO<sub>2</sub>, viene a contatto con acqua; qui avvengono

tre reazioni: (i) attacco nucleofilo dell'acqua su alcossido (ii) stadio di transizione in cui la coordinazione del Titanio aumenta a 5 e (iii) trasferimento del protone da acqua a gruppo alcossido, che porta alla formazione di un miglior gruppo uscente (Figura 8).

La velocità dell'idrolisi dipende dalle dimensioni del gruppo alcossile, che si comporta da donatore di elettroni "hard", stabilizzando l'alto stato di ossidazione della titania. Per esempio, il Titanio(IV) Etossido idrolizza più velocemente del Titanio(IV) Butossido (TBT). Dopo l'idrolisi, la reazione di condensazione avviene sull'interfaccia delle micelle. Per la reazione di condensazione, quando TBT è precursore, sono possibili due vie: idrolisi multiple sulla stessa molecola di precursore e la possibile formazione di dimeri Ti-O-Ti, per condensazione di molecole mono- o bi-idrolizzate. Dalle evidenze sperimentali si può ipotizzare che sia presente una struttura ordinata sin dai primi stadi della reazione<sup>87</sup>.



**Figura 8** schema del meccanismo di idrolisi di TBT in ambiente acquoso (adattato)<sup>87</sup>

#### 1.14 Metalli/TiO<sub>2</sub> per microemulsione

La titania è un semi-conduttore con potenziali utilizzi nell'ambito della produzione di idrogeno tramite la reazione di foto-reforming (PR); il PR, comparato ai processi termochimici, risulta come un valido approccio alla produzione di H<sub>2</sub> in condizioni ambientali comuni e utilizzando la luce solare, la forma di energia meno costosa, priva di emissioni di carbonio e più disponibile sulla terra<sup>88</sup>.

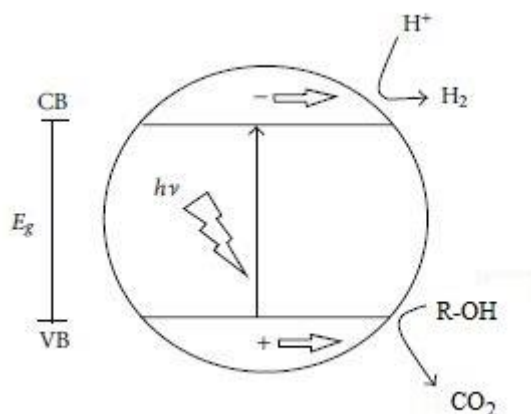
Il meccanismo del PR in medium acquoso prevede l'assorbimento di un fotone, con energia uguale o maggiore al band gap, dal semi-conduttore e la promozione di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione; i livelli energetici delle bande di valenza e conduzione devono essere comparabili con quelli delle specie che devono essere ridotte o ossidate nella reazione. Viene riportato un meccanismo molto semplificato in Figura 9.

Tra i foto-catalizzatori, la titania è economica, largamente disponibile, chimicamente stabile ed è un semi-conduttore con energia di band gap molto ampia; per questi motivi costituisce il materiale più studiato per la reazione<sup>68,89</sup>. Il principale inconveniente è la scarsa raccolta di luce solare, poiché la titania assorbe nella regione UV, che costituisce non più del 5% dello spettro della radiazione solare. Altri fattori importanti rendono la sua applicazione limitata quali: la grande sovratensione per l'evoluzione di O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, alte velocità di ricombinazione di carica e reazione inversa per la formazione di acqua dai prodotti<sup>90,91</sup>.

Da tempo è noto il ruolo delle particelle metalliche o ossidi metallici come co-catalizzatori; se la titania da sola risulta quasi inattiva nel PR, il carico di 1 % in peso di vari metalli nobili, come Pt, Pd, Au, Rh, Ag, e Ru ha migliorato l'evoluzione di H<sub>2</sub>.

La scala dei tempi per le reazioni coinvolte nel PR è molto diversa: generare la coppia elettrone-lacuna è dell'ordine dei femtosecondi, la loro ricombinazione avviene in 10-100 nanosecondi; la riduzione ad opera di elettroni necessita di tempi più lunghi, dell'ordine dei millisecondi, mentre l'ossidazione effettuata dalle lacune richiede circa 100 nanosecondi. Gli elettroni generati, quindi, devono essere conservati per un determinato tempo in un metallo dove possono migrare; l'interfaccia tra metallo e semiconduttore serve come efficiente trappola per elettroni per prevenire la ricombinazione elettrone-lacuna generata da foto-assorbimento, migliorando notevolmente l'efficienza del PR. Il metallo serve anche come sito attivo per la produzione di H<sub>2</sub>, dove gli elettroni foto-generati sono trasferiti ai protoni per produrre H<sub>2</sub><sup>88,92,93</sup>.

È stato dimostrato di recente che la nano-struttura plasmonica dei metalli nobili (principalmente Ag e Au) induce interessanti applicazioni nella foto-catalisi; idealmente, la raccolta e conversione della luce solare, utilizzando compositi metallo/semiconduttore o direttamente con nanostrutture plasmoniche<sup>94</sup>.



**Figura 9** esempio di schema di reazione di PR molto semplificato (adattato)<sup>88</sup>

Di seguito vengono trattati sviluppi, ritenuti interessanti, per la preparazione di materiali a base di titania con metalli supportati.

Attraverso l'utilizzo di tecniche in microemulsione è stato possibile ottenere titania dopata con terre rare quali Sm, Er, La, Ce<sup>53,54</sup>; le tecniche si basano sull'idrolisi di un precursore di Titanio metallorganico in presenza di una microemulsione inversa contenente nelle micelle i precursori inorganici dei metalli dopanti, ottenendo, dopo lungo tempo, un precipitato. La tecnica, per Er e Sm, procede tramite l'invecchiamento del sol formatosi grazie all'idrolisi del Titanio. L'aumento della quantità di Sm aggiunto, fino al 3% molare, provoca una diminuzione nella formazione di rutilo; il catione Er non mostra effetti di questo tipo. Le dimensioni dei cristalliti ottenuti decrescono con l'aumentare del carico di La e Ce. Probabilmente la formazione di gruppi Ti-O-La e Ti-O-Ce previene l'accrescimento ulteriore delle particelle; inoltre risulta che dopare con terre rare previene trasformazione anatase in rutilo. Le particelle ottenute erano sferiche e con dimensioni poco disperse<sup>54</sup>.

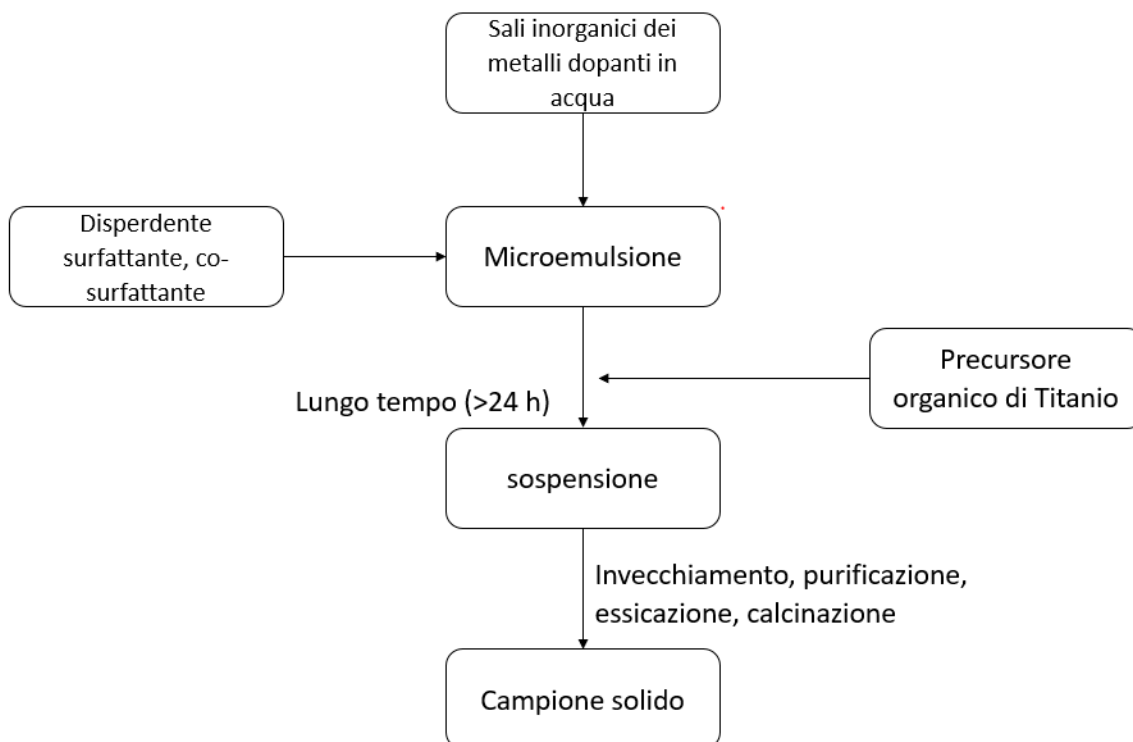
L'utilizzo di metalli non-nobili sembra una soluzione "robusta" dal punto di vista economico, se l'attività ottenuta è adeguata. In questo senso l'utilizzo del rame ha ottenuto attenzioni negli anni recenti<sup>55</sup>. Gli ossidi di rame sono, però, instabili nelle condizioni di reazione del PR. L'interazione con titania è uno dei modi per stabilizzarli<sup>55</sup>, risolvendo questo inconveniente.

È stato possibile ottenere, a tal proposito, dei composti Cu-Ti con una sintesi one-pot con alta area superficiale (60-90 m<sup>2</sup>/g), potendo controllare la carica di Cu nell'intervallo 0-25% in peso<sup>55</sup>.



Sempre con gli stessi principi, è possibile dopare la titania con differenti contenuti di ferro; il miglioramento dell'attività catalitica è legato alla effettiva introduzione di  $\text{Fe}^{3+}$  nella struttura di anatase<sup>56</sup>.

I risultati ottenuti citati fino ad ora hanno circa gli stessi step di preparazione<sup>53,54,56,60</sup>, che possono essere sintetizzati brevemente in Figura 10.



**Figura 10** flow chart riassuntivo di sintesi di titania dopata con metalli.

Un modo comune di preparazione di catalizzatori supportati è l'impregnazione a bagnabilità incipiente; questa tecnica prevede di calcinare e ridurre il materiale una volta depositato il precursore della fase attiva sul supporto. Utilizzando le microemulsioni è possibile ottenere la riduzione del precursore a temperatura ambiente all'interno del sistema stesso, risultando in un materiale già ridotto e depositato sul supporto.

È possibile anche depositare NPs metalliche attraverso l'utilizzo di ME. La procedura prevede la dispersione del supporto polverizzato nella microemulsione in cui si ha il precursore

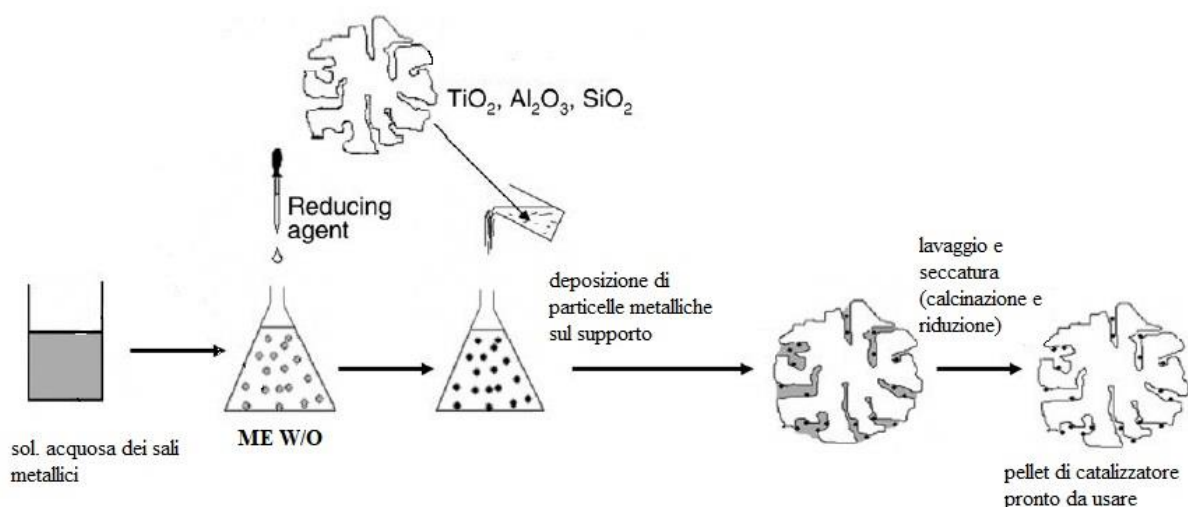
metallico nella fase acquosa dispersa; si prosegue con la riduzione, che avviene aggiungendo l'agente riducente ed infine si prosegue con i passaggi di purificazione.

Quando si utilizza questo tipo di preparazione di catalizzatori supportati per via microemulsione, la formazione delle NPs avviene a temperatura ambiente dopo aver aggiunto l'agente riducente al sistema. L'adozione di questo procedimento di precipitazione e riduzione permette di ottenere NPs metalliche con dimensioni mono-disperse sulla superficie della polvere di supporto. Tipicamente, invece, la tecnica convenzionale di impregnazione prevede proprietà delle particelle influenzate da quelle del supporto, specialmente dalla dimensione dei pori, con distribuzione delle dimensioni più larga<sup>27</sup>.

In Figura 11 è presentato un breve riepilogo della metodologia utilizzata.

Seguendo la procedura di deposizione descritta è stato possibile depositare Pd sotto forma di NPs. Il Pd è risultato cataliticamente più attivo delle specie con Ag o Au su  $\text{TiO}_2$ <sup>59</sup>. Le proprietà dipendono dalla quantità, dimensione e composizione e del metallo depositato; il Pd è stato reso in NPs utilizzando come riducente Idrazina, aggiunta in tramite microemulsione. L'efficienza di deposizione è stata analizzata utilizzando la tecnica ICP-MS, risultando in una capacità di deposizione tra 44 e 76% del Pd disciolto nel dominio acquoso.

La dimensione del palladio diminuisce all'aumentare della quantità di acqua, inaspettatamente. Il risultato dipende probabilmente dalla possibilità degli ioni di accedere meglio allo strato di acqua bulk precedentemente descritto, aumentando così la mobilità e la quantità di nuclei presenti nelle micelle durante la reazione<sup>59</sup>.



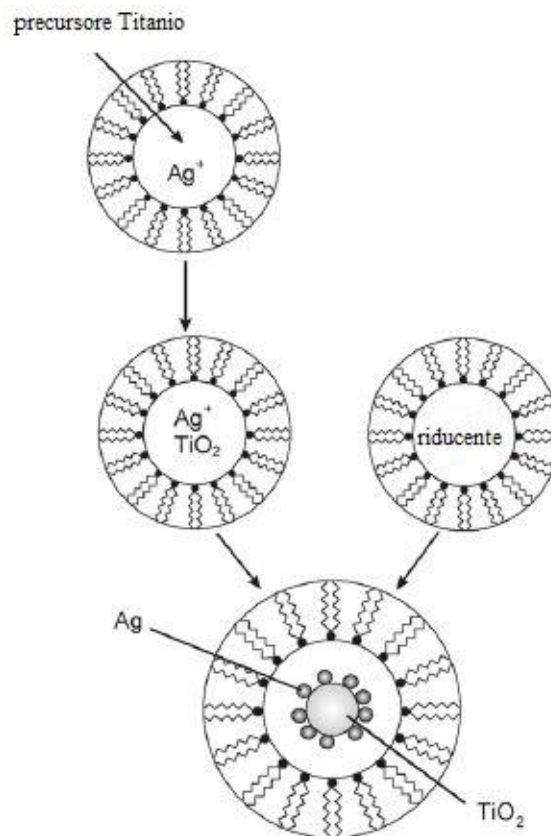
**Figura 11** preparazione schematica della titania supportata (adattata)<sup>27</sup>.

Con la stessa tecnica è stato possibile ottenere particelle bimetalliche Au/Pd su  $\text{TiO}_2$ <sup>57</sup> così come Au/Pt su nanotubi di titania, utilizzando questi come polvere da disperdere nella ME in cui sono ottenute le NPs metalliche<sup>58</sup>.

Un approccio alternativo permette la formazione della titania e delle nanoparticelle in una singola sintesi. L'obiettivo di questa tipologia di approccio è di sfruttare una sintesi in microemulsione di titania in contemporanea alla sintesi di NPs. Questo per ottenere proprietà superiori della  $\text{TiO}_2$  tipiche delle sintesi in ME.

È possibile, infatti, in un singolo sistema di microemulsione, ottenere l'idrolisi e precipitazione di titania accompagnata dalla formazione di nanoparticelle. In Figura 12 è presente uno schema esemplificativo.

La procedura è, in principio, una sintesi di NPs metalliche per via ME classica, utilizzando un'altra microemulsione per aggiungere l'agente riducente. È prevista l'aggiunta del precursore alcossido della titania in modo da avere contemporaneamente l'idrolisi e condensazione del precursore e la riduzione delle NPs<sup>60,95</sup>.



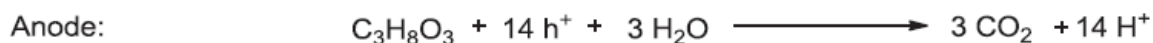
**Figura 12** schema rappresentativo (adattato)<sup>95</sup>

Con questa metodologia sono stati sintetizzati compositi a base di titanio con NPs metalliche depositate: Au-TiO<sub>2</sub>, Ag/Au-TiO<sub>2</sub>, Ag-TiO<sub>2</sub><sup>60,95</sup>.

È interessante osservare come l'utilizzo del surfattante TX-100 porti alla formazione di NPs di Au di dimensioni più piccole rispetto al surfattante AOT<sup>60</sup>. Questo dato è concorde con quanto riportato in letteratura precedentemente<sup>96</sup>. È stato suggerito che l'utilizzo di surfattanti non-ionici come TX-100 releghi la formazione delle NPs di Au nel guscio delle micelle, piuttosto che nel pool acquoso. I cluster di Au vengono, poi, stabilizzati dai gruppi ossietilene delle molecole di TX-100. Per di più la presenza di esanolo usato come co-surfattante potrebbe diminuire la dimensione delle particelle<sup>97</sup>.

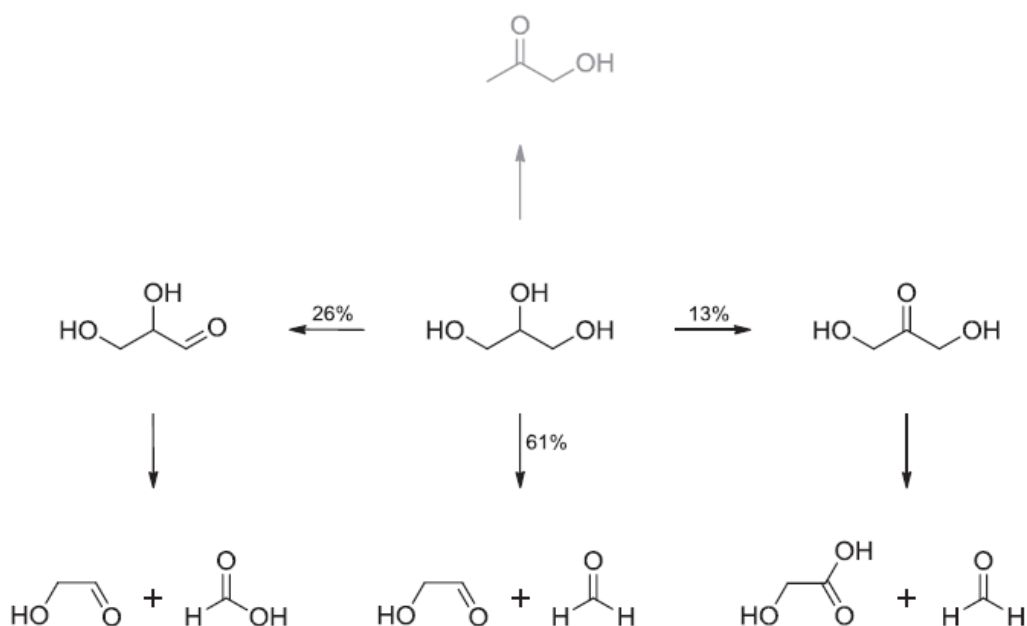
### 1.15 Cenni sul meccanismo di reazione

Come già accennato, la generazione di H<sub>2</sub> da dei bio-derivati ossigenati (Fotoreforming, PR) è un percorso desiderato per la produzione di un carrier energetico sfruttando la luce solare<sup>101-105</sup>. Il glicerolo acquoso, un sottoprodotto abbondante della transesterificazione dei trigliceridi, potrebbe essere un buon feedstock per il PR<sup>101-104</sup>, ottenendo come risultato la valorizzazione delle correnti di scarto accoppiata con la produzione di H<sub>2</sub> (Schema 1). Durante la reazione il semiconduttore TiO<sub>2</sub>, decorato con il co-catalizzatore, agisce come una cella micro-elettrochimica<sup>106,107</sup>. Si pensa che le reazioni anodiche avvengano sulla superficie del semiconduttore come conseguenza del trasferimento interfacciale delle buche foto-generate tramite trasferimento diretto alle specie ossigenate o *via* meccanismo indiretto, per esempio grazie alle specie ·O(H)-radicaliche<sup>108,109</sup>. Il co-catalizzatore si comporta, invece, come catodo, trappola di elettroni, e, di conseguenza, come sito per l'evoluzione di H<sub>2</sub> non partecipando alle semi-reazioni anodiche<sup>110,111</sup>. L'evoluzione di H<sub>2</sub> e quindi anche la velocità di reazione dei composti ossigenati sono influenzate dalla natura del co-catalizzatore, dalle dimensioni e dalla carica delle particelle così come da composizione e morfologia<sup>112-115</sup>. Questi fattori provvedono a giustificare la necessità di ottimizzare l'efficienza del trasferimento di elettroni all'interfaccia del semiconduttore/co-catalizzatore.



**Schema 1** semi-reazioni anodica e catodica e reazione complessiva di fotoreforming del glicerolo<sup>116</sup>

Per quanto riguarda l'ossidazione del glicerolo, le osservazioni indicano la presenza di intermedi organici in fase liquida. È stato confermato, infatti, che esistono tre vie di ossidazione che passano per tre prodotti a tre atomi di carbonio, non convertibili l'uno nell'altro. Infine, esiste una via diretta che porta a glicolaldeide e formaldeide direttamente da glicerolo. Gli intermedi in questione sono gliceraldeide, diidrossiacetone e idrossiacetone<sup>116</sup>(schema 2).



**Schema 2** rete delle reazioni per il PR del glicerolo. La trasformazione iniziale prevede quattro possibilità. La rottura del legame C-C per formare glicolaldeide e formaldeide avviene precedentemente alla formazione dei gruppi carbonilici per produrre gliceraldeide o diidrossiacetone. La disidratazione dovuta alla radiazione luminosa a idrossiacetone costituisce una reazione parassita<sup>116</sup>.

## 2 Obiettivo del lavoro

Questa ricerca si propone di ottimizzare la sintesi in microemulsione di un catalizzatore a base di Titania. L'obiettivo è di sviluppare delle sintesi che portino a delle polveri con caratteristiche controllabili e migliori rispetto a quelle già presenti in letteratura. Si cercano delle vie di sintesi per diminuire la densità apparente delle polveri e per aumentarne l'area superficiale specifica. Questo risulta particolarmente interessante per due motivi: (i) una polvere meno denso riesce a disperdersi meglio nella soluzione acquosa e ad assorbire meglio la luce; (ii) l'ossido di titanio commerciale più utilizzato (P25) è poco denso e risulta quindi difficile confrontare con esso i risultati di catalizzatori densi. A tal scopo, si vogliono individuare i parametri principali delle sintesi che siano correlati alle caratteristiche desiderate nei catalizzatori, con particolare attenzione alla densità e all'assorbimento della luce.

Un altro sviluppo interessante per migliorare ulteriormente i catalizzatori è la possibilità di modificare la Titania inserendone nella struttura un metallo nobile (Ag). Si intende sviluppare delle sintesi in cui si abbia l'ottimizzazione delle caratteristiche delle polveri in concomitanza con la produzione di titania modificata con Ag.

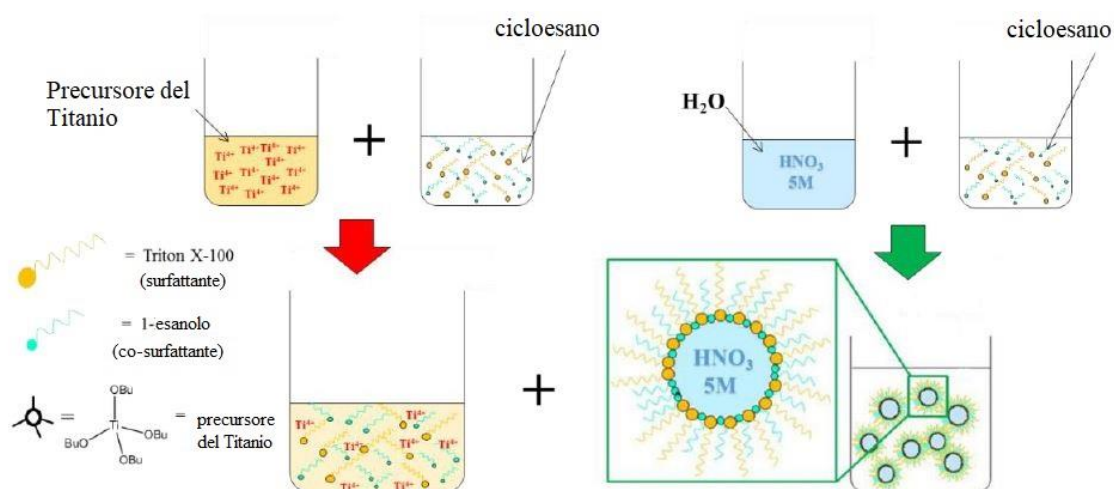
Infine, per aumentare la produzione di H<sub>2</sub> nella reazione di fotoreforming del glicerolo, si vogliono testare i catalizzatori che abbiano ottenuto delle proprietà migliori.

## 3 Parte sperimentale

### 3.1 sintesi di TiO<sub>2</sub> per microemulsione

La titania viene sintetizzata con una microemulsione W/O. I componenti organici sono cicloesano (99%, Sigma-Aldrich) come fase continua, come surfattante si usa Triton X-100 (Sigma-Aldrich) e co-surfattante Esanolo (98%, Sigma-Aldrich). I rapporti in moli fase continua/surfattante e co-surfattante/surfattante corrispondono rispettivamente a 1,17 e 0,46. Una prima microemulsione (A) viene sintetizzata aggiungendo HNO<sub>3</sub> 5M (68%, VWR) in acqua distillata alla soluzione organica durante agitazione. Il fattore  $R_w$  della ME (A) equivale a 49. Il precursore organico del titanio, Titanio(IV) butossido [TBT] (97%, Sigma-Aldrich), viene disciolto in una soluzione organica (cicloesano, esanolo e TX-100) con le stesse quantità di A e si ottiene una soluzione limpida debolmente gialla (B). a questo punto B viene aggiunta lentamente ad A, mentre questa viene agitata, ottenendo una microemulsione trasparente dal valore di  $R_w$  21,3. La soluzione viene agitata a temperatura ambiente per 1 ora per permettere

l'idrolisi lenta del precursore all'interno delle micelle per formare l'ossido. In Figura 13 è presente una rappresentazione schematica della procedura di preparazione descritta.



**Figura 13**<sup>87</sup> rappresentazione schematica della procedura di preparazione[adattata]

In seguito, la soluzione viene portata a riflusso, a circa 74°C per 5 ore. Superati 40°C la soluzione diventa opalescente e alla fine del trattamento a riflusso si forma sul fondo un precipitato bianco. Il precipitato viene separato per centrifugazione e lavato 5 volte con etanolo, seccato a 100°C per una notte e calcinato a 400°C con rampa di 2°C al minuto per 3 ore.

### 3.2 Sintesi TiO<sub>2</sub> per microemulsione con neutralizzazione

Si preparano due ME (C e D) esattamente identiche alle ME A e B (paragrafo 3.1), con stessi componenti e quantità (cicloesano, esanolo e TX-100, HNO<sub>3</sub>, TBT). Una sintesi tipica di neutralizzazione di HNO<sub>3</sub> prevede l'utilizzo di un'altra soluzione (E). I componenti organici di E sono gli stessi di C e D (cicloesano, esanolo e TX-100). Viene aggiunta una soluzione acquosa contenente NaOH (Sigma-Aldrich ≥97.0%, pellets) oppure NH<sub>3</sub> acquosa (Sigma-Aldrich, 28% NH<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O, ≥99.99%) I valori Rw delle microemulsioni sono, rispettivamente, 21 per la soluzione CD e 51 per la microemulsione E con NaOH. La microemulsione con NaOH presenta un aspetto lattiginoso sin da subito dopo l'aggiunta della soluzione acquosa basica. Una volta aggiunta E, gocciolandola lentamente in CD, anche la microemulsione finale assume un aspetto gelatinoso.

Contrariamente, la microemulsione con NH<sub>3</sub> acquosa presenta un aspetto limpido sin da subito dopo l'aggiunta della soluzione acquosa basica. Una volta aggiunta E, gocciolandola lentamente in CD, anche la microemulsione finale assume un aspetto gelatinoso.

Dopo l'aggiunta si prosegue con il trattamento a riflusso e i processi di separazione già descritti della sospensione bianca.

### 3.3 Sintesi di Ag/TiO<sub>2</sub> con ME stabile

Le polveri vengono sintetizzate replicando la microemulsione AB del paragrafo 3.1. Nelle nuove ME F e G i componenti organici rimangono cicloesano (99%, Sigma-Aldrich) come fase continua, come surfattante si usa Triton X-100 (Sigma-Aldrich) e co-surfattante Esanolo (98%, Sigma-Aldrich). Anche i rapporti in moli fase continua/surfattante e co-surfattante/surfattante restano rispettivamente a 1,17 e 0,46. La prima microemulsione (F) viene sintetizzata aggiungendo HNO<sub>3</sub> 5M (68%, VWR) in acqua distillata alla soluzione organica durante agitazione. Il fattore  $R_w$  della ME (F) equivale a 49. Nella fase acquosa della ME F viene disciolto anche il precursore del metallo Ag (Silver nitrate ACS reagent,  $\geq 99.0\%$ ). Il precursore organico del titanio, Titanio(IV) butossido [TBT] (97%, Sigma-Aldrich), viene disciolto in una soluzione organica (cicloesano, esanolo e TX-100) con le stesse quantità di F e si ottiene una soluzione limpida debolmente gialla (G). a questo punto G viene aggiunta lentamente ad F, mentre questa viene agitata, ottenendo una soluzione trasparente dal valore di  $R_w$  21,3. La soluzione viene agitata a temperatura ambiente per 1 ora.

Una nuova ME (H) viene preparata utilizzando gli stessi componenti e rapporti tra essi di F e G (cicloesano, esanolo e TX-100). In questa ME la fase acquosa ha disciolto Glucosio e NH<sub>4</sub>OH, seguendo i rapporti molarli Glucosio/Ag<sup>+</sup> 5 e NH<sub>3</sub>/Ag<sup>+</sup> 1.4. L'aspetto è perfettamente trasparente e l'aggiunta viene effettuata tramite un imbuto sgocciolatore dopo aver atteso l'ora di idrolisi di FG. La ME H ha un valore di  $R_w$  pari a 27.1.

Dopo aver effettuato l'aggiunta di H alla ME FG, la nuova ME FGH viene portata a riflusso per 5 ore per poi purificare il precipitato bianco con le tecniche di separazione descritte nel paragrafo 3.1. Si noti che durante tutto il trattamento a reflusso viene mantenuta l'atmosfera di azoto nel sistema.

### 3.4 Sintesi di Ag/TiO<sub>2</sub> con aggiunte dirette.

I catalizzatori in questione vengono sintetizzati introducendo alcune modifiche alla sintesi tradizionale. I componenti organici rimangono cicloesano (99%, Sigma-Aldrich) come fase continua, Triton X-100 (Sigma-Aldrich) come surfattante e co-surfattante esanolo (98%, Sigma-Aldrich). I rapporti in moli fase continua/surfattante e co-surfattante/surfattante corrispondono rispettivamente a 1,17 e 0,46.

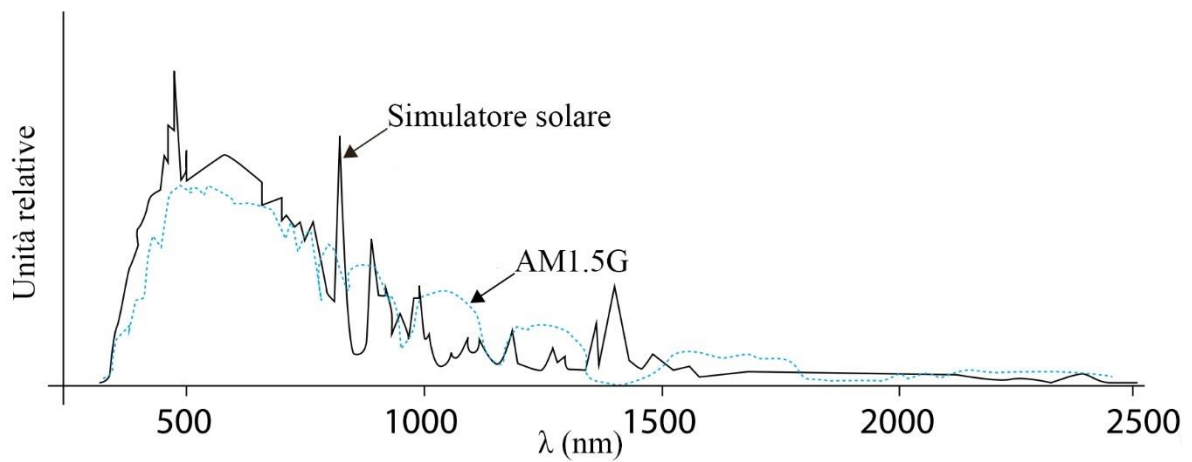


Una prima microemulsione (I) viene sintetizzata aggiungendo  $\text{HNO}_3$  5M (68%, VWR) in acqua distillata alla soluzione organica durante agitazione. Nella soluzione acquosa viene aggiunto il precursore di Argento ( $\text{AgNO}_3$ , ACS reagent,  $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich). Il fattore  $R_w$  della ME (A) equivale a 49. Il precursore organico del titanio, Titanio(IV) butossido [TBT] (97%, Sigma-Aldrich), viene disciolto in una soluzione organica (cicloesano, esanolo e TX-100) con le stesse quantità di I e si ottiene una soluzione limpida debolmente gialla (L). A questo punto L viene aggiunta lentamente ad I, mentre questa viene agitata, ottenendo una soluzione trasparente dal valore di  $R_w$  21,3. La soluzione viene agitata a temperatura ambiente per 1 ora.

È previsto l'utilizzo di una ME (M); I componenti organici di M sono gli stessi di I e L (cicloesano, esanolo e TX-100). Nella soluzione acquosa di (M) è previsto l'utilizzo di una base, che può essere NaOH (Sigma-Aldrich  $\geq 97.0\%$ , pellets) o  $\text{NH}_3$  acquosa (Sigma-Aldrich, 28%  $\text{NH}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99.99\%$ ) oppure TMAH ( $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich). La quantità di base è, solitamente, sub-stechiometrica rispetto alla quantità di acido aggiunto nella ME IL. Il rapporto Base/Acido è, infatti, 0.93. Nella fase acquosa della ME M viene aggiunto inoltre l'agente riducente, il Glucosio ( $\geq 99.5\%$  (GC), Sigma-Aldrich). La ME (M) viene aggiunta alla ME IL dopo aver atteso un determinato tempo di agitazione di quest'ultima. La sua apparenza è limpida quando viene utilizzata  $\text{NH}_3$  acquosa, mentre negli altri casi appare lattiginosa. Dopo l'aggiunta di (M), la soluzione ILM viene lavata tramite centrifugazione con etanolo e seccata per una notte a  $100^\circ\text{C}$ . In seguito, la polvere viene calcinata a  $400^\circ\text{C}$  per 3 ore. Viene mantenuta atmosfera di  $\text{N}_2$  nel sistema durante l'aggiunta della ME M alla ME IL.

### 3.5 Test fotocatalitici

I test fotocatalitici sono stati svolti in un reattore di vetro incamiciato collegato ad un sistema di termostatazione JULABO EH a glicole etilenico. Il sistema fotocatalitico è stato illuminato con un simulatore solare LOT Quantum Design LS0306 equipaggiato con una lampada ad arco allo xeno. Come riferimento per la radiazione solare viene utilizzato lo spettro AM1.5G, seguendo le indicazioni ASTM G-173-03. Lo spettro solare AM1.5G rappresenta una media fra la radiazione solare come appare quando il sole è allo zenith e quando è all'orizzonte. Come è possibile osservare in Figura 14, lo spettro di emissione del simulatore non ricalca perfettamente lo spettro solare, in particolare mostrando linee di emissione dello xeno nel range 450-470nm e nel range dell'infrarosso, ma l'approssimazione è più che sufficiente per gli scopi di questo lavoro.



**Figura 14** Confronto fra la radiazione solare AM1.5G e l'emissione del simulatore solare utilizzato

La procedura utilizzata per condurre i test fotocatalitici è la seguente: Nel foto-reattore (Figura 15) si caricano 20 mL una soluzione di glicerolo in acqua (7% v/v), dopodiché viene impostato il sistema di temostatazione a 30°C. Il catalizzatore viene pesato, con rapporto 0.5  $g_{cat}/L$  ed aggiunto alla soluzione. Il foto-reattore viene, quindi, chiuso da una finestra di quarzo e una pinza a tenuta stagna, poi viene fatto fluire azoto all'interno con una portata di 100mL/min per 20 minuti, in modo da stabilire l'equilibrio termodinamico, il tutto tenendo rigorosamente il setup al buio. L'agitazione della soluzione di reazione avviene tramite ancoretta magnetica. La reazione inizia quando viene acceso il simulatore solare. Solitamente la durata della reazione è di 6 ore, dopo le quali si fanno analisi GC in uno strumento off-line.



**Figura 15** apparato impiegato per condurre i test fotocatalitici

## 3.6 Tecniche di caratterizzazione

### 3.6.1 Dinami Light Scattering (DLS)

Le misurazioni DLS sono effettuate utilizzando uno strumento Malvern ZetasizerNano ZS in un intervallo tra 0.3 nm e 10000 nm. La sorgente di luce è un laser He – Ne con lunghezza d'onda di 633 nm e angolo di diffrazione  $\theta$  sul quale è posizionato il detector veloce di fotoni di  $173^\circ$ .

L'analisi è utile per determinare le dimensioni e la distribuzione di piccole particelle nelle soluzioni.

### 3.6.2 X-Ray Diffraction (XRD)

Per caratterizzare le polveri ottenute in termini di composizioni delle fasi e struttura cristallina sono effettuate analisi con uno strumento Philips PW1050/81 equipaggiato con monocromatore di grafite e controllato da un'unità PW1710 (Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418$  nm). Il range di angoli  $2\theta$  investigati sono da  $20^\circ$  a  $80^\circ$  ad una velocità di scanning di  $40^\circ/h$ .

Dagli spettri XRD vengono calcolate le dimensioni medie dei cristalliti, utilizzando l'equazione di Scherrer. In questo elaborato le dimensioni dei cristalliti vengono considerate come le dimensioni delle particelle.

### 3.6.3 analisi porosimetrica e di area superficiale ( $S_{BET}$ )

Le analisi di area superficiale e porosimetriche sono effettuate sul supporto calcinato su uno strumento Micromeritics ASAP2 020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System).

#### 3.6.4 Transmission Electron Microscope (TEM)

Le analisi TEM sono effettuate su un microscopio TEM/ STEM FEI TECNAI F20 a 200 keV combinato con spettrometro EDS (Energy Dispersive X – Ray Spectrometry) a 200 keV. Una piccola quantità del campione è analizzata per studiare la morfologia, le dimensioni e la distribuzione delle dimensioni delle particelle attive sulla superficie della titania. Con EDS è possibile fare analisi elementari in alcune aree del campione, comprendendo la composizione del campione.

#### 3.6.5 Scanning Electron Microscope (SEM)

Le analisi SEM/EDS sono state effettuate utilizzando uno strumento E-SEM Zeiss EVO 50 Series (Carl Zeiss, spa) equipaggiato con sistema di microanalisi INCA Energy 350 EDS (Oxford Instruments Analytical). Il voltaggio era 20kV e il tempo di collezione degli spettri 60 secondi.

#### 3.6.6 Diffuse reflectance spectroscopy (DRS).

I test Uv-vis sono stati registrati su uno strumento Perkin Elmer Lambda 19, caricato con una cuvetta di quarzo nel range 200-800 nm.

#### 3.6.7 Gas Cromatografia (GC)

I prodotti gassosi sono stati analizzati in GC Thermo Focus off-line con una colonna a setaccio molecolare al carbonio (CARBOSPHERE 80/100 6\*1/8). Il detector della macchina è un TCD. L'identificazione dei composti è stata ottenuta con una calibrazione utilizzando campioni commerciali.

#### 3.6.8 Analisi Termogravimetrica (TGA)

Le analisi Termogravimetriche (TGA) sono state effettuate sullo strumento TA SDT Q600, in atmosfera d'aria (flow rate 100 mL/min) con un riscaldamento da 20°C a 900°C. I campioni non hanno subito alcun tipo di pretrattamento. La quantità di polvere pesata per ogni analisi è di circa 10 mg.

#### 3.6.9 Desorbimento in Temperatura Programmata (TPD)

Le analisi di Desorbimento in Temperatura Programmata sono state effettuate in uno strumento Micromeritics Autochem II equipaggiato con un detector TCD e un analizzatore di massa (Cirrus II, MKS). Vengono caricati circa 0.05 g di polvere. L'analisi viene effettuata con O<sub>2</sub>/He al 5% v/v con un flusso di 20 mL/min. Gli step sono: incremento di temperatura da 60 fino a 900°C, con una rampa di riscaldamento di 10°C/min, un'isoterma a 900°C di 30 min, raffreddamento fino a 60°C

## 5 Risultati e discussione

Con l'obiettivo di migliorare le caratteristiche delle polveri sintetizzate sono stati investigati alcuni parametri la loro influenza nella morfologia del catalizzatore e nell'attività di PR. I parametri investigati sono:

- la neutralizzazione dell'ambiente acido di reazione con una soluzione basica di NaOH o NH<sub>4</sub>OH
- il trattamento a riflusso della sospensione di titania,
- il tempo di agitazione del precursore della titania (TBT),
- La modifica del catalizzatore con Ag,
- Metodo e ordine di aggiunta dei reagenti.

Un breve schema riassuntivo viene riportato in Tabella 3 con alcuni accenni alle principali condizioni operative delle sintesi.

Sintesi	ME o soluzione	Reagenti	Condizioni Operative
sintesi 3.2	D	Tx-100, esanolo, cicloesano, acqua, HNO <sub>3</sub>	lasciate in agitazione per determinati tempi (60,40 e 20 minuti)
	C	Tx-100, esanolo, cicloesano, TBT	
	E	Tx-100, esanolo, cicloesano, acqua, NaOH o NH <sub>4</sub> OH	aggiunta goccia a goccia
	trattamento per un'ora di riflusso		
sintesi 3.3	G	Tx-100, esanolo, cicloesano, acqua, HNO <sub>3</sub> , AgNO <sub>3</sub>	agitazione di 60 minuti
	F	Tx-100, esanolo, cicloesano, TBT	

	H	Tx-100, esanolo, cicloesano, acqua, NH <sub>4</sub> OH, Glucosio	aggiunta lentamente
	5 ore di riflusso		
sintesi 3.4	L	Tx-100, esanolo, cicloesano, acqua, HNO <sub>3</sub> , AgNO <sub>3</sub>	agitazione di 60 minuti
	I	Tx-100, esanolo, cicloesano, TBT	
	M	Tx-100, esanolo, cicloesano, acqua, NaOH, NH <sub>4</sub> OH, TMAH, glucosio	aggiunta velocemente
	nessun trattamento a riflusso		

**Tabella 3** informazioni sul tipo di sintesi effettuate nell'elaborato e paragrafo corrispondente nella tesi.

### 5.1 Neutralizzazione con NaOH

In primo luogo, si osserva l'effetto dell'aggiunta di NaOH per neutralizzare HNO<sub>3</sub> sulle caratteristiche morfologiche della TiO<sub>2</sub>, rispetto alla TiO<sub>2</sub> sintetizzata con una sintesi tradizionale per microemulsione (la sintesi tradizionale è riportata nel paragrafo 3.1 *sintesi di TiO<sub>2</sub> per microemulsione*).

Nella sintesi tradizionale l'acido nitrico viene utilizzato perché agisce sul pH dell'acqua all'interno delle micelle regolando le velocità relative di idrolisi e condensazione del precursore TBT. La sua presenza può sfavorire, però, la formazione di NPs metalliche nella ME, limitando le possibilità di modificare la TiO<sub>2</sub> ottenuta.

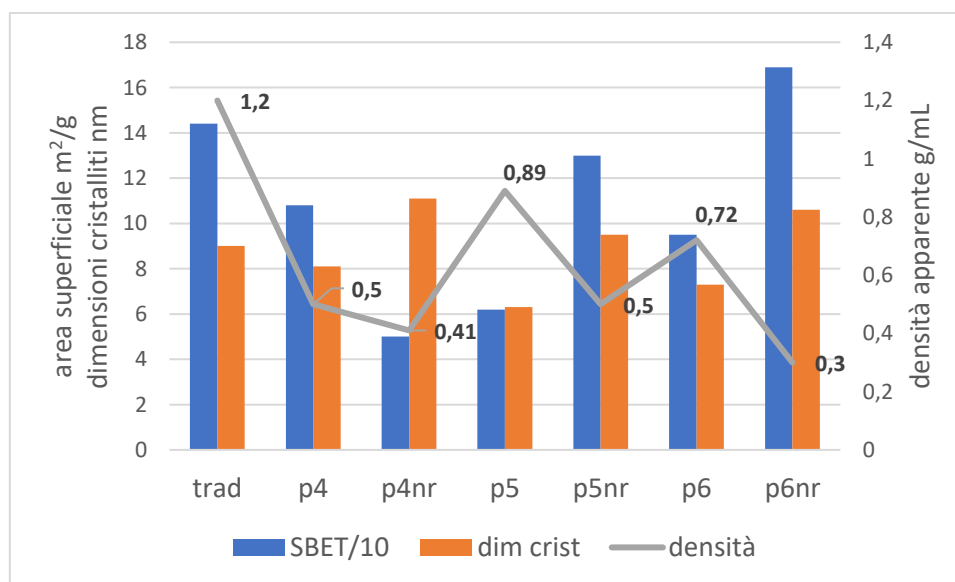
La fase acquosa della nuova microemulsione E (come spiegato nel paragrafo 3.2) prevede una quantità di base stechiometrica per neutralizzare HNO<sub>3</sub> nella microemulsione CD (paragrafo 3.1). La base viene aggiunta dopo un determinato tempo di agitazione del precursore. Infatti, è stato investigato l'effetto del tempo di idrolisi del TBT in presenza di acido nitrico, prima di

essere neutralizzato, sulle proprietà del solido. La scelta di osservare entrambi i parametri allo stesso momento è dovuta all'impossibilità di slegarli durante la riproduzione della sintesi. Prima di aggiungere la soluzione E (soluzione con la soda, paragrafo 3.2) con la base si attende un certo tempo (20, 40, 60 minuti) in cui la soluzione CD (ME con precursore TBT ed HNO<sub>3</sub>, paragrafo 3.2) viene lasciata sotto agitazione. La soluzione CDE viene poi divisa in due aliquote, una delle quali è portata a riflusso per un'ora, mentre l'altra no. Si è deciso di dividere in due aliquote in modo da poter analizzare campioni provenienti dallo stesso batch di sintesi. Questo ha permesso di analizzare l'effetto del trattamento a riflusso su tutti i campioni sintetizzati. Infine, si noti che entrambe le aliquote subiscono i trattamenti di purificazione descritti nella parte sperimentale. Si osserva che una volta aggiunta la soluzione E (paragrafo 3.2) si ottiene una soluzione simile ad un gel, dovuta, probabilmente, alla veloce condensazione del precursore. La formazione di gel viene osservata ogni volta dopo l'aggiunta della soluzione E (paragrafo 3.2), indipendentemente dalle altre condizioni sperimentali. Le aliquote che non subiscono il trattamento a riflusso mostrano comunque sedimentazione delle particelle di titania.

In Tabella 4 vengono riportati i risultati ottenuti dalle analisi effettuate sulle polveri calcinate a 400°C per 180 minuti, 2°C/min.

Sintesi	nome	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$\rho_{app}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Resa (%)
Sintesi tradizionale	Trad	144	1.2	67
60 min. con riflusso	P4	108	0.5	76
60 min. senza riflusso	P4nr	50	0.41	
40 min. con riflusso	P5	62	0.89	90
40 min. senza riflusso	P5nr	130	0.50	
20 min. con riflusso	P6	95	0.72	91
20 min. senza riflusso	P6nr	169	0.30	

**Tabella 4** risultati delle sintesi effettuate neutralizzando con NaOH. La dimensione dei cristalliti viene riportata rispetto alle fasi singole.



**Figura 16** Risultati relativi alla morfologia delle polveri ottenute. Le etichette dati (nero, in grassetto) sono riferite ai valori di densità. Viene riportata anche la dimensione dei cristalliti (Tabella 4)



In primo luogo, si può notare in Tabella 4 come la densità apparente dei solidi sia sempre inferiore nelle sintesi effettuate con neutralizzazione. Si osserva, inoltre, che i valori di densità risultano sempre maggiori nelle sintesi in cui viene effettuato il reflusso. Il valore di densità più basso si ottiene con la prova di 20 minuti di idrolisi. I valori di densità che discostano meno tra loro sono quelli delle sintesi di 60 minuti di idrolisi. È probabile che un tempo lungo di idrolisi porti alla coalescenza dei nuclei appena formati di  $\text{TiO}_2$ , ottenendo così aggregati più impaccati. L'effetto descritto potrebbe rendere meno evidente la diminuzione di densità che si osserva in assenza di reflusso e giustificare la poca differenza dei valori di densità dei campioni P4 e P4nr, che sembra essere controtendenza.

Ottenere un supporto con densità apparente più bassa può essere un indice positivo per le polveri, perché presenta una situazione favorevole per l'attività fotocatalitica. Una minor densità, infatti, favorisce una miglior dispersione della titania in soluzione, favorendo l'assorbimento di luce.

A tal proposito si può osservare il valore dell'area superficiale. Nelle prove di 20 e 40 minuti si osserva un valore maggiore nelle sintesi che non hanno subito il trattamento a reflusso. La sintesi con 60 minuti di idrolisi non presenta queste correlazioni; la densità più bassa della sintesi senza reflusso è accompagnata da un valore dell'area superficiale inferiore rispetto a quello ottenuto effettuando il trattamento. Questa inversione di tendenza è difficile da spiegare; probabilmente il precipitato molto impaccato, in presenza di alta temperatura, subisce una modifica della superficie che ne modifica la superficie disponibile.

Alla luce delle precedenti osservazioni si può affermare che la sintesi di 20 minuti senza reflusso mostra un risultato promettente, maggiore anche della sintesi effettuata con il metodo tradizionale. Le polveri sintetizzate presentano, infatti, area superficiale maggiore e densità minore rispetto al campione sintetizzato con sintesi tradizionale, due informazioni che potrebbero favorire l'attività catalitica.

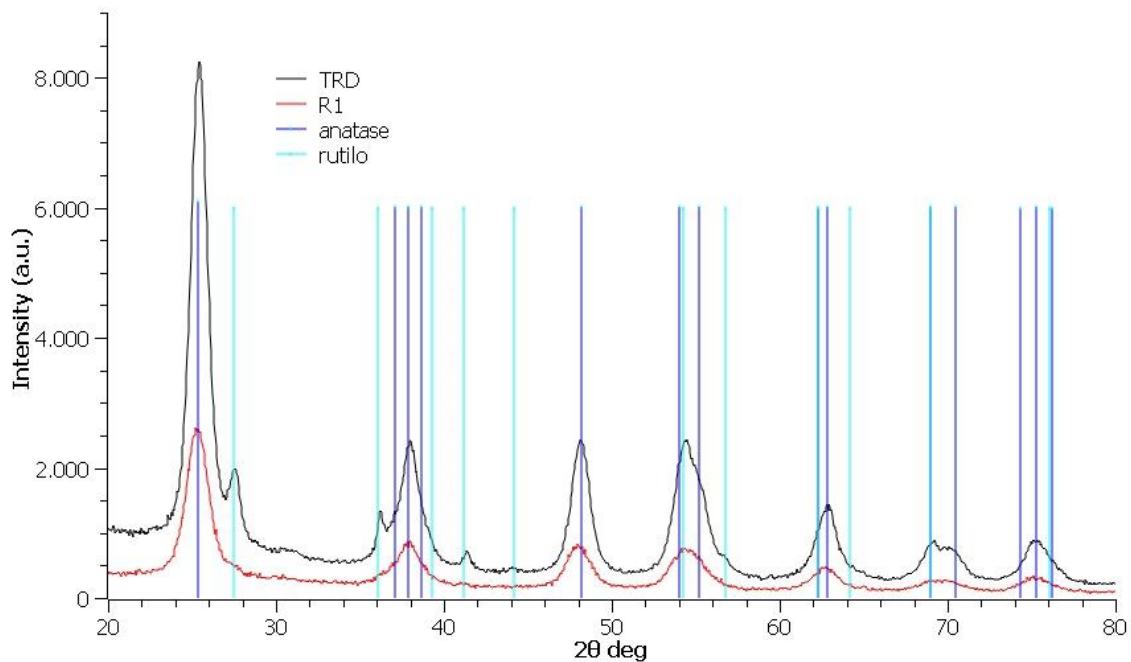
#### 5.1.2 Analisi XRD

Tutte le polveri vengono analizzate con tecnica XRD al fine di osservare le fasi cristalline presenti (Tabella 5, Figura 17-18). Dalle analisi XRD risulta presente solo la fase cristallina anatase nei campioni prodotti, sia in presenza che in assenza del trattamento a reflusso (Figura 18). La tecnica tradizionale di sintesi riporta, invece, la presenza di rutilo nel campione. Si può osservare in Tabella 5 la differenza di dimensioni tra i cristalliti di anatase e quelli di rutilo. Il rutilo nel campione con tecnica tradizionale deve la sua comparsa, probabilmente, al tempo

maggiore di trattamento a riflusso che provoca una trasformazione di una parte di anatase in rutilo. L'ipotesi appena formulata può essere confermata da una sintesi tradizionale portata a termine con solo un'ora di riflusso (soprannominato R1). In questo caso, si nota, infatti, la sola presenza di fase cristallina anatase nel pattern delle polveri (Figura 17). Probabilmente la trasformazione da anatase in rutilo viene favorita dal trattamento prolungato a riflusso (5h) della sospensione di titania (paragrafo 3.1). Per questo motivo nelle sintesi di questo elaborato si è utilizzato un riflusso di 1h, che, come evidenziato dalla Figura 18, non porta alla formazione di rutilo.

<b>nome</b>	<b>Caratteristiche della sintesi</b>	<b>Fasi cristalline</b>	<b>Dim. Crist. (nm)</b>
<b>Trad</b>	Sintesi tradizionale	Anatase 93%, Rutilo 7%	A 9 R 14
<b>P4</b>	60 min. con riflusso	Anatase 100%	8
<b>P4nr</b>	60 min. senza riflusso	Anatase 100%	11
<b>P5</b>	40 min. con riflusso	Anatase 100%	6
<b>P5nr</b>	40 min. senza riflusso	Anatase 100%	10
<b>P6</b>	20 min. con riflusso	Anatase 100%	7
<b>p6nr</b>	20 min. senza riflusso	Anatase 100%	11

**Tabella 5** risultati delle analisi XRD effettuate sui campioni. I risultati sono riportati in forma grafica in Figura 16.



**Figura 17** risultati XRD di campioni prodotti con sintesi tradizionale (paragrafo 3.1) ma tempi diversi di trattamento a riflusso. In figura sono riportati i pattern di anatase e rutile. (TRD = 5 ore, R1 = 1 ora).

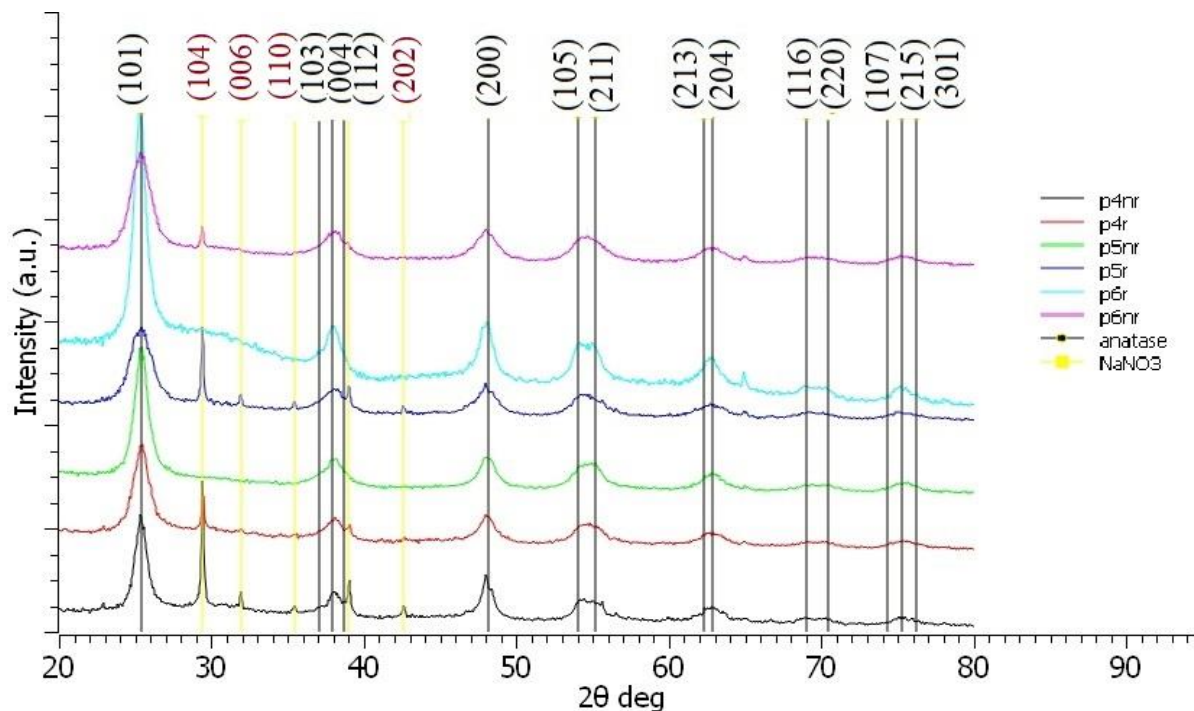
In Figura 18 vengono riportati i risultati delle XRD analisi effettuate per i campioni dopo la neutralizzazione. Si noti come la tecnica di lavaggio con etanolo per centrifugazione non è sufficiente per la rimozione efficace del sale  $\text{NaNO}_3$  che si forma durante la neutralizzazione. Si notano, infatti, i suoi riflessi caratteristici nello spettro delle polveri. Ulteriori prove hanno mostrato come l'utilizzo di solventi diversi dall'etanolo permetta una migliore purificazione del catalizzatore durante la centrifugazione. Il solvente testato che ha riportato l'eliminazione del sale è il metanolo.

La determinazione delle dimensioni delle particelle è stata effettuata utilizzando l'equazione di Scherrer. Rispetto al campione ottenuto con la tecnica tradizionale si osserva che i campioni sottoposti a trattamenti di refluxo presentano dimensioni delle particelle inferiori. È probabile che questo risultato sia legato alla diminuzione dell'acidità dell'ambiente, come già citato nel paragrafo 1.12 ma anche ad un tempo inferiore di trattamento a riflusso. A favore di quest'ultima ipotesi si possono osservare i risultati ottenuti variando solo il tempo del trattamento a refluxo (sintesi paragrafo 3.1). Si osserva, infatti, nel campione tradizionale con tempo di refluxo inferiore (R1) una dimensione dei cristalliti inferiore rispetto al campione

tradizionale (7 nm contro 9 nm). In ogni caso, il campione con dimensioni più piccole è quello con tempo di idrolisi di 40 min.

Un altro punto saliente è che i campioni non sottoposti a trattamento a riflusso mostrano dimensioni delle particelle maggiori, sia rispetto alla sintesi tradizionale che alle prove corrispondenti di idrolisi. Il campione con il valore più piccolo rimane, anche in questo caso, ottenuto dalla sintesi con 40 minuti di idrolisi. Si osserva che il trattamento a riflusso porta una trasformazione che diminuisce l'area superficiale e contemporaneamente porta ad una diminuzione delle dimensioni delle particelle. Si può ipotizzare che questa trasformazione avvenga sul network di titania che si forma per condensazione del TBT, portando ad una sua frammentazione oppure ad un impaccamento delle strutture, oppure potrebbe essere legata alla presenza di impurità ( $\text{NaNO}_3$ ) nelle polveri; queste ipotesi potrebbero giustificare i risultati delle caratteristiche morfologiche dei campioni.

Pertanto, alla luce della caratterizzazione morfologica, ci si aspetta che i campioni sintetizzati possano mostrare una migliore attività catalitica nella reazione di fotoreforming del glicerolo, rispetto al materiale tradizionale (paragrafo 3.1). L'ipotesi è sostenuta dal fatto che i campioni mostrino densità e dimensione delle particelle inferiori, e, in alcuni casi, area superficiale maggiore.



**Figura 18** risultati analisi XRD ottenuti dai campioni. Vengono riportati i riflessi caratteristici di anatase e  $\text{NaNO}_3$ . Gli indici di Miller in nero sono riferiti alla titania, quelli in rosso al sale di sodio. r= riflusso, nr = assenza di riflusso.

### 5.1.3 Resa

La resa viene calcolata considerando la somma delle aliquote ottenute con trattamenti diversi ma stesso tempo di idrolisi. Lo scopo è verificare se l'opzione di neutralizzare l'ambiente acido favorisca o no il recupero della titania dalle micelle.

Si può osservare come la resa risulti sempre maggiore nel caso di neutralizzazione, con il risultato più alto per tempi di idrolisi inferiori. Probabilmente la neutralizzazione, aumentando la velocità di idrolisi del TBT, porta ad una maggiore quantità di TBT che riesce a idrolizzare durante la sintesi e a partecipare alla formazione di legami Ti-O.

### 5.2 Neutralizzazione con $\text{NH}_4\text{OH}$

I risultati ottenuti attraverso l'utilizzo di un agente neutralizzante hanno mostrato risultati promettenti. Si è ipotizzato che l'effetto della forza basica possa influire anch'esso sulla morfologia delle polveri sintetizzate. È stato, quindi, deciso di ripetere lo stesso schema di parametri delle sintesi da studiare ma utilizzando una base diversa, in questo caso  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Inoltre, la presenza di un elemento dopante, come N, nella titania, risulta avere effetti positivi nella fotocatalisi<sup>88</sup>. Per testare, quindi, la possibilità che le nuove condizioni di reazione introducano N nella struttura, si è deciso di modificare il rapporto Base/Acido, osservandone anche gli effetti sulla morfologia delle polveri. Infine, l'uso di questa base evita la formazione di sali di sodio, la cui rimozione dal catalizzatore è risultata difficoltosa.

I parametri osservati nella produzione dei campioni sono:

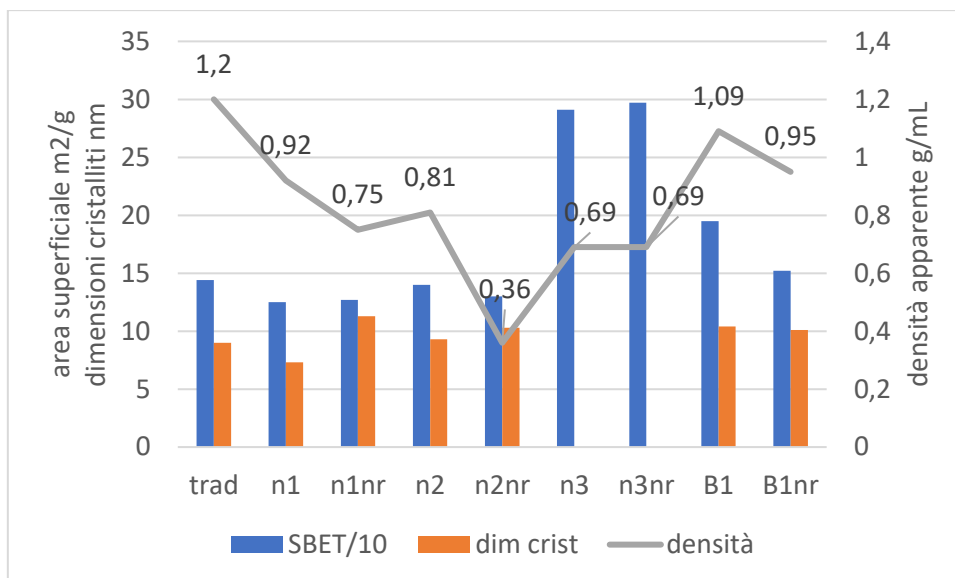
- la neutralizzazione dell'ambiente acido di reazione con una soluzione basica di  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,
- il trattamento a riflusso della sospensione di titania,
- il tempo di agitazione del precursore della titania (TBT),
- il rapporto Agente neutralizzante/acido

I test di neutralizzazione con  $\text{NH}_4\text{OH}$  vengono fatti per osservare come cambiano le caratteristiche morfologiche delle polveri sintetizzate. Si aggiunge la ME di  $\text{NH}_4\text{OH}$  dopo tempi di idrolisi diversi: 20, 40 e 60 minuti, in maniera analoga a quanto è stato fatto nel caso della microemulsione con sodio idrossido. Queste prove prevedono che la quantità di  $\text{NH}_4\text{OH}$  sia stechiometrica con l'acido nitrico per stabilire un punto di partenza per ulteriori investigazioni sulla questione. Come già accennato, viene effettuata anche una prova con rapporti  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{HNO}_3$  2:1 con tempo di idrolisi del precursore di 60 minuti.

Di ogni campione vengono raccolte due aliquote del precipitato ottenuto dopo l'aggiunta della ME di ammoniaca, una subisce un trattamento a riflusso di 1 ora, mentre l'altra viene direttamente purificata. In Tabella 6 vengono riportati i risultati ottenuti dalle analisi dei campioni prodotti. Inoltre, in Figura 19 vengono riportate graficamente le proprietà morfologiche dei campioni.

nome	Caratteristiche della sintesi	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Dim. Crist. (nm)	Fasi cristalline	$\rho_{app}$ ( $g/cm^3$ )
<b>trad</b>	Sintesi tradizionale in ME di riferimento	144	A 9 R 13.7	A 93% R 7%	1.2
<b>N1</b>	60 min. con riflusso	125	7	A	0.92
<b>N1nr</b>	60 min. senza riflusso	127	11	A	0.75
<b>N2</b>	40 min. con riflusso	140	9	A	0.81
<b>N2nr</b>	40 min. senza riflusso	130	10	A	0.36
<b>N3</b>	20 min. con riflusso	291	-	Amorfo	0.69
<b>N3nr</b>	20 min. senza riflusso	297	-	Amorfo	0.69
<b>B1</b>	NH <sub>4</sub> OH/HNO <sub>3</sub> 2/1	195	10	A	1.09
<b>B1nr</b>	NH <sub>4</sub> OH/HNO <sub>3</sub> 2/1 senza riflusso	152	10	A	0.95

**Tabella 6** risultati delle sintesi effettuate neutralizzando con NH<sub>4</sub>OH; A = anatase, R = rutile. La dimensione dei cristalliti viene riportata rispetto alle singole fasi.



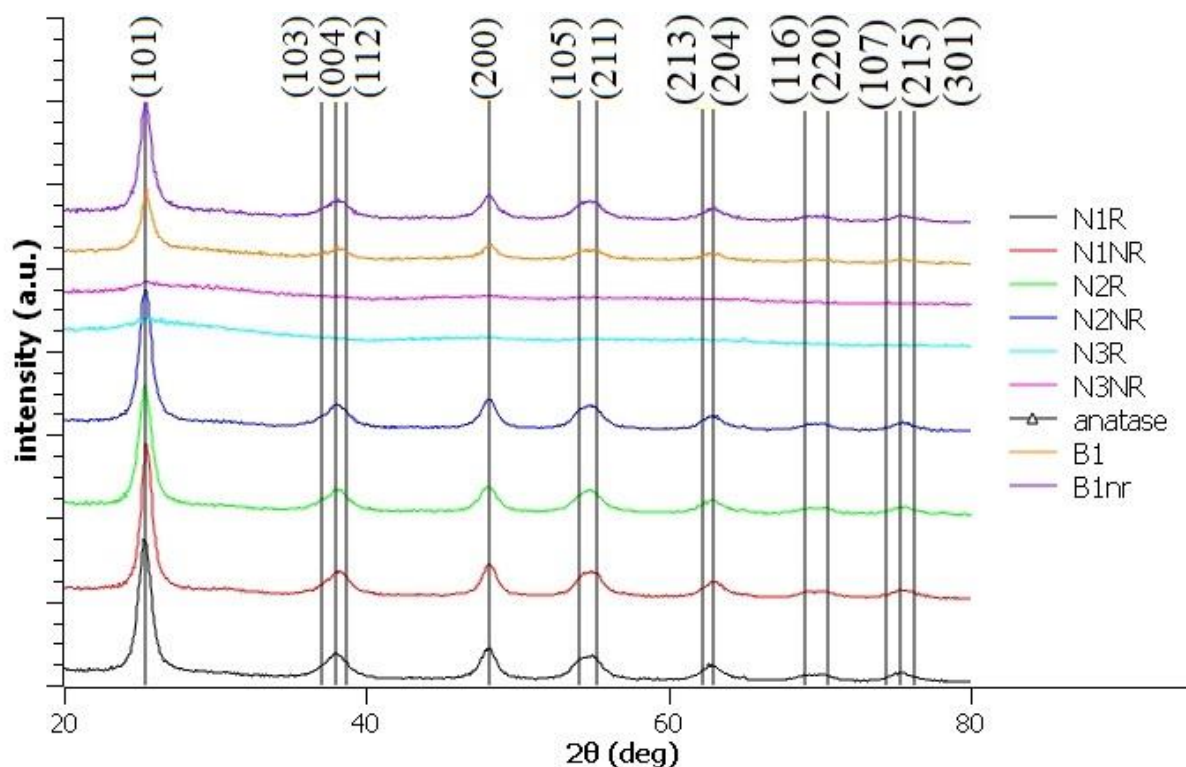
**Figura 19** Risultati della neutralizzazione con  $\text{NH}_4\text{OH}$  resi graficamente. L'asse delle ordinate a destra si riferisce ai valori di densità. Le etichette dei dati si riferiscono ai valori di densità

In primo luogo, dai valori riportati si può osservare come la densità apparente delle polveri sia, in ogni campione, inferiore a quella della polvere ottenuta con la sintesi tradizionale in ME. Si osserva, tranne che nella prova di 20 minuti, una leggera diminuzione della densità apparente in assenza del trattamento a riflusso. La diminuzione dei valori di densità risulta legata alla diminuzione del tempo di agitazione del precursore di Titania. Tuttavia, osservando i campioni N1 e B1, si nota che utilizzare una quantità maggiore di agente neutralizzante (nel caso di B1) produce una polvere con densità maggiore a parità di tempo di agitazione del precursore. Probabilmente tempi lunghi di agitazione permettono l'accrescimento delle catene di Ti-O appena idrolizzate, che con l'aggiunta di ulteriore  $\text{NH}_4\text{OH}$  acquosa si uniscono e producono solidi con area superficiale inferiore.

Osservando i valori di area superficiale delle polveri, si nota come l'utilizzo di  $\text{NH}_4\text{OH}$  non migliori sensibilmente le qualità delle polveri. I valori fino a 40 minuti risultano di poco inferiori alla sintesi tradizionale; fanno eccezione i campioni con tempo di agitazione 20 minuti e con rapporto maggiore di neutralizzante (2:1, campione B1) che mostrano un aumento netto di area superficiale. Per spiegare questo ulteriore risultato si può ipotizzare che una maggiore quantità di base agisca in modo da formare più centri di nucleazione, producendo polveri con  $S_{\text{BET}}$  maggiore. La presenza o meno del trattamento a riflusso non produce evidenti discostamenti dei risultati ottenuti, se non per i campioni B1 e B1nr, dove l'assenza di riflusso produce una diminuzione dell'area superficiale. Si può osservare, per quanto riguarda i

campioni ottenuti tramite neutralizzazione con  $\text{NH}_4\text{OH}$  come la diminuzione di densità apparente corrisponda all'aumento di area superficiale dei campioni. I campioni N3 e N3nr, anche dopo calcinazione, sembrano essere amorfi, probabilmente perché il breve tempo di agitazione (20 min.) non è sufficiente a formare delle strutture ordinate di titania.

Di seguito in Figura 20 vengono riportati gli spettri XRD ottenuti dai campioni.



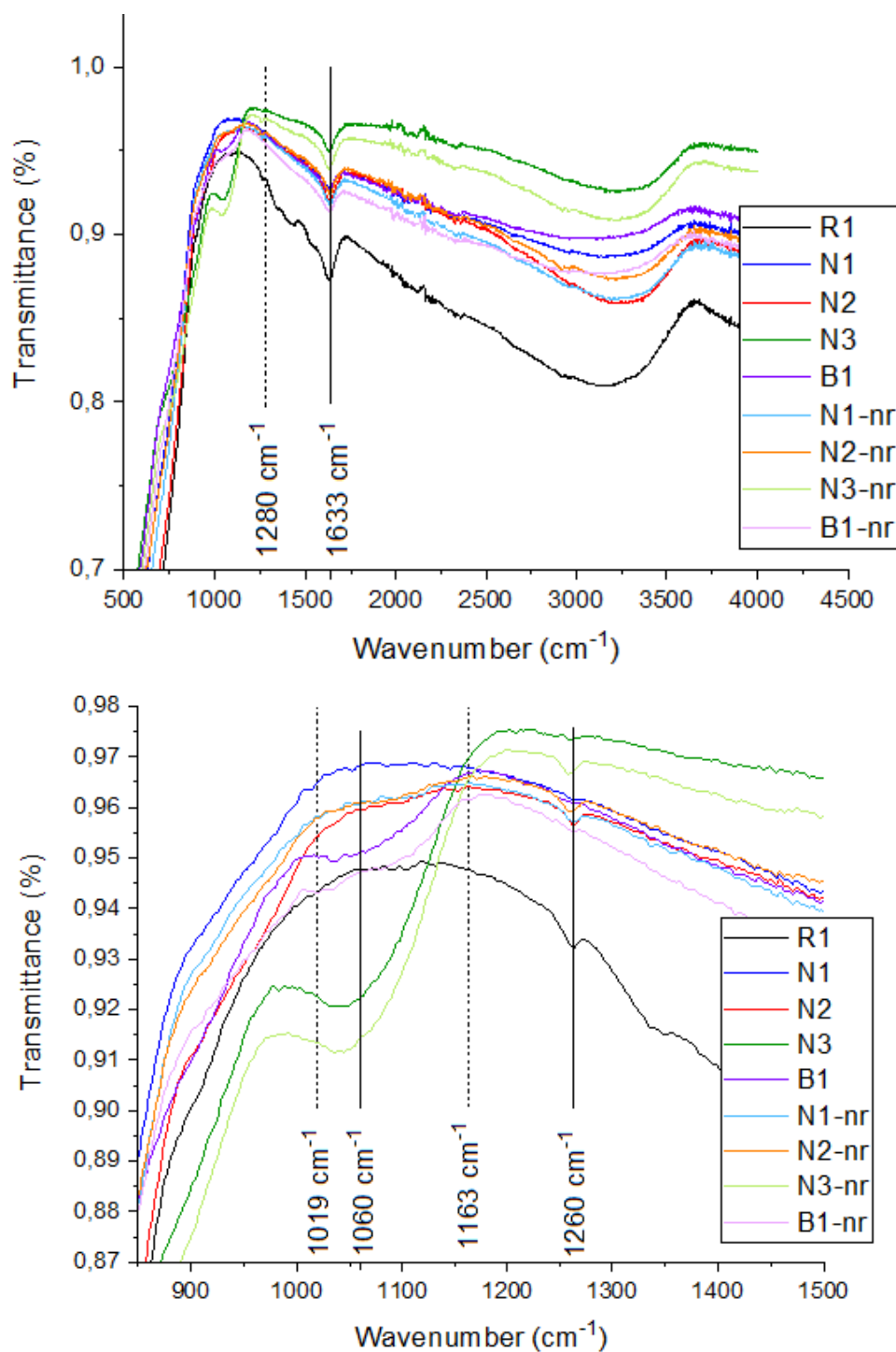
**Figura 20** Risultati analisi XRD ottenute dai campioni. Vengono riportati i riflessi caratteristici della titania. R= riflusso, NR=assenza di riflusso.

Dagli spettri risulta presente solo la fase cristallina anatase, senza tracce di sali dovuti alla neutralizzazione. Non si osserva la formazione di altre fasi cristalline in presenza di riflusso; infatti, è riportato in letteratura che un possibile sale prodotto alla neutralizzazione,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , è solubile negli alcoli<sup>119</sup>. Si può quindi affermare che le condizioni della sintesi assicurano selettivamente la formazione di anatase. Inoltre, In questo caso, si può considerare la centrifugazione con etanolo efficiente nella rimozione dei contaminanti inorganici. Gli spettri XRD, inoltre, sono stati utilizzati per la determinazione delle dimensioni delle particelle, che è stata effettuata utilizzando l'equazione di Scherrer. I risultati sono stati riportati nella Tabella 6



Osservando la Figura 20, infine, si può notare l'assenza di nuove specie dovute alla presenza di N nella struttura cristallina dell'anatase.

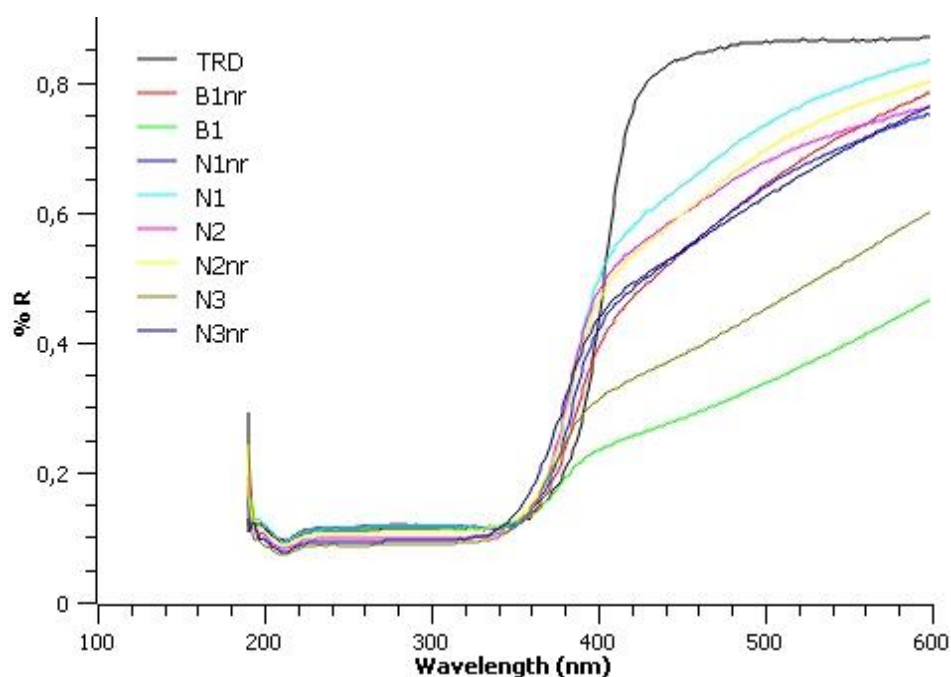
Sui campioni sono state effettuate analisi ATR, riportate in Figura 21. L'obiettivo è osservare, se possibile, delle interazioni tra titania ed azoto, nell'ipotesi che si sia formato un ossido di titanio dopato con azoto.



**Figura 21** Analisi ATR effettuate sulle polveri con annesso zoom (in basso). R = sintesi tradizionale di riferimento, nr = assenza di riflesso. Sono riportati dei segnali significativi<sup>98,99</sup>.

Negli spettri, i picchi indicati  $1019\text{ cm}^{-1}$ ,  $1163\text{ cm}^{-1}$ ,  $1280\text{ cm}^{-1}$  corrispondono rispettivamente al bending O-N-O, allo stretching N-O e complessi  $\text{TiO}_2\text{-NO}$  superficiali<sup>98,99</sup>. Dagli spettri ottenuti i campioni N3, N3nr, B1 e B1nr mostrano un leggero picco vicino a quelli indicati ( $1060\text{ cm}^{-1}$ ), in misura maggiore rispetto agli altri campioni. Tuttavia, un'assegnazione precisa risulta piuttosto difficoltosa, a causa del leggero shift. Si nota inoltre in tutti i campioni, anche nel tradizionale, un leggero picco attorno  $1260\text{ cm}^{-1}$  dovuto alla specie N-O, probabilmente a causa del reagente  $\text{HNO}_3$  presente nella sintesi. Il picco a  $1633\text{ cm}^{-1}$  è attribuito alla specie O-H, dovuta all'umidità atmosferica.

La capacità di assorbimento luminoso dei catalizzatori nel range Uv-visibile è stata misurata tramite Spettroscopia di Riflettanza Diffusa (DRS). In Figura 22 sono riportati gli spettri ottenuti dall'analisi dei campioni. È interessante notare che i campioni riportano una colorazione debolmente gialla che risulta più intensa nei campioni N3 e B1, mentre la sintesi tradizionale produce una polvere bianca; si può supporre che la colorazione sia dovuta alla presenza di N all'interno della struttura della titania<sup>120</sup>, come ipotizzato in letteratura.



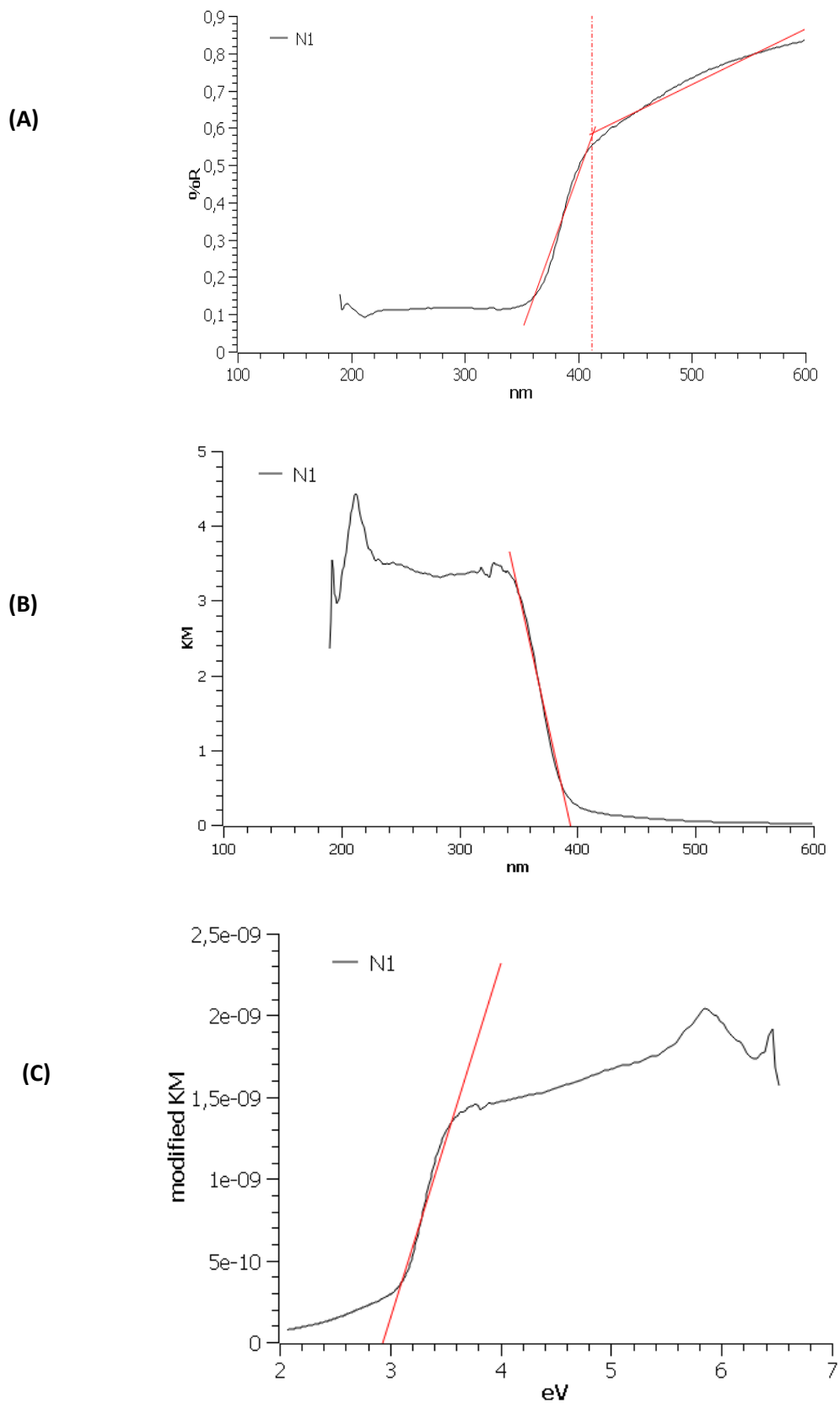
**Figura 22** Spettri in riflettanza (DRS) delle diverse polveri.

La Figura 22 mostra come tutti i materiali preparati abbiano il margine di assorbimento nella regione Uv, al di sotto dei 400 nm, che è una caratteristica dell'assorbimento della  $\text{TiO}_2$ , in particolare anatase.

Si può, tuttavia, osservare come nel range del visibile (400-600 nm) ci sia un miglioramento dell'assorbimento della radiazione luminosa. Lo spettro del campione con sintesi tradizionale in ME non assorbe radiazione luminosa nel range visibile. Il campione N1 presenta già assorbimento, in misura inferiore agli altri campioni. Si individuano poi dei gruppi di campioni con assorbimento molto simile, rispettivamente N2nr ed N2 e poi B1nr, N1nr, N3nr. Infine, in misura maggiore rispetto ai campioni precedenti, i campioni N3 e B1 presentano l'assorbimento di luce più intenso. In primo luogo, si osservi che, la presenza o meno di reflusso influisce in maniera significativa nei campioni trattati con 60 minuti di idrolisi del precursore (N1 e B1, N1nr e B1nr) mentre negli altri casi la differenza non è così netta. Per quanto riguarda, invece, il tempo di idrolisi del precursore, si osservi come a tempi inferiori corrisponda maggiore assorbimento di luce nel range visibile. Non è semplice riuscire a correlare il tempo di agitazione con l'assorbimento di luce, ma probabilmente l'assorbimento sia legato alla quantità di impurezze di N incorporato nella struttura di titania.

È possibile, inoltre, dagli spettri in riflettanza calcolare il band gap del materiale, utilizzando lo spettro così com'è oppure attraverso manipolazioni, passando per la funzione Kubelka-Munk o per il Tauc plot. È stato scelto di calcolare il band gap dei campioni prodotti, utilizzando tutte e tre le tecniche, per osservare dei possibili cambiamenti introdotti dalla presenza di  $\text{NH}_4\text{OH}$  nell'ambiente di reazione.

A scopo illustrativo, vengono riportati dei grafici in cui viene mostrato come è stato calcolato il band gap dei campioni (Figura 23).



**Figura 23** esempio di calcolo del band gap con le tre tecniche descritte. (A) metodo con riflettanza, (B) utilizzando la funzione Kubelka-Munk, (C) utilizzando il metodo Tauc Plot. Il campione di riferimento è N1.

Di seguito vengono riportati in Tabella 7 i risultati ottenuti applicando le stesse operazioni a tutti gli altri campioni.

<b>Campione</b>	<b>Riflettanza</b>	<b>KM</b>	<b>Tauc Plot</b>
<b>TRD</b>	2.93	3.05	2.92
<b>N1</b>	3.01	3.14	2.94
<b>N1nr</b>	3.07	3.12	2.93
<b>N2</b>	3.07	3.18	3.01
<b>N2nr</b>	3.03	3.12	2.96
<b>N3</b>	3.16	3.15	2.87
<b>N3nr</b>	3.09	3.19	2.95
<b>B1</b>	3.19	2.97	2.64
<b>B1nr</b>	3.02	3.10	2.93

**Tabella 7** valori calcolati di band gap (eV) con metodologie differenti.

Dai dati in tabella non risultano differenze evidenti di band gap tra i diversi campioni, che presentano tutti valori attorno a 3 eV, simile a quello della sintesi tradizionale. Non risulta possibile individuare una chiara tendenza legata alle condizioni sperimentali definite precedentemente. I risultati ottenuti con tecniche diverse restituiscono valori di poco differenti gli uni dagli altri.

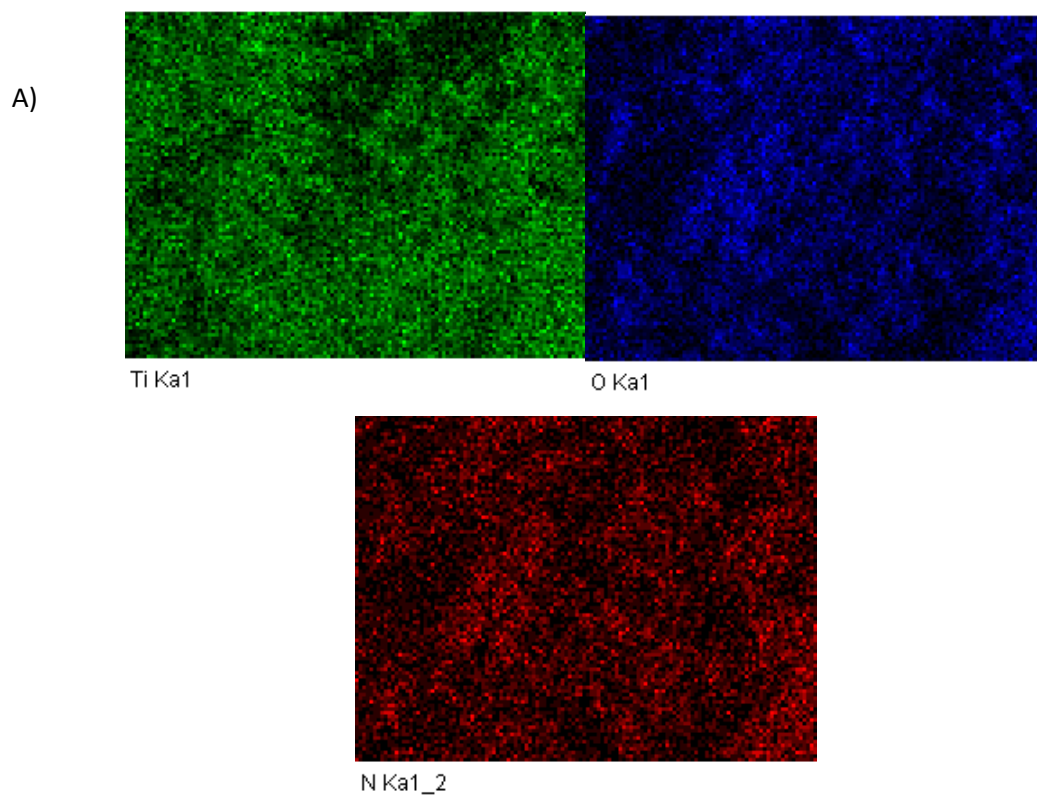
Alcuni campioni (N1, N3, B1) della serie sono stati selezionati per essere analizzati con tecnica SEM-EDX. L'idea è quella di osservare la distribuzione di N sulla titania ed ottenere una stima della quantità depositata con la sintesi.

<b>Campione</b>	<b>% N (peso)</b>
<b>N1</b>	14.22
<b>N3</b>	13.74
<b>B1</b>	13.51

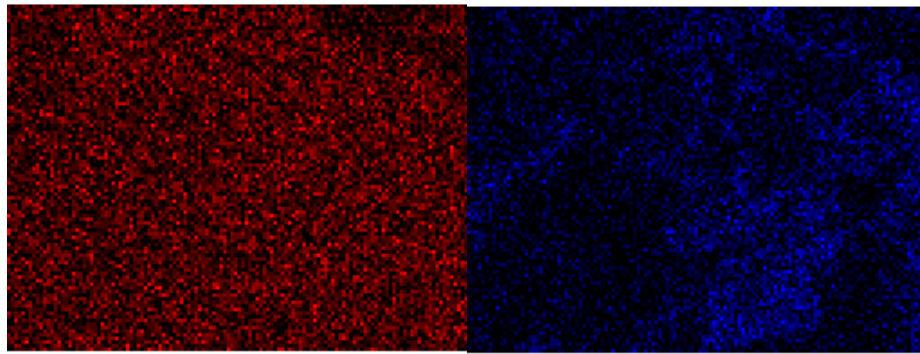
**Tabella 8** risultati delle analisi EDX sui campioni

Dal risultato delle analisi EDX (Tabella 8) si può osservare una stima dell'azoto depositato. La quantità di N depositato non differisce significativamente per le sintesi. Non sembrano influire il tempo di agitazione o la quantità di reagente nella deposizione di N sulla superficie di titania. Probabilmente questo è correlato alla fonte di N ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) presente nella sintesi e in caso si utilizzasse un reagente diverso si potrebbero osservare degli andamenti non presenti in queste prove.

In Figura 24 vengono riportate le immagini SEM effettuando una mappatura della superficie dei campioni.

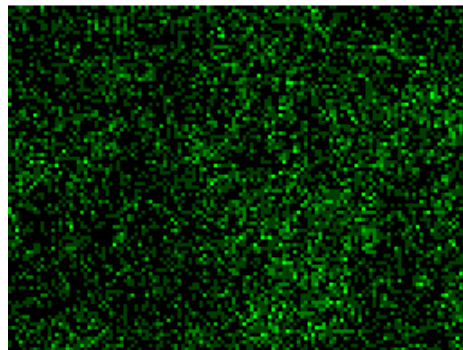


B)



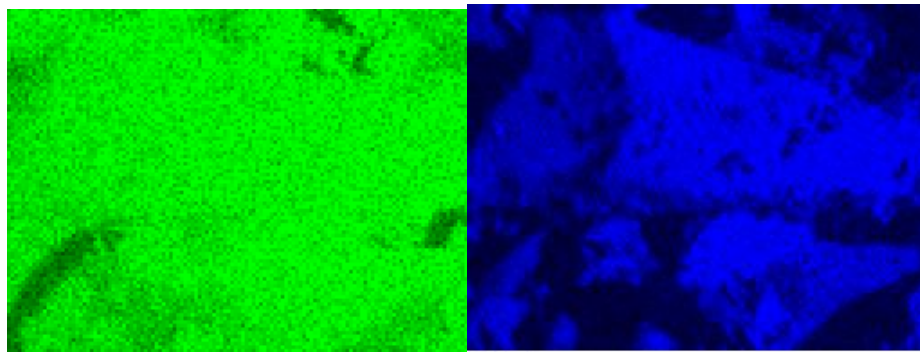
Ti Ka1

O Ka1



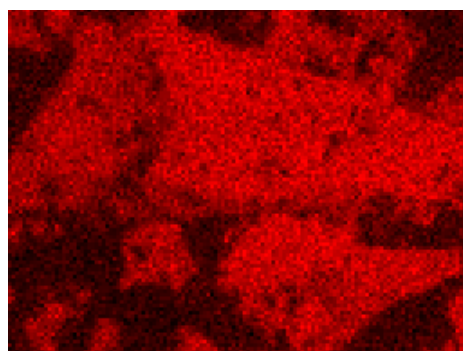
N Ka1\_2

C)



Ti Ka1

O Ka1

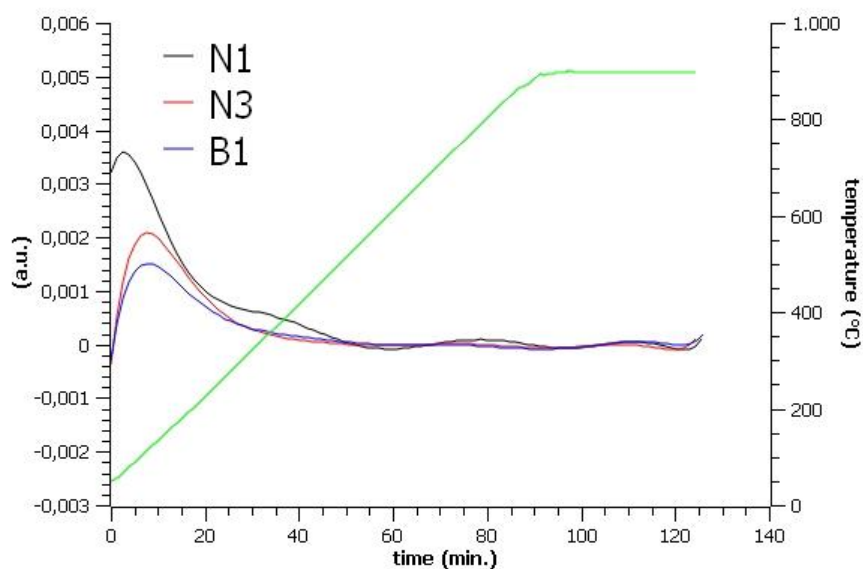


N Ka1\_2

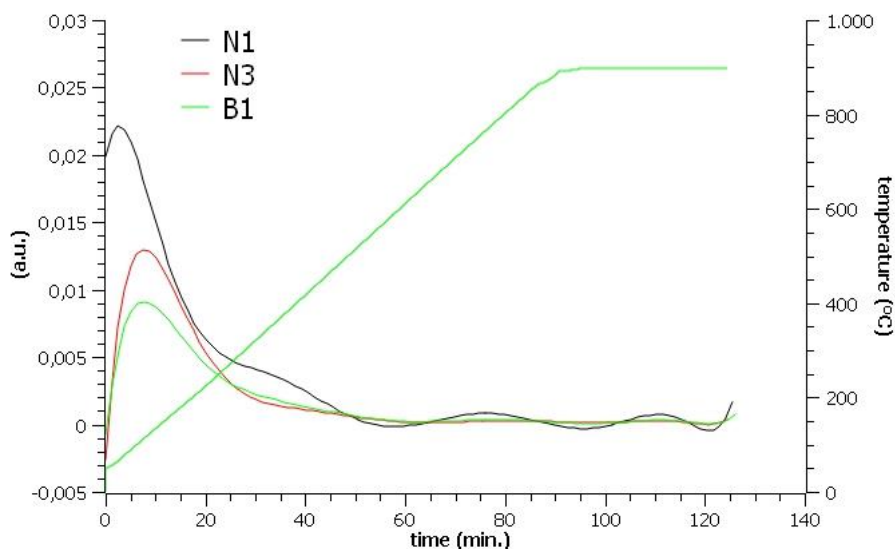
**Figura 24** Immagini SEM. I colori indicano diversi elementi riportati. A) N1, B) N3, C) B1.

Dalle immagini si può osservare come l'azoto sia ben disperso sulla struttura della titania. La tecnica dell'EDX non permette di distinguere tra composti azotati o azoto presente nella struttura della titania. Potrebbe quindi trattarsi di specie di ossidi di azoto o ammoniaca adsorbite, chimicamente o fisicamente sulla titania. Questa ipotesi potrebbe essere confermata dall'utilizzo della tecnica FTIR, anche se in Figura 21 viene riportato lo spettro ATR delle polveri ed è difficile distinguere dei picchi caratteristici di specie di ossidi di azoto. La determinazione precisa della specie di N sulla superficie della titania potrebbe essere completata attraverso l'impiego della tecnica XPS, però non disponibile al tempo della produzione di questo elaborato. In tal caso sarebbe stato possibile confrontare i risultati con quelli della letteratura in modo da determinare la natura dei legami presenti (Ti-N, N-N, N-O ecc.)<sup>121</sup>. Ciononostante, ulteriori informazioni interessanti sulla natura della deposizione si possono ottenere osservando la polvere in Ossidazione con Temperatura Programmata (TPO)<sup>121</sup>, analizzando con uno spettrometro di massa i prodotti desorbiti.

Viene quindi condotta un'analisi TPO sui campioni selezionati (N1, N3 e B1) per caratterizzare la natura della deposizione di azoto. I risultati sono riportati in Figura 25







**Figura 25** risultati dell'analisi TPO. (Sopra) risultati ottenuti dal TCD per un valore di massa 17. (sotto) risultati ottenuti dal TCD per un valore di massa 18

L'analisi TPO mostra che i campioni perdono principalmente  $\text{NH}_3$  ed  $\text{H}_2\text{O}$  a basse temperature. L'acqua è dovuta principalmente all'umidità atmosferica presente nell'aria. L'ammoniaca desorbe ad una temperatura relativamente bassa, sintomo di forme di adsorbimento deboli sulla superficie della titania. Non sembrano essere presenti ulteriori specie oltre a quelle appena descritte. Viene calcolata la quantità desorbita di ammoniaca per quantità di polvere ed i risultati di N1, N3 e B1 risultano essere rispettivamente 370, 468 e 232  $\mu\text{mol/g}$ .

In conclusione, si può affermare che i campioni prodotti con la presenza  $\text{NH}_4\text{OH}$  mostrano dei risultati promettenti per la reazione di fotoreforming. A livello morfologico, le proprietà dell'area superficiale, densità specifica e dimensioni delle particelle risultano migliori rispetto a quelle della sintesi tradizionale (paragrafo 3.1). Inoltre, i campioni mostrano assorbimento di luce nel range visibile, che è uno degli obiettivi nello sviluppo dei materiali catalitici a base di titania per la reazione di fotoreforming del glicerolo.

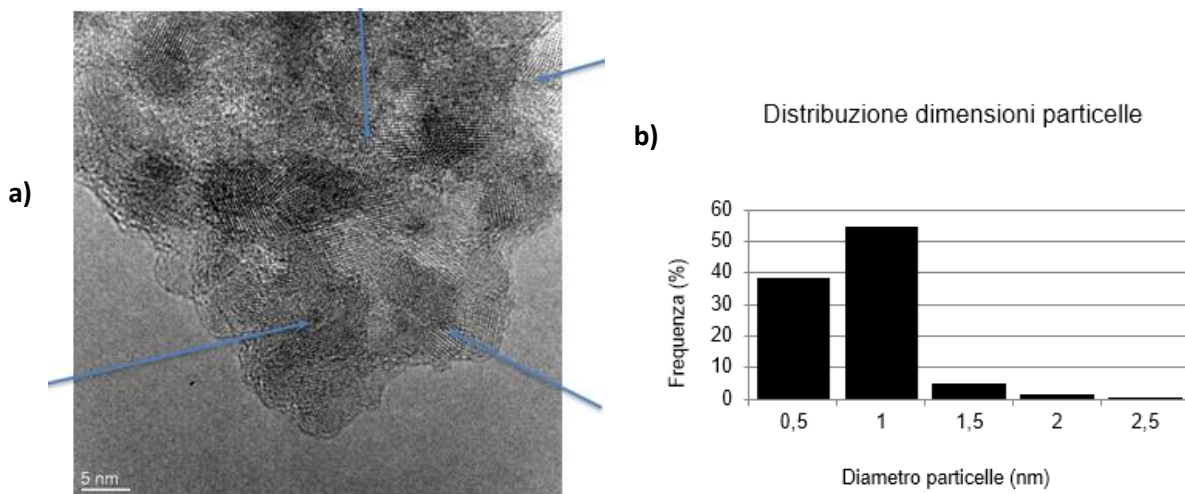
### 5.3 Sintesi di $\text{Ag/TiO}_2$ con ME stabile

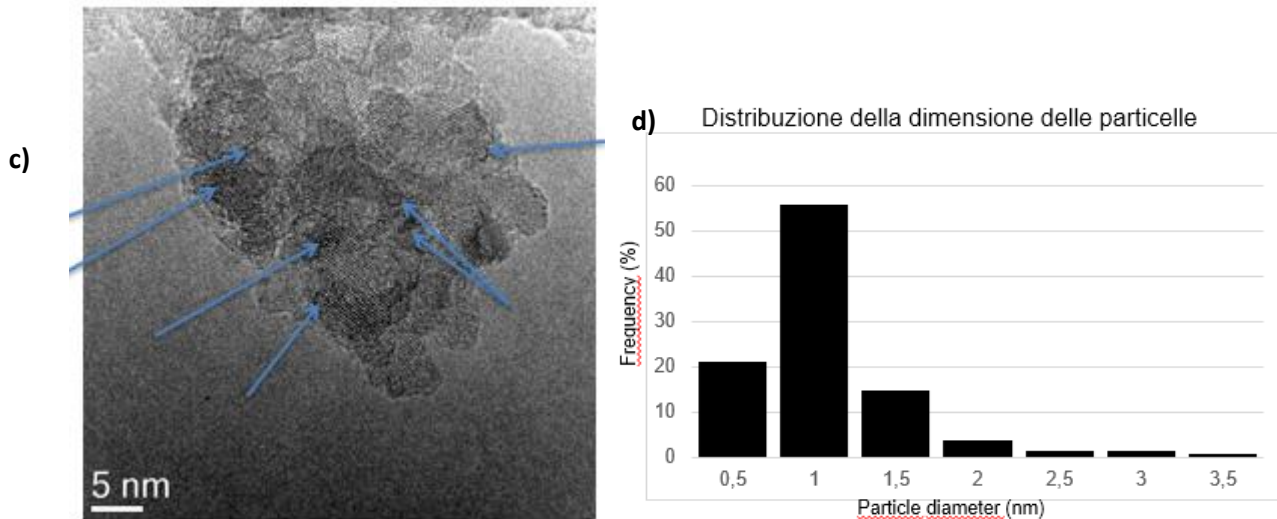
Come descritto nel paragrafo 1.14 *Metalli/TiO<sub>2</sub> per microemulsione*, una tipica modifica della titania è l'aggiunta di un metallo per migliorarne l'attività catalitica. È stato quindi deciso di perfezionare una sintesi capace di produrre delle polveri di titania modificate con NPs di Ag sulla superficie (paragrafo 3.3). In letteratura questa operazione viene svolta principalmente utilizzando la ME come mezzo per disperdere NPs su polvere di titania, entrambe però già

prodotte in precedenza<sup>27</sup>. Riconoscendo il credito della tecnica, legata soprattutto alla versatilità di NPs depositabili, si osserva che produrre tutti i materiali con una singola ME può essere un ulteriore avanzamento della tecnologia.

È effettuata una serie di tre repliche con l'obiettivo di dimostrare la riproducibilità della sintesi (paragrafo 3.3) con formazione di NPs di Ag su Titania utilizzando una ME stabile di Glucosio.

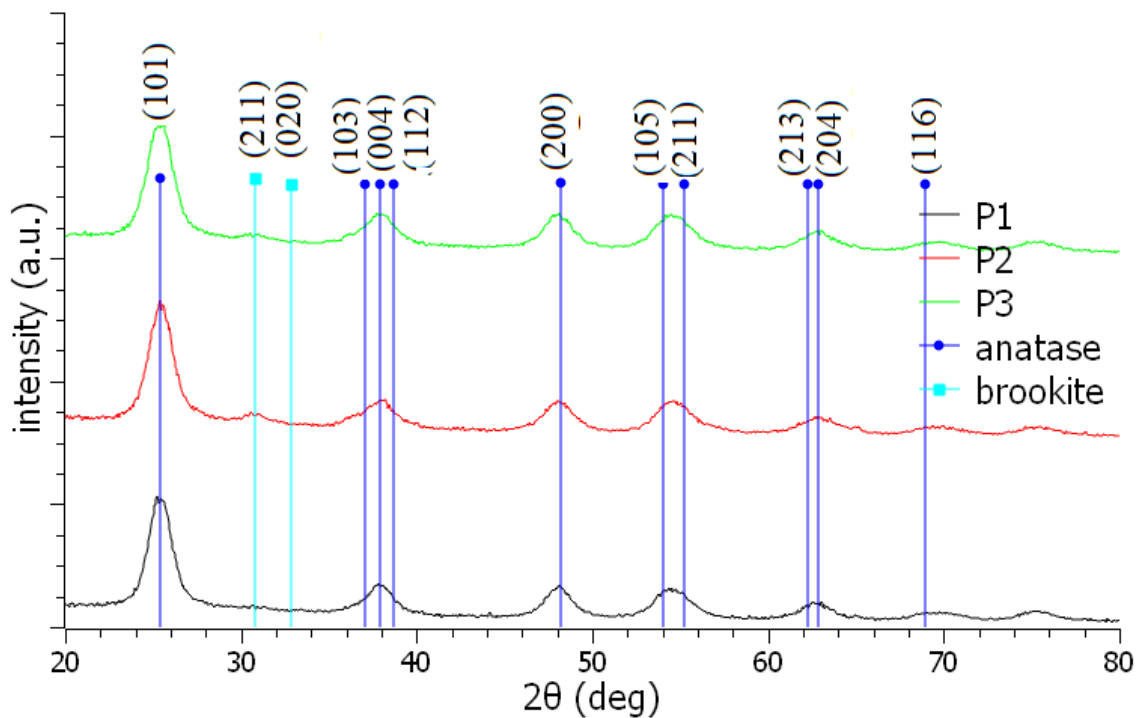
Una volta prodotti i campioni si sceglie di analizzarne due, selezionati randomicamente tramite analisi TEM, per osservare la morfologia ottenuta e le caratteristiche delle NPS di Ag prodotte. I campioni selezionati sono P1 e P3. Dalle immagini si nota che entrambi i campioni presentano dimensioni delle particelle di Ag molto piccole rispetto a quelle della titania (Figura 26 (a,c)); le immagini mostrano l'assenza di agglomerati di grandi dimensioni e dunque confermano l'efficacia della sintesi nel disperdere, sulla superficie della titania, le NPs di Ag. La distribuzione delle dimensioni delle NPs di Ag, nei due campioni, è simile e si aggira attorno a 1 nm (Figura 26 (b,d)).





**Figura 26** Immagine TEM e la distribuzione delle particelle di Ag su TiO<sub>2</sub>. a) campione P1. c) campione P3. Le frecce azzurre indicano particelle di Ag di dimensioni diverse (0.5-1.7nm). I grafici b), d) mostrano la distribuzione delle dimensioni delle NPs di Ag.

Le polveri vengono analizzate con tecnica XRD per la caratterizzazione delle fasi cristalline e per calcolare le dimensioni dei cristalliti; in Figura 27 vengono riportati i risultati.



**Figura 27** Spettri XRD delle polveri; vengono riportati i pattern di anatase e brookite.

Le repliche della sintesi mostrano la netta presenza di anatase con piccole tracce di brookite, probabilmente favorite dalla presenza di  $\text{Ag}^+$  nell'ambiente della sintesi. Non si osservano picchi dovuti alle NPs di Ag molto probabilmente per le ridotte dimensioni delle stesse, inferiori a 4 nm, il limite indicato, di solito, per essere rilevate durante l'analisi XRD.

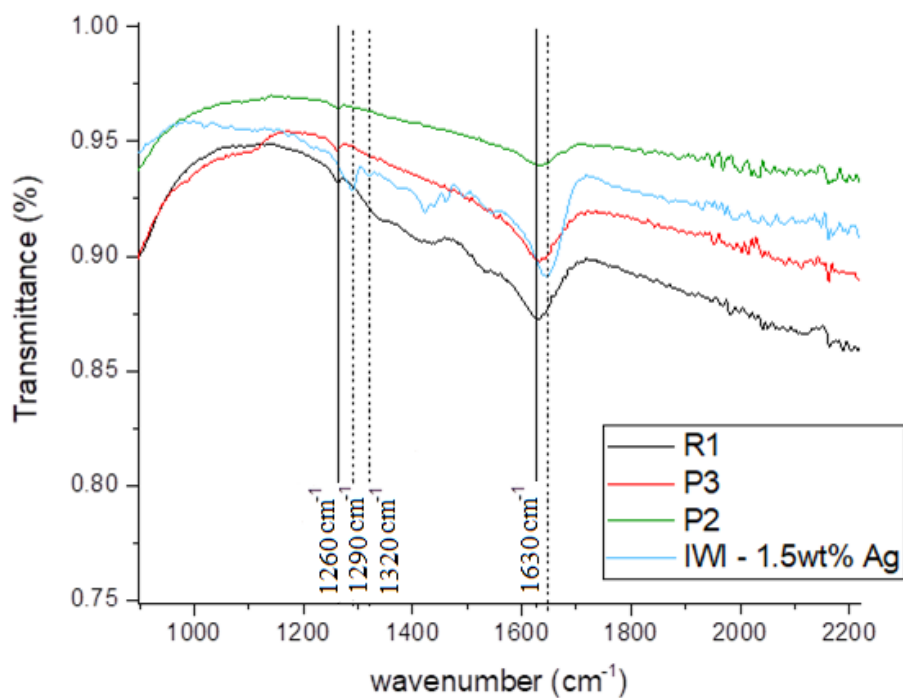
In Tabella 9 vengono riportati i risultati dell'analisi XRD. In tabella sono riportati anche i risultati dell'area superficiale specifica dei campioni.

<b>campione</b>	<b>Fasi cristalline</b>	<b>Dim. Crist. (nm)</b>	<b><math>S_{\text{BET}}</math> (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
P1	Anatase	7	130
P2	Anatase 94% Brookite 6%	7	132
P3	Anatase 97,5% Brookite 2,5%	7	180

**Tabella 9** Risultati delle analisi XRD e BET delle tre repliche

Si noti come le dimensioni dei cristalliti rimangano simili per tutti i campioni. Probabilmente le perturbazioni introdotte dall'utilizzo di Glucosio e  $\text{AgNO}_3$  non influiscono significativamente per quanto riguarda la stabilità delle micelle, risultando in catalizzatori dalle dimensioni nanometriche riproducibili. I valori di area superficiale sono simili per i campioni P1 e P2 mentre risulta relativamente superiore il risultato ottenuto per il campione P3.

La Figura 28 mostra gli spettri ATR dei campioni P2 e P3 rispetto ad un campione di  $\text{TiO}_2$  con "pre-formed" NPs di Ag depositate tramite metodo di impregnazione a bagnabilità incipiente (IWI). Si vuole osservare se l'utilizzo della ME favorisca la formazione di interazioni Ag – titania di natura simile o diversa da quelle possibili che si formano tramite l'impregnazione.



**Figura 28** Spettri ATR dei campioni. TRD = sintesi tradizionale ME, IWI = Ag/TiO<sub>2</sub> (IWI).

Nello spettro vengono riportati il picco a 1630 cm<sup>-1</sup> che corrisponde ai modi vibrazionali di -OH, presente sulla superficie dei catalizzatori a causa dell'umidità atmosferica. Questi moti sono caratteristici della titania. In Figura 28 vengono riportati anche i picchi attorno a 1335 cm<sup>-1</sup> (1290 cm<sup>-1</sup> e 1320 cm<sup>-1</sup>) che si ritiene essere riferito all'interazione Ag-TiO<sub>2</sub><sup>116,117</sup>.

In Figura 28 si può evidenziare la presenza di interazioni Ag-TiO<sub>2</sub> nel campione IWI. In primo luogo, per lo shift del picco a 1630 cm<sup>-1</sup> rispetto al campione tradizionale (R1). Questo potrebbe suggerire la presenza delle specie di Ag con O-H. Inoltre, la concentrazione di Ag nel campione IWI (1.5 % w/w) è sufficiente per osservare i picchi attorno a 1335 cm<sup>-1</sup> (nel caso in questione 1290 cm<sup>-1</sup> e 1320 cm<sup>-1</sup>), non osservabile nel campione R1. Probabilmente, a causa della bassa concentrazione di Ag nei campioni P3 e P2, non risultano evidenti nello spettro.

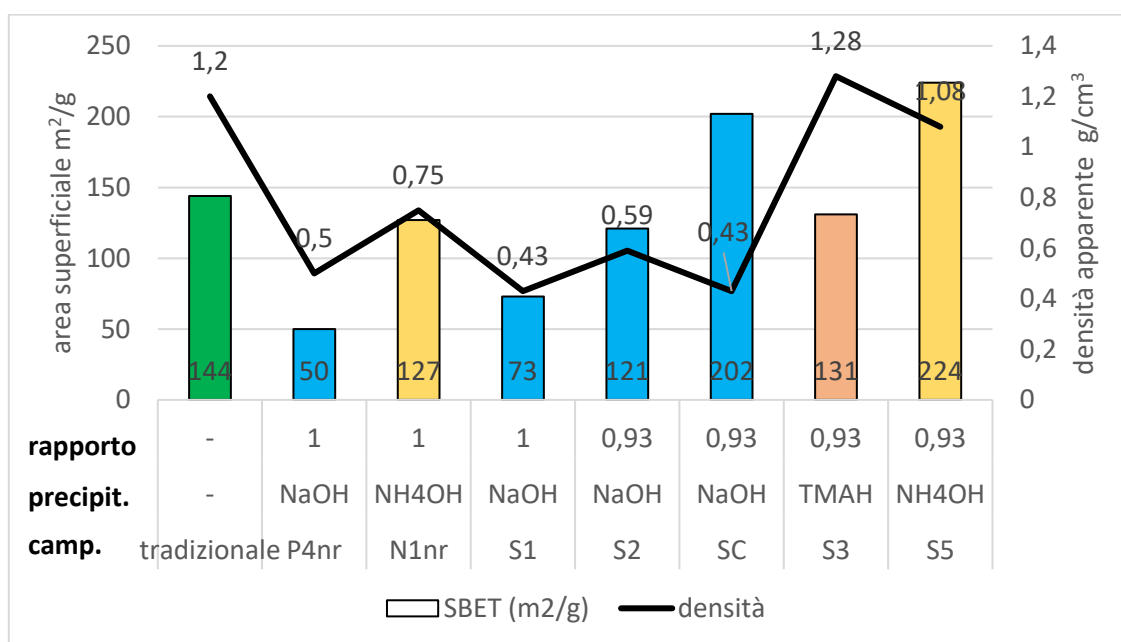
In conclusione, si può affermare che la sintesi di NPs Ag/TiO<sub>2</sub> è riproducibile. Ulteriori studi sul meccanismo di stabilizzazione delle NPs di Ag da parte della titania sono richiesti per caratterizzare al meglio la struttura del catalizzatore. La tecnica di sintesi (paragrafo 3.3) si prospetta interessante anche per la produzione di NPs di altri metalli utili all'attività catalitica.

#### 5.4 Sintesi di Ag/TiO<sub>2</sub> con aggiunte dirette.

Nei paragrafi 5.1 e 5.2 sono state sviluppate delle sintesi (3.2 Sintesi TiO<sub>2</sub> per microemulsione con neutralizzazione; paragrafi 5.1 Neutralizzazione con NaOH e 5.2 Neutralizzazione con

NH<sub>4</sub>OH) che hanno mostrato come le nuove condizioni possano efficacemente produrre della titania con proprietà interessanti. L'ipotesi di sfruttare questi nuovi sviluppi per ultimare delle sintesi capaci di ottimizzare la morfologia e modificare la titania con dei metalli risultano particolarmente allettanti. Si è deciso, quindi, di percorrere questa via tentando di utilizzare questo metodo di sintesi, non solo per sintetizzare la titania, ma anche per depositarvi l'argento. È stato scelto di indagare come diverse basi possono influenzare la formazione di Ag sul catalizzatore di Titania. In Tabella 10 si possono osservare i risultati morfologici dei campioni utilizzando condizioni diverse. Si è scelto di riportare anche i risultati dei campioni prodotti precedentemente per neutralizzazione (P4nr, N1nr) che condividevano dei parametri operativi delle sintesi (es.: tempo di idrolisi, agente neutralizzante ecc.), ma non avevano la presenza dei reagenti (paragrafo 3.4) per la formazione di Ag. L'obiettivo è depositare Ag su TiO<sub>2</sub> analoga a P4nr e N1nr, ipotizzando che le variazioni introdotte dalla presenza di questi ulteriori reagenti disciolti nel dominio acquoso delle ME (AgNO<sub>3</sub> e glucosio), non modifichino sostanzialmente le caratteristiche della microemulsione e della titania ottenuta. Tipicamente la sintesi (paragrafo 3.4) prevede l'aggiunta immediata della ME di agente neutralizzante.

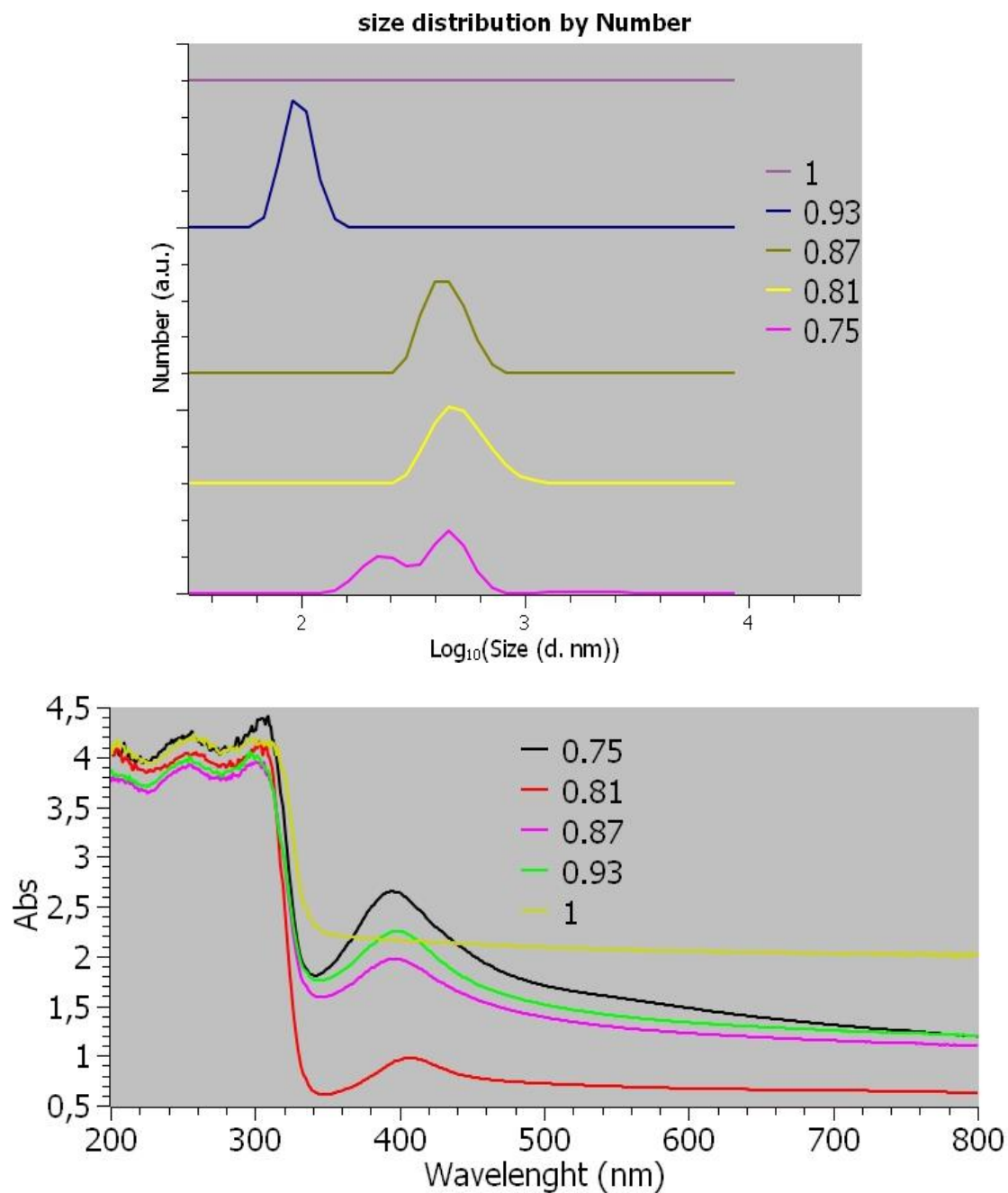
In Figura 29 è possibile osservare graficamente i risultati ottenuti.



**Figura 29** risultati della Tabella 10 riportati graficamente, per una migliore comprensione. I colori raggruppano i diversi agenti precipitanti. L'asse delle ordinate a destra fa riferimento al valore di densità.

In primo luogo, si osservi come una diminuzione del rapporto Agente Neutralizzante/HNO<sub>3</sub> porti ad un aumento dell'area superficiale delle polveri ottenute. La scelta di modificare questo

rapporto è dovuta ad i risultati di un esperimento in cui si osservava la presenza di NPs di Ag in relazione alla quantità di ME di Base aggiunta (NaOH). Dalle analisi Uv-vis in fase liquida e DLS si osserva che il risultato migliore si ottiene con quella quantità di base; ulteriori aggiunte provocano l'agglomeramento delle particelle e formazione di Ag metallico (Figura 30). Si noti infatti l'assenza del picco dovuto al fenomeno SPR nello spettro UV-vis ed anche l'assenza di picco nello spettro DLS, che implica la presenza di particelle troppo grandi e non rilevabili nel range di dimensioni delle ME.



**Figura 30** risultati Uv-vis (sotto) e DLS (sopra). I rapporti sono riferiti a NaOH/HNO<sub>3</sub>. Si osservi come con rapporto 0.93 i risultati delle analisi siano più soddisfacenti.

Una diminuzione eccessiva della quantità di base, precisamente un terzo di quella necessaria per la neutralizzazione, non è risultata sufficiente per ottenere la precipitazione immediata della titania. Di conseguenza, risulta necessario ottimizzare la quantità di base per evitare questi due eventi indesiderati. In seguito, è stato deciso di mantenere questo rapporto (0.93) anche con altri agenti neutralizzanti (NH<sub>4</sub>OH) e si è osservato, anche in questo caso, un netto miglioramento del valore di area superficiale.

Campione	Agente neutralizzante	Neutr./HNO <sub>3</sub> mol/mol	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	$\rho_{app}$ (g/cm <sup>3</sup> )	% Ag (EDX)
tradizionale	-	-	144	1.2	-
P4nr	NaOH	1	50	0.50	-
N1nr	NH <sub>4</sub> OH	1	127	0.75	-
S1	NaOH	1	73	0.43	0.5*
S2	NaOH	0.93	121	0.59	0.9
SC	NaOH	0.93	202	0.43	/
S3	TMAH	0.93	131	1.28	0.5
S5	NH <sub>4</sub> OH	0.93	224	1.08	0.4

**Tabella 10** Risultati delle analisi sui campioni con aggiunte dirette. Vengono riportati anche campioni precedenti (P4nr e N1nr) per confronto. \* Risultati da analisi XRF.

Come già riportato, si può osservare che la diminuzione del rapporto NaOH/HNO<sub>3</sub> porti alla formazione di polveri con area superficiale superiore rispetto alla sintesi tradizionale. A sostegno di questa ipotesi si osservi che il campione P4nr ottenuto con la stessa tipologia di sintesi ma in assenza di AgNO<sub>3</sub> e Glucosio mostra area superficiale molto simile al campione S1. Il campione SC, inoltre, è stato ottenuto sgocciolando lentamente la ME di NaOH, e mostra area superficiale superiore rispetto agli altri campioni ottenuti con soda.

Dati i seguenti risultati è probabile che ottimizzare la quantità di base ed altre condizioni operative della sintesi possa portare ad ulteriori risultati migliori delle polveri. Non è immediatamente chiaro come il rapporto NaOH/HNO<sub>3</sub> influenzi direttamente l'area

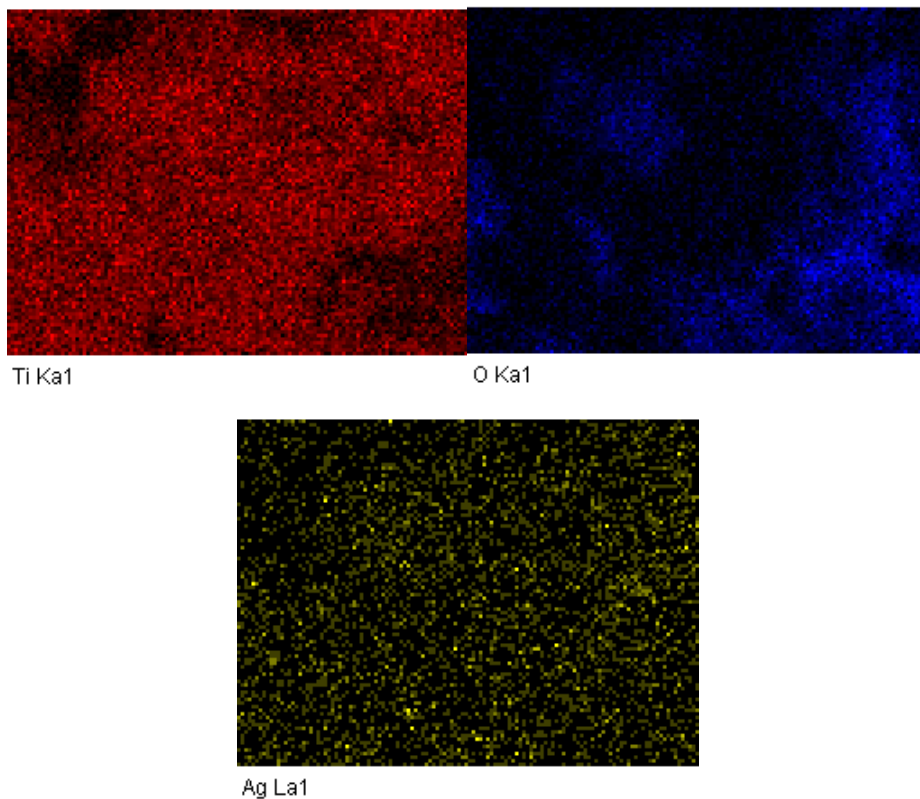


superficiale; probabilmente l'interazione tra i diversi nuclei di Titania che si formano viene favorita o sfavorita in base alla presenza di gruppi OH che modificano le velocità relative di idrolisi e condensazione del precursore. Inoltre, si osservi come la diminuzione del rapporto influisca positivamente anche sul valore dell'area superficiale anche utilizzando  $\text{NH}_4\text{OH}$  (campioni N1nr e S5).

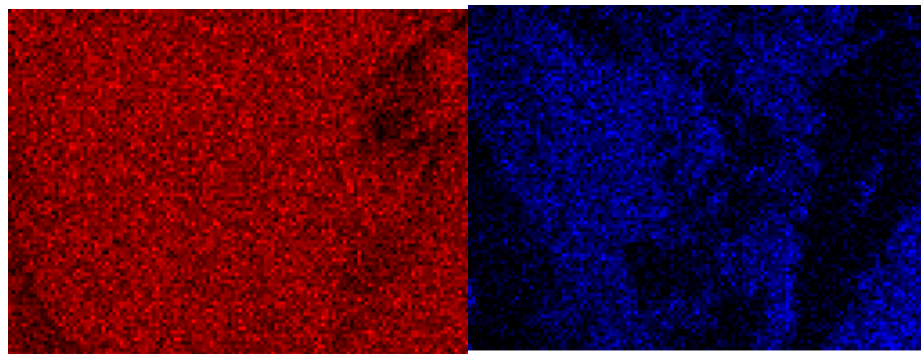
Per quanto riguarda, invece, il valore di densità apparente, si nota un andamento generale di aumento del valore, sia per NaOH che  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Il campione SC, invece, presenta una diminuzione della densità e questo può essere attribuito al metodo lento di aggiunta della soluzione di NaOH. Ancora una volta la correlazione non risulta percepibile immediatamente. Un aumento della densità corrisponde ad un aumento dell'area superficiale, probabilmente a causa delle particelle, che, durante la sintesi, si agglomerano in misura maggiore, rispetto alle sintesi precedenti.

Alcuni campioni (S2, S3, S5) sono stati sottoposti ad analisi SEM. I risultati sono riportati in Figura 31.

A)

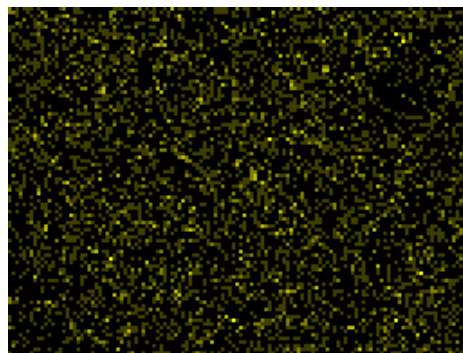


B)



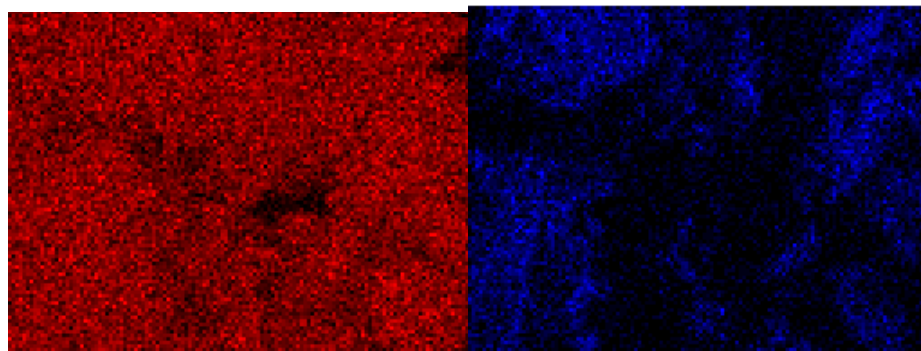
Ti Ka1

O Ka1



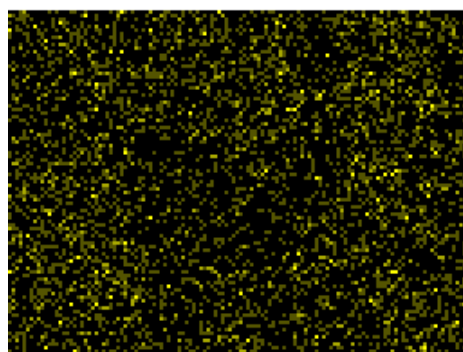
Ag La1

C)



Ti Ka1

O Ka1

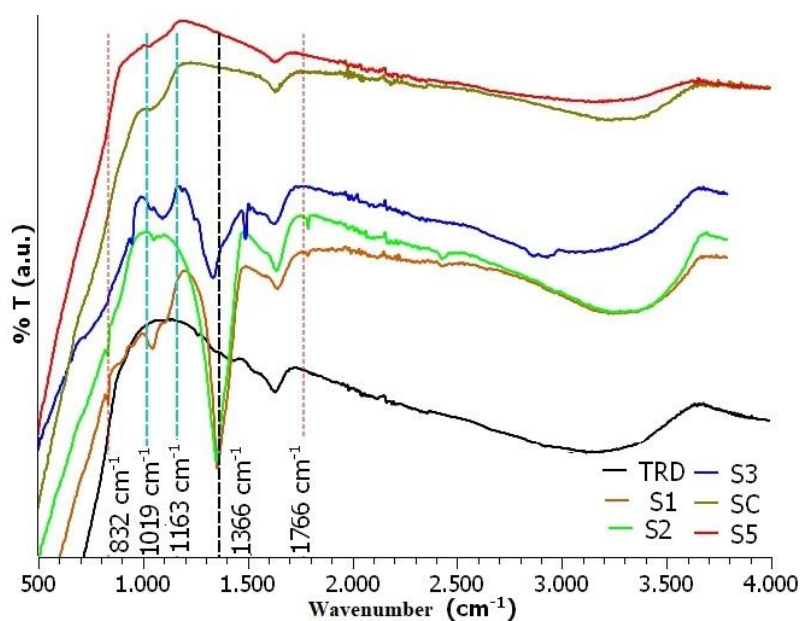


Ag La1

**Figura 31** immagini SEM dei campioni. A) S2, B) S3, C) S5.

Dalle immagini si può osservare una elevata dispersione delle particelle Ag sulla superficie di titania in ogni campione analizzato. Inoltre, in Tabella 10 vengono riportati i risultati dell'analisi EDX, che mostrano come la soda sia più efficiente nella precipitazione di Ag sulla titania. Probabilmente la quantità di Ag depositato può essere, in qualche modo, legata alla forza basica della specie introdotta nel sistema. Si ricorda, in ogni caso, che i risultati dell'analisi EDX sono soggetti ad errori sperimentali e sono quindi delle stime della quantità di Ag presente nel campione. La quantità di Ag depositato risulta essere, nel caso della soda, molto simile a quella teorica calcolata per la sintesi (1% Ag, w/w). La tecnica di sintesi sembra, quindi, essere efficiente nella precipitazione di particelle di Ag sulla titania.

Di seguito vengono riportati gli spettri ATR delle polveri con l'obiettivo di osservare, se possibile, dei picchi attribuibili a specie Ag-TiO<sub>2</sub> (Figura 32).

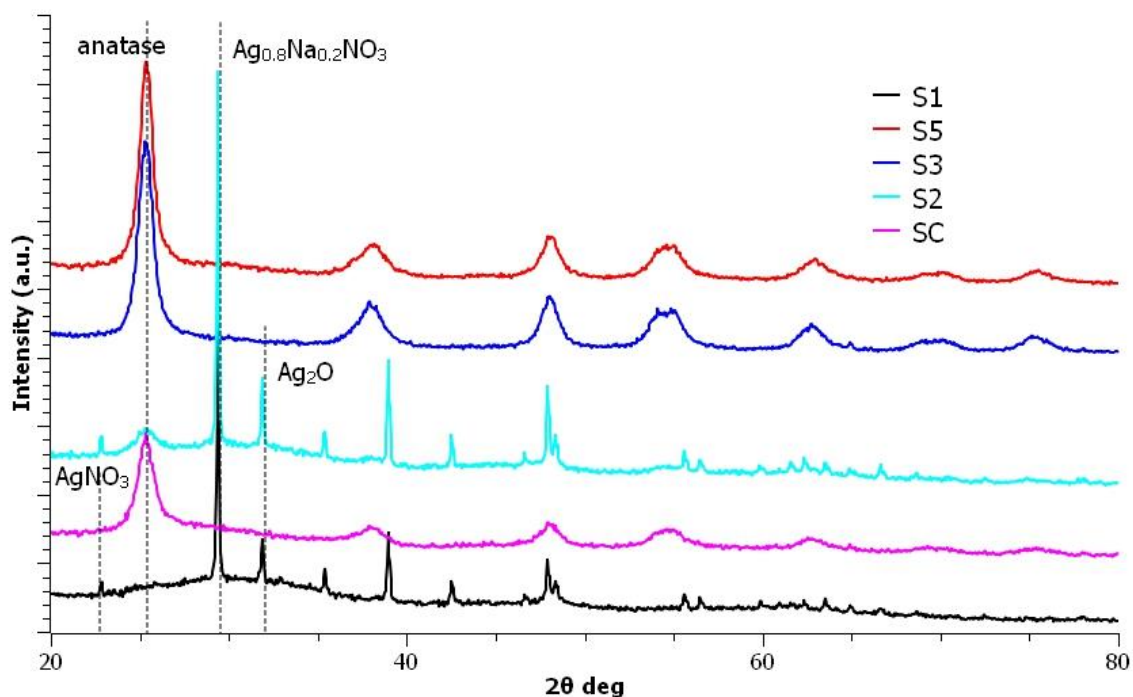


**Figura 32** Spettro ATR delle polveri ottenute.

Negli spettri sono indicati dei picchi caratteristici di alcune specie con colori diversi, in modo da essere meglio distinguibili. La linea tratteggiata in rosso fa riferimento alla specie NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> circa 832 cm<sup>-1</sup> e 1766 cm<sup>-1</sup>.<sup>100</sup> La linea tratteggiata in nero – 1366 cm<sup>-1</sup> – alla specie AgNO<sub>3</sub><sup>100</sup>, mentre, in azzurro, i picchi indicati 1019 cm<sup>-1</sup> e 1163 cm<sup>-1</sup> corrispondono rispettivamente al bending O-N-O, allo stretching N-O<sup>98,99</sup>. Non vengono riportati i picchi caratteristici della titania (1644 cm<sup>-1</sup> e 3416 cm<sup>-1</sup>) per migliorare la comprensione del grafico.

Si può osservare la presenza di  $\text{AgNO}_3$  ( $1366\text{ cm}^{-1}$ ), il precursore delle particelle di Ag, in tutti i campioni analizzati, tranne nei campioni SC e S5. Questo dato è probabilmente dovuto ad una non completa partecipazione alla reazione di precipitazione del catione  $\text{Ag}^+$  durante la sintesi. Il campione SC, subendo un'aggiunta più lenta, molto probabilmente favorisce una reazione praticamente completa del precursore. Il campione S5, invece, presenta un pattern molto simile a quello della titania tradizionale, con un leggero picco attorno a  $1019\text{ cm}^{-1}$  e  $1163\text{ cm}^{-1}$ . Una situazione analoga si era già presentata con i campioni descritti nel paragrafo 5.2, che condividono, nella sintesi, la presenza di ammoniaca. La caratterizzazione dei campioni con ATR non rivela ulteriori informazioni e di conseguenza particolari inaspettati sulla natura dei campioni.

Vengono riportati, infine, gli spettri XRD dei campioni in Figura 33.



**Figura 33** risultati analisi XRD delle polveri. Sono riportati anche i pattern di anatase,  $\text{Ag}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{NO}_3$  e  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Dall'analisi XRD si osserva che tutti i campioni presentano la fase anatase. Nel campione S1 non si osservano i riflessi di anatase, probabilmente perché si è ottenuta in forma amorfa. Per questo motivo si è deciso di non utilizzarlo in seguito. Le analisi confermano la presenza di  $\text{AgNO}_3$  come visto nell'analisi ATR dei campioni S1 ed S2. Inoltre, il sale sodico dovuto alla neutralizzazione appare anche in questo caso. Nei campioni S1 ed S2 si rileva anche  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

In Tabella 11 sono riportate le dimensioni delle particelle calcolate dagli spettri XRD con l'equazione di Scherrer.

<b>Campione</b>	<b>Dim.</b>
<b>Tradizionale</b>	9
<b>S1</b>	-
<b>S2</b>	8
<b>SC</b>	9
<b>S3</b>	10
<b>S5</b>	11

**Tabella 11** dimensioni delle particelle.

Le dimensioni dei cristalliti sono piuttosto simili ed attorno al valore presentato dal campione prodotto con sintesi tradizionale (paragrafo 3.1). Si osserva che le sintesi prodotte con NaOH portano alla formazione di campioni con dimensioni delle particelle inferiori. È interessante osservare che diversi metodi di aggiunta delle ME con neutralizzante sembrano riportare risultati diversi (SC e S2). I due campioni sono stati prodotti con gli stessi parametri operativi (tempo di agitazione, agente neutralizzante e rapporto, quantità dei reagenti) con l'unica eccezione del metodo di aggiunta della soluzione di neutralizzante. L'aggiunta viene effettuata, infatti, goccia a goccia, contrariamente a come descritto nel paragrafo 3.4, in cui è riportato che l'aggiunta viene fatta in maniera rapida.

L'effetto della perturbazione del sistema introdotto dal metodo di aggiunta dei reagenti può essere un parametro da studiare ulteriormente per ottimizzare le proprietà dei campioni prodotti. Utilizzare il metodo di aggiunta goccia a goccia sembra restituire polveri con dimensioni dei cristalliti inferiore ed area superficiale maggiore, con densità pressoché invariata.

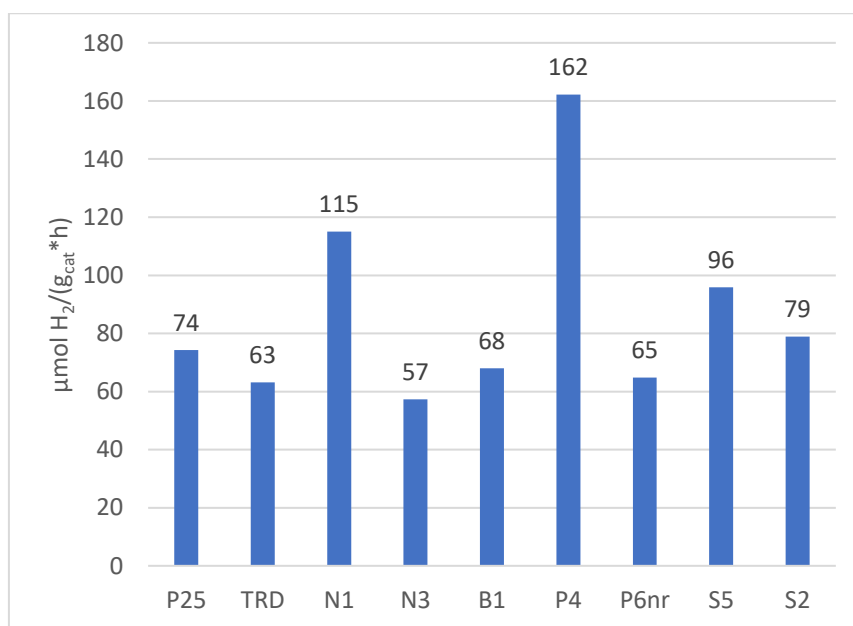
In conclusione si può affermare che l'idea di sviluppare contemporaneamente le sintesi di neutralizzazione con la modifica di Ag può aprire la strada a ulteriori studi, visto che i parametri da indagare sono numerosi e risultati finora ottenuti sembrano essere promettenti.

## 5.5 Risultati dei test catalitici

Una volta ultimate le sintesi dei campioni e selezionati quelli più promettenti, si è ritenuto utile testarli in una reazione di fotoreforming del glicerolo. L'obiettivo è di osservare quali metodi di preparazione risultino migliori nel produrre un catalizzatore con attività maggiore.

Tra tutti i campioni si è deciso di selezionarne: N1, N3, B1 per valutare l'influenza della presenza di ammonio idrossido nello step di sintesi; P4, P6nr per valutare l'influenza della presenza di sodio idrossido; S5 ed S2 per valutare l'effetto sulle proprietà catalitiche della coprecipitazione di Ag<sub>2</sub>O e TiO<sub>2</sub>. Per confronto si effettua anche una reazione con una titania prodotta con la sintesi tradizionale e con un campione commerciale (P25) per permetterne il confronto.

I risultati ottenuti vengono riportati in Figura 34. I valori di attività dei catalizzatori sono espressi in termini di produttività di idrogeno ( $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}*\text{h}$ ).



**Figura 34** risultati della reazione di fotoreforming con diversi catalizzatori.

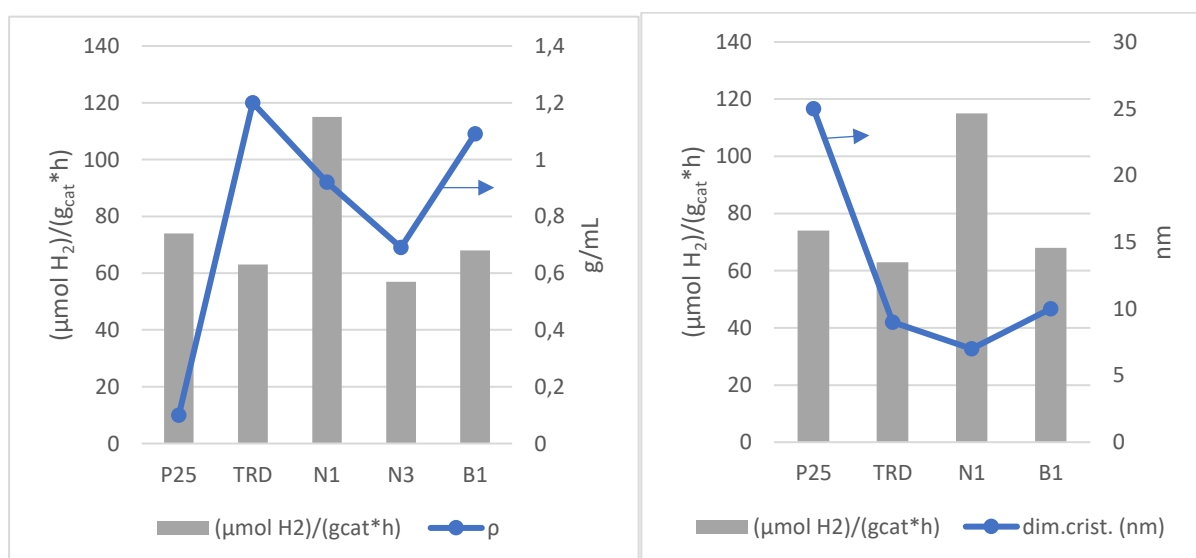
Si può notare che i campioni, eccetto N3, mostrano una reattività superiore a quella del campione tradizionale. Mentre N1, P4, S5 ed S2 mostrano una reattività maggiore del campione commerciale.

Per semplicità di confronto vengono riportati, in Tabella 12, le caratteristiche dei catalizzatori utilizzati, già trattati nei paragrafi precedenti.

campione	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$\rho_{app}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Crist. (nm)	( $\mu\text{mol H}_2$ )/(g <sub>cat</sub> *h)
P25	49	0.1	25	74
TRD	144	1.2	9	63
N1	125	0.92	7	115
P4	108	0.5	8	162
N3	291	0.69	-	57
B1	195	1.09	10	68
P6nr	169	0.5	10	65
S2	121	0.59	7	79
S5	224	1.08	11	96

**Tabella 12** confronto tra i catalizzatori testati

Per migliorare la comprensione dei risultati, questi vengono di seguito analizzati per gruppo di sintesi, cominciando da quella per neutralizzazione con NH<sub>4</sub>OH (paragrafo 3.2).



**Figura 35** risultati catalitici e morfologici dei campioni P25, TRD, N1, N3, B1. L'asse verticale a destra si riferisce alle proprietà morfologiche.

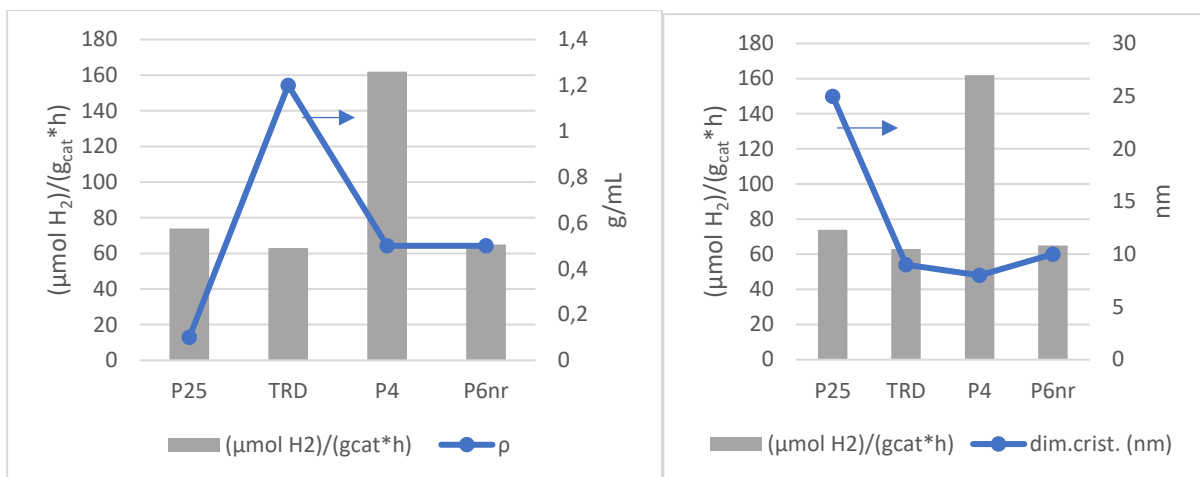
Osservando la Figura 35 si nota che campione commerciale P25 mostra una miglior produttività rispetto al campione sintetizzato con la tecnica in microemulsione tradizionale. P25, pur presentando una dimensione delle particelle molto elevata, possiede una densità bassa che le conferisce una elevata reattività, probabilmente legata a un buon trasferimento di massa e una miglior dispersione della sospensione, che permette miglior assorbimento della luce.

Il catalizzatore N1 fornisce un risultato migliore del campione tradizionale e P25 in termini di produttività di idrogeno. I catalizzatori N3 e B1, invece, danno dei risultati simili al campione tradizionale. La densità della polvere N1 risulta inferiore a quella del campione tradizionale influenzando positivamente sulla dispersione della sospensione e sull'attività del catalizzatore. L'attività non è solo legata alla densità, dato che il campione N1 fornisce risultati migliori di P25, pur avendo una densità superiore. Questa è anche positivamente influenzata dalla presenza di piccole particelle di titania con alta area superficiale (Tabella 12). Il campione N1 possedendo sia una densità relativamente bassa che una dimensione delle particelle piccola produce risultati migliori. L'effetto della dimensione dei cristalliti, in ogni caso, non è univoco. Da un lato il confinamento quantico delle cariche fotogenerate dovrebbe migliorare l'attività catalitica<sup>122-124</sup>. Per di più l'aumento della concentrazione di siti superficiali disponibili solitamente incrementa l'attività. Ciò nonostante, la ricombinazione superficiale degli elettroni e delle vacanze potrebbe prevalere, limitando l'attività complessiva del catalizzatore<sup>125</sup>. Si suppone che nel caso di N1 i primi due fenomeni prevalgano sul terzo. Inoltre, N1 presenta un maggiore assorbimento nel range visibile (Figura 22).

N3 presenta una densità minore di quella di N1. Ci si potrebbe, quindi, aspettare un risultato catalitico migliore. Nonostante ciò, il diffrattogramma di N3 mostra la presenza di una struttura amorfa. Si ipotizza, quindi, che la presenza di una struttura cristallina favorisca la fotoreattività per i campioni a base di TiO<sub>2</sub>. Le dimensioni e la densità di B1, comparate con il campione N1, ne influenzano negativamente la reattività. Tuttavia, la produzione di H<sub>2</sub> è leggermente maggiore del catalizzatore tradizionale perché le proprietà morfologiche risultano simili a questo correlate ad un band gap è inferiore (2.71 eV contro 2.92 eV).

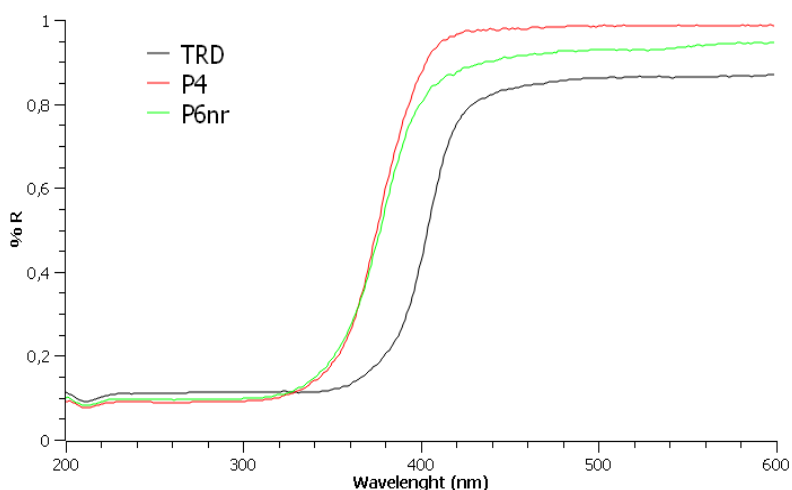
I risultati catalitici dei campioni ottenuti con neutralizzazione con NaOH (paragrafo 3.2) sono mostrati in Figura 36. Per confronto, i risultati della sintesi tradizionale e P25 sono nuovamente riportati





**Figura 36** risultati catalitici e morfologici dei campioni P4 e P6nr. L'asse verticale a destra si riferisce alle proprietà morfologiche, riportate sulla linea.

Osservando i campioni si nota che P4 e P6nr hanno una densità simile, ma attività diverse. Si è già ipotizzato che l'attività sia inversamente legata alle dimensioni delle particelle e alla densità. Questo è confermato anche nel caso di P4 che fornisce risultati migliori degli altri campioni. Al contrario, i campioni P6nr e TRD presentano una dimensione media delle particelle maggiore. I campioni vengono analizzati con spettroscopia Uv-vis per descriverne meglio il comportamento. I risultati sono in Figura 37.



**Figura 37** Analisi Uv-Vis sui campioni

In Tabella 12 si può osservare il band gap dei campioni e nonostante l'utilizzo di diversi metodi di interpolazione per il calcolo, i dati sono in buon accordo nel confermare che i campioni P4 e P6nr hanno un band gap più grande del campione tradizionale (TRD). Questo può essere legato

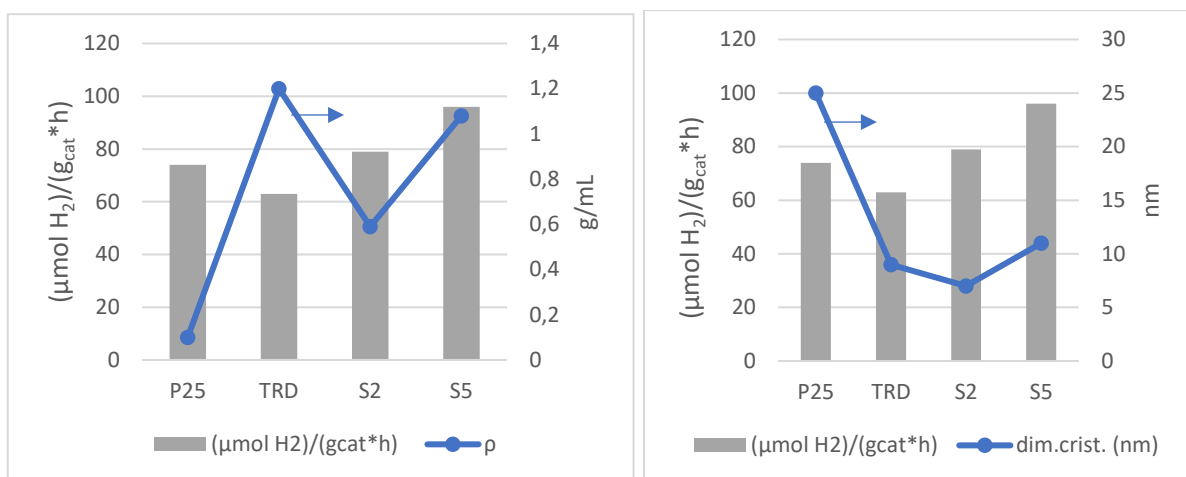
alla presenza di  $\text{NaNO}_3$  come rilevato dalle analisi XRD. In Tabella 13 si possono osservare i valori calcolati.

<b>campione</b>	<b>riflettanza</b>	<b>KM</b>	<b>tauc plot</b>
TRD	2,93	3,05	2,92
P4	3,04	3,25	3,12
P6nr	3,06	3,28	3,11

**Tabella 12** band gap (eV) calcolato dei campioni.

Alla luce di questi risultati si può ipotizzare che l'interpretazione della reattività sia la seguente: Il catalizzatore P4 ha un band gap maggiore del tradizionale ma presenta migliori caratteristiche morfologiche, densità inferiore e dimensione delle particelle inferiore; questo bilanciamento delle proprietà risulta in un'attività maggiore in reazione. Il catalizzatore P6nr presenta band gap e dimensioni delle particelle maggiori del catalizzatore tradizionale, ma una densità inferiore che portano ad una reattività simile. Il campione P25 ha un band gap (Tauc Plot) di 3.05 eV, molto simile a quello del campione tradizionale.

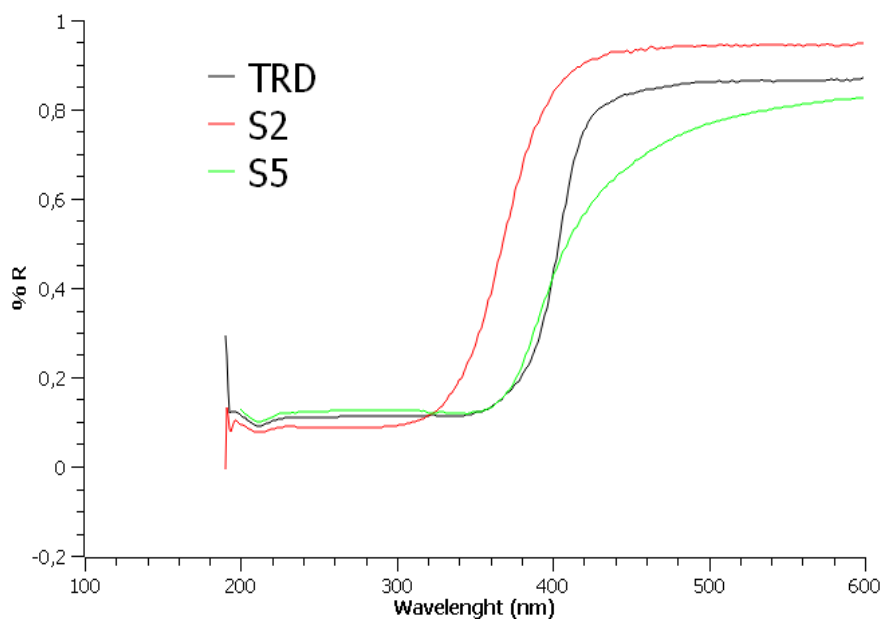
Infine, vengono riportati i risultati dei catalizzatori prodotti con aggiunte dirette (paragrafo 3.4, modifica dei catalizzatori con Ag) in Figura 38. Si ricorda che i campioni S2 ed S5 sono trattati, rispettivamente, con NaOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Inoltre, i campioni presentano modifiche con specie di Ag.



**Figura 38** risultati catalitici e morfologici dei campioni S2 ed S5. L'asse verticale a destra si riferisce alla reattività, riportata sulla linea.

Dalla Figura 38 si nota che i campioni mostrano un'attività superiore rispetto al campione tradizionale. Il campione S5 mostra dimensioni dei cristalliti maggiori e densità simile al campione tradizionale. L'area superficiale, invece, risulta molto maggiore (Tabella 12). Il campione S2 mostra densità e dimensioni inferiori e presenta risultati peggiori rispetto al campione S5, ma comunque migliori del tradizionale. Si ricorda la presenza in superficie di alcuni sali, quali  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{AgNO}_3$ , osservati nelle analisi XRD e ATR, sul campione S2. La presenza di specie di Ag sulla polvere è una caratteristica interessante, in quanto si tratta di un precursore di un catalizzatore supportato, che può essere trasformato con poche operazioni semplici. Ci si aspetta, infatti, che una volta trattato con  $\text{H}_2$  per ridurre le particelle di Ag, l'attività del catalizzatore aumenti.

I campioni vengono analizzati tramite Spettroscopia Uv-visibile e i risultati vengono riportati in Figura 39. In Tabella 13 viene riportato il band gap calcolato.



**Figura 39** Spettri uv-visibile dei campioni S2 ed S5

<b>campione</b>	<b>riflettanza</b>	<b>KM</b>	<b>tauc plot</b>
TRD	2,93	3,05	2,92
S2	3,07	3,4	3,2
S5	2,85	3,05	2,94

**Tabella 13** band gap (eV) calcolato dei campioni

I dati sono in accordo con quanto ottenuto precedentemente. L'utilizzo di NaOH produce un aumento del band gap dei campioni mentre con NH<sub>4</sub>OH il band gap risulta simile a quello del campione tradizionale. L'attività del campione S2 viene favorito dalle proprietà morfologiche ma possiede un band gap più alto. Il campione S5, a parità di band gap con TRD, possiede delle proprietà morfologiche (densità e area superficiale) che lo favoriscono in reazione. Pertanto, S2 risulta più attivo del campione tradizionale e S5 risulta più attivo di S2. La presenza di AgNO<sub>3</sub> e Ag<sub>2</sub>O nel catalizzatore potrebbe influire sull'attività. Ciononostante, non sono presenti in letteratura lavori a riguardo. Solitamente, vengono studiati catalizzatori con Ag metallico depositato su titania, poiché presentano un'attività maggiore della titania stessa. Per completare questo set di esperimenti si potrebbe, quindi, ottenere dell'argento metallico partendo dai composti di Ag già presenti sul catalizzatore. Questo dovrebbe condurre a dei risultati catalitici migliori.

L'interpretazione dei risultati appare molto complicata e spesso di difficile comprensione a causa delle numerose variabili in gioco per descrivere le polveri. Tuttavia, alcuni esiti positivi aprono la strada ad ulteriori investigazioni sulle sintesi. Ci si aspetta che trovando delle condizioni ottimizzate dei parametri delle sintesi sia possibile individuare la combinazione migliore per aumentare la produzione di  $H_2$ . Alcuni di questi risultati positivi sono l'utilizzo di una base nella sintesi e il tempo di agitazione di 60 min. Per quanto riguarda la base NaOH, si è osservato come le proprietà morfologiche (densità e dimensione dei cristalliti) vengano migliorate e portino ad una maggiore produzione di  $H_2$ . L'utilizzo di  $NH_4OH$  ha anch'esso prodotto delle modifiche morfologiche che hanno migliorato lo sviluppo di  $H_2$  nel PR.

## 6 Conclusioni

Il presente lavoro è parte di una serie di studi volti ad evolvere la produzione energetica, da fonti fossili a fonti rinnovabili e più sostenibili a livello ambientale. Il materiale studiato è il biossido di Titanio ( $TiO_2$ ) vista la sua economicità, disponibilità e le sue prestazioni in fotocatalisi. Una delle reazioni principali in cui viene utilizzato è quella del Fotoreforming (PR) del glicerolo, valorizzando un materiale che costituisce uno scarto industriale abbondante. In quest'ottica, l'obiettivo dello studio è stato di ottimizzare e sviluppare vie di sintesi non convenzionali per la produzione di titania, basate su microemulsioni (ME).

Tipicamente la produzione di polveri di titania avviene tramite una sintesi per microemulsione in cui sono previste 5 ore di reflusso per permettere la precipitazione del materiale nelle micelle.

È stata indagata la possibilità di trattare la ME di TBT con una base in soluzione acquosa, dispersa in componenti organici. Utilizzando della soda acquosa, è stato possibile ottenere polveri con densità e dimensioni delle particelle inferiori e area superficiale maggiore. Inoltre, il campione P4 ha dimostrato di possedere attività catalitica nella reazione di PR superiore a quello tradizionale. Ulteriori miglioramenti sono previsti affinando le procedure di purificazione.

Sfruttando lo stesso principio, si è deciso di utilizzare  $NH_4OH$  per trattare la ME di TBT. Le polveri sintetizzate hanno mostrato proprietà morfologiche migliori rispetto a quelle delle sintesi tradizionali e il campione N1, testato nella reazione di PR si è rivelato più attivo dei precedenti.

Sono stati investigati numerosi parametri nella progettazione delle sintesi con neutralizzazione, tra cui: tempo di agitazione, trattamenti solvo-termali, rapporti tra i reagenti e tipo di agente neutralizzante. I risultati riportano che tempi brevi di agitazione portano a miglioramenti

morfologici delle polveri. L'effetto dei trattamenti solvo-termali dipende principalmente dal tipo di agente neutralizzante utilizzato. Si osserva, infatti, come con l'utilizzo di  $\text{NH}_4\text{OH}$  non si ottengono materiali diversi, mentre con  $\text{NaOH}$  si osservano effetti sulla morfologia positivi ed evidenti.

Come già descritto nell'introduzione, tipicamente la titania viene modificata con dei metalli, per migliorarne l'efficienza nella reazione di PR.

Seguendo questa linea di pensiero, è stato deciso di investigare la possibilità di modificare la titania con la presenza di Ag. Attraverso l'utilizzo di una ME stabile di Glucosio è stato possibile depositare sulla superficie della titania delle NPs di Ag della dimensione di circa 1 nm. Inoltre, è stata dimostrata la riproducibilità della sintesi.

Sono stati fatti ulteriori studi sulle possibilità di depositare Ag sulla titania trattando il sistema con soluzioni basiche. Vari parametri sono stati analizzati, tra cui: rapporti tra i reagenti e tipo di agente neutralizzante. Dal punto di vista morfologico, i risultati sono promettenti e aprono la strada a nuovi sviluppi della tecnica. I catalizzatori sono stati provati in reazione di PR, riportando reattività superiori al campione tradizionale.

## Bibliografia

1. Schulman, J. H., Stoeckenius, W. & Prince, L. M. Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy. *J. Phys. Chem.* **63**, 1677–1680 (1959).
2. Solanki, J. N. & Murthy, Z. V. P. Controlled Size Silver Nanoparticles Synthesis with Water-in-Oil Microemulsion Method: A Topical Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 12311–12323 (2011).
3. Holmberg, A., Piculell, L. & Nydén, M. Effects of an Amphiphilic Graft Copolymer on an Oil-Continuous Microemulsion. Molecular Self-Diffusion and Viscosity. *J. Phys. Chem. B* **106**, 2533–2544 (2002).
4. Malik, M. A., Wani, M. Y. & Hashim, M. A. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. *Arab. J. Chem.* **5**, 397–417 (2012).
5. Madhav, S. & Gupta, D. A REVIEW ON MICROEMULSION BASED SYSTEM. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research* **2**, 12 (2011).
6. Wolf, S. & Feldmann, C. Microemulsions: Options To Expand the Synthesis of Inorganic Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 15728–15752 (2016).
7. Garcia-Rio, L., Leis, J. R., Mejuto, J. C., Pena, M. E. & Iglesias, E. Effects of Additives on the Internal Dynamics and Properties of Water/AOT/Isooctane Microemulsions. *Langmuir* **10**, 1676–1683 (1994).
8. Eriksson, S. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Appl. Catal. Gen.* **265**, 207–219 (2004).
9. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the ‘Gold Book’). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

10. Sanchez-Dominguez, M., Pemartin, K. & Boutonnet, M. Preparation of inorganic nanoparticles in oil-in-water microemulsions: A soft and versatile approach. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **17**, 297–305 (2012).
11. Moulik, S. P. & Paul, B. K. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **78**, 99–195 (1998).
12. Zhong, Q., Steinhurst, D. A., Carpenter, E. E. & Owrutsky, J. C. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Azide Ion in Reverse Micelles. *Langmuir* **18**, 7401–7408 (2002).
13. Salager, J.-L., Marquez, N., Graciaa, A. & Lachaise, J. Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion–Oil–Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation. *Langmuir* **16**, 5534–5539 (2000).
14. Negro, E., Latsuzbaia, R. & Koper, G. J. M. Bicontinuous Microemulsions for High Yield Wet Synthesis of Ultrafine Platinum Nanoparticles: Effect of Precursors and Kinetics. *Langmuir* **30**, 8300–8307 (2014).
15. Bellocq, A. M. *et al.* Microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **20**, 167–272 (1984).
16. Capek, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **110**, 49–74 (2004).
17. Levinger, N. E. Water in Confinement. *Science* **298**, 1722–1723 (2002).
18. López-Quintela, M. A., Tojo, C., Blanco, M. C., García Rio, L. & Leis, J. R. Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **9**, 264–278 (2004).
19. Currie, F., Holmberg, K. & Westman, G. Regioselective nitration of phenols and anisols in microemulsion. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **182**, 321–327 (2001).



20. Menger, F. M. & Elrington, A. R. Organic reactivity in microemulsion systems. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 25, 9621-9624 (1991) doi:10.1021/ja00025a030.
21. Uskoković, V. & Drogenik, M. Reverse micelles: Inert nano-reactors or physico-chemically active guides of the capped reactions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **133**, 23–34 (2007).
22. John, V. T., Simmons, B., McPherson, G. L. & Bose, A. Recent developments in materials synthesis in surfactant systems. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **7**, 288–295 (2002).
23. USKOKOVIĆ, V. & DROFENIK, M. SYNTHESIS OF MATERIALS WITHIN REVERSE MICELLES. *Surf. Rev. Lett.* (2012) doi:10.1142/S0218625X05007001.
24. Boutonnet, M. & Sanchez-Dominguez, M. Microemulsion droplets to catalytically active nanoparticles. How the application of colloidal tools in catalysis aims to well designed and efficient catalysts. *Catal. Today* **285**, 89–103 (2017).
25. Ganguli, A. K., Ahmad, T., Vaidya, S. & Ahmed, J. Microemulsion route to the synthesis of nanoparticles. *Pure Appl. Chem.* **80**, 2451–2477 (2008).
26. Paul, B. K. & Moulik, S. P. Uses and applications of microemulsions. *Curr. Sci.* **80**, 13 (2001).
27. Boutonnet, M., Lögdberg, S. & Elm Svensson, E. Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **13**, 270–286 (2008).
28. Zhao, Y., Li, H. & Li, H. NiCo@SiO<sub>2</sub> core-shell catalyst with high activity and long lifetime for CO<sub>2</sub> conversion through DRM reaction. *Nano Energy* **45**, 101–108 (2018).

29. Lalik, E. *et al.* A role of Au-content in performance of Pd-Au/SiO<sub>2</sub> and Pd-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the hydrogen and oxygen recombination reaction. The microcalorimetric and DFT studies. *Appl. Catal. Gen.* **517**, 196–210 (2016).
30. Zhu, Y. *et al.* Enhanced stability of Pd/SPS catalyst over the one-pot liquid-phase synthesis of methyl isobutyl ketone by adding GO. *Mol. Catal.* **478**, 110609 (2019).
31. Elm Svensson, E., Lualdi, M., Boutonnet, M. & Järås, S. Catalytic combustion of methane over perovskite supported on lanthanum hexaaluminate prepared through the microemulsion method. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **172**, 465–468 (2007).
32. You, Z., Balint, I. & Aika, K. Catalytic combustion of methane over microemulsion-derived MnO<sub>x</sub>-Cs<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. *Appl. Catal. B Environ.* **53**, 233–244 (2004).
33. Svensson, E. E., Nassos, S., Boutonnet, M. & Järås, S. G. Microemulsion synthesis of MgO-supported LaMnO<sub>3</sub> for catalytic combustion of methane. *Catal. Today* **117**, 484–490 (2006).
34. Herranz, T. *et al.* Synthesis, Structural Features, and Reactivity of Fe–Mn Mixed Oxides Prepared by Microemulsion. *Chem. Mater.* **18**, 2364–2375 (2006).
35. Ojeda, M. *et al.* Synthesis of Rh nano-particles by the microemulsion technology: Particle size effect on the CO+H<sub>2</sub> reaction. *Appl. Catal. Gen.* **274**, 33–41 (2004).
36. Ritzkopf, I., Vukojević, S., Weidenthaler, C., Grunwaldt, J.-D. & Schüth, F. Decreased CO production in methanol steam reforming over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by the microemulsion technique. *Appl. Catal. Gen.* **302**, 215–223 (2006).
37. Chiang, S.-J., Liaw, B.-J. & Chen, Y.-Z. Preparation of NiB nanoparticles in water-in-oil microemulsions and their catalysis during hydrogenation of carbonyl and olefinic groups. *Appl. Catal. Gen.* **319**, 144–152 (2007).

38. Nassos, S., Svensson, E. E., Nilsson, M., Boutonnet, M. & Järås, S. Microemulsion-prepared Ni catalysts supported on cerium-lanthanum oxide for the selective catalytic oxidation of ammonia in gasified biomass. *Appl. Catal. B Environ.* **64**, 96–102 (2006).
39. Takenaka, S., Umebayashi, H., Tanabe, E., Matsune, H. & Kishida, M. Specific performance of silica-coated Ni catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas. *J. Catal.* **245**, 392–400 (2007).
40. Xu, S., Zhao, R. & Wang, X. Highly coking resistant and stable Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by W/O microemulsion for partial oxidation of methane. *Fuel Process. Technol.* **86**, 123–133 (2004).
41. Giannakas, A. E., Ladavos, A. K. & Pomonis, P. J. Preparation, characterization and investigation of catalytic activity for NO+CO reaction of LaMnO<sub>3</sub> and LaFeO<sub>3</sub> perovskites prepared via microemulsion method. *Appl. Catal. B Environ.* **49**, 147–158 (2004).
42. Li, W. B., Chu, W. B., Zhuang, M. & Hua, J. Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions. *Catal. Today* **93–95**, 205–209 (2004).
43. Zieli, A., Grabowska, E. & Zaleska, A. Nanoparticles Preparation Using Microemulsion Systems. 24.
44. Arshadi, S., Moghaddam, J. & Eskandarian, M. LaMer diagram approach to study the nucleation and growth of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles using supersaturation theory. *Korean J. Chem. Eng.* **31**, 2020–2026 (2014).
45. Destrée, C. & B.Nagy, J. Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **123–126**, 353–367 (2006).

46. He, Y., Yang, B. & Cheng, G. On the oxidative coupling of methane with carbon dioxide over CeO<sub>2</sub>/ZnO nanocatalysts. *Catal. Today* **98**, 595–600 (2004).
47. Basile, F. *et al.* Effect of synthetic method on CeZr support and catalytic activity of related Rh catalyst in the oxidative reforming reaction. *J. Eur. Ceram. Soc.* (2018)  
doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.047.
48. Kim, E. J. & Hahn, S.-H. Microstructure and photoactivity of titania nanoparticles prepared in nonionic W/O microemulsions. *Mater. Sci. Eng. A* **303**, 24–29 (2001).
49. Wu, M. *et al.* Microemulsion-Mediated Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanosize Rutile and Anatase Particles. *Langmuir* **15**, 8822–8825 (1999).
50. Zhang, R. & Gao, L. Preparation of nanosized titania by hydrolysis of alkoxide titanium in micelles. *Mater. Res. Bull.* **37**, 1659–1666 (2002).
51. Lee, M. S., Park, S. S., Lee, G.-D., Ju, C.-S. & Hong, S.-S. Synthesis of TiO<sub>2</sub> particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity. *Catal. Today* **101**, 283–290 (2005).
52. Cui, X. *et al.* Preparation of Nano-TiO<sub>2</sub> by a Surfactant-Free Microemulsion–Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Activity. *Langmuir* **35**, 9255–9263 (2019).
53. Sompalli, N. K., Das, A., Syamal De, S., Mohan, A. M. & Deivasigamani, P. Mesoporous monolith designs of mixed phased titania codoped Sm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> composites: A super responsive visible light photocatalysts for organic pollutant clean-up. *Appl. Surf. Sci.* **504**, 144350 (2020).
54. Jian, Z., Pu, Y., Fang, J. & Ye, Z. Microemulsion Synthesis of Nanosized TiO<sub>2</sub> Particles Doping with Rare-Earth and their Photocatalytic Activity. *Photochem. Photobiol.* **86**, 1016–1021 (2010).

55. Kubacka, A., Muñoz-Batista, M. J., Fernández-García, M., Obregón, S. & Colón, G. Evolution of H<sub>2</sub> photoproduction with Cu content on CuO -TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a microemulsion method. *Appl. Catal. B Environ.* **163**, 214–222 (2015).
56. Adán, C., Bahamonde, A., Fernández-García, M. & Martínez-Arias, A. Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO<sub>2</sub> catalysts for phenol photocatalytic degradation. *Appl. Catal. B Environ.* **72**, 11–17 (2007).
57. Cybula, A., Nowaczyk, G., Jarek, M. & Zaleska, A. Preparation and Characterization of Au/Pd Modified-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Phenol and Toluene Degradation under Visible Light—The Effect of Calcination Temperature. *J. Nanomater.* **2014**, 1–9 (2014).
58. Gołębiewska, A. *et al.* Visible light photoactivity of TiO<sub>2</sub> loaded with monometallic (Au or Pt) and bimetallic (Au/Pt) nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **317**, 1131–1142 (2014).
59. Długokęcka, M., Łuczak, J., Polkowska, Ż. & Zaleska-Medynska, A. The effect of microemulsion composition on the morphology of Pd nanoparticles deposited at the surface of TiO<sub>2</sub> and photoactivity of Pd-TiO<sub>2</sub>. *Appl. Surf. Sci.* **405**, 220–230 (2017).
60. Zielińska-Jurek, A. *et al.* Preparation and characterization of monometallic (Au) and bimetallic (Ag/Au) modified-titania photocatalysts activated by visible light. *Appl. Catal. B Environ.* **101**, 504–514 (2011).
61. Wallin, M., Cruise, N., Klement, U., Palmqvist, A. & Skoglundh, M. Preparation of Mn, Fe and Co based perovskite catalysts using microemulsions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **238**, 27–35 (2004).
62. López-Quintela, M. A. Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8**, 137–144 (2003).

63. Mori, Y., Okastu, Y. & Tsujimoto, Y. Titanium Dioxide Nanoparticles Produced in Water-in-oil Emulsion. *J. Nanoparticle Res.* **3**, 219–225 (2001).
64. Oluwafemi, O. S. *et al.* A facile completely ‘green’ size tunable synthesis of maltose-reduced silver nanoparticles without the use of any accelerator. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **102**, 718–723 (2013).
65. Darroudi, M., Mansor Bin Ahmad, M., Abdullah, A. H., Ibrahim, N. A. & Shameli, K. Green synthesis and characterization of gelatin-based and sugar-reduced silver nanoparticles. *Int. J. Nanomedicine* **569** (2011) doi:10.2147/IJN.S16867.
66. Sondi, I., Goia, D. V. & Matijević, E. Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **260**, 75–81 (2003).
67. Pavasupree, S., Jitputti, J., Ngamsinlapasathian, S. & Yoshikawa, S. Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanopowders. *Mater. Res. Bull.* **43**, 149–157 (2008).
68. Linsebigler, A. L., Lu, Guangquan. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
69. Su, R. *et al.* How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24287–24292 (2011).
70. Byranvand, M. M., Kharat, A. N., Fatholahi, L. & Beiranvand, Z. M. A Review on Synthesis of Nano-TiO<sub>2</sub> via Different Methods. **9** (2013).
71. Wang, C.-C. & Ying, J. Y. Sol–Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. *Chem. Mater.* **11**, 3113–3120 (1999).

72. Chen, S. *et al.* Electrochemically synthesized CdS nanoparticle-modified TiO<sub>2</sub> nanotube-array photoelectrodes: Preparation, characterization, and application to photoelectrochemical cells. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **177**, 177–184 (2006).
73. Wen, B., Liu, C. & Liu, Y. Depositional Characteristics of Metal Coating on Single-Crystal TiO<sub>2</sub> Nanowires. *J. Phys. Chem. B* **109**, 12372–12375 (2005).
74. Wang, Y. *et al.* Sonochemical Synthesis of Mesoporous Titanium Oxide with Wormhole-like Framework Structures. *Adv Mater* **4** (2000).
75. Yi, G.-R., Moon, J. H. & Yang, S.-M. Ordered Macroporous Particles by Colloidal Templating. *Chem. Mater.* **13**, 2613–2618 (2001).
76. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).
77. A. Ismail, A. & W. Bahnemann, D. Mesoporous titania photocatalysts: preparation, characterization and reaction mechanisms. *J. Mater. Chem.* **21**, 11686–11707 (2011).
78. Mamaghani, A. H., Haghghat, F. & Lee, C.-S. Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance. *Chemosphere* **219**, 804–825 (2019).
79. Zubieta, C. E., Soltero - Martínez, J. F. A., Luengo, C. V. & Schulz, P. C. Preparation, characterization and photoactivity of TiO<sub>2</sub> obtained by a reverse microemulsion route. *Powder Technol.* **212**, 410–417 (2011).
80. Li, G. L. & Wang, G. H. Synthesis of nanometer-sized TiO<sub>2</sub> particles by a microemulsion method. *Nanostructured Mater.* **11**, 663–668 (1999).

81. Anuradha, T. V. & Ranganathan, S. Synthesis of mesoporous materials based on titanium(IV)oxide and titanium nitride. *Nanostructured Mater.* **12**, 1063–1069 (1999).
82. Greenberg, S. A. The Depolymerization of Silica in Sodium Hydroxide Solutions. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j150553a027> (2002) doi:10.1021/j150553a027.
83. Matijevic, E. The Role of Chemical Complexing in the Formation and Stability of Colloidal Dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* **58**, 16 (1977).
84. Zhang, H. & Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3481–3487 (2000).
85. Xu, J., Song, J., Deng, H. & Hou, W. Surfactant-Free Microemulsions of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, Diethylammonium Formate, and Water. *Langmuir* **34**, 7776–7783 (2018).
86. Xu, J., Zhang, L., Li, D., Zhao, J. & Hou, W. Synthesis of Mg<sub>2</sub>Al-Cl layered double hydroxide nanosheets in a surfactant-free reverse microemulsion. *Colloid Polym. Sci.* **291**, 2515–2521 (2013).
87. Lombardi, E. Catalytic aqueous phase conversion of polyols to hydrogen and chemicals.
88. Rossetti, I. Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates. *ISRN Chem. Eng.* **2012**, 1–21 (2012).
89. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
90. Qu, Y. & Duan, X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2568–2580 (2013).



91. Leung, D. Y. C. *et al.* Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts. *ChemSusChem* **3**, 681–694 (2010).
92. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, Wonyong. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69–96 (1995).
93. Melo, M. de O. & Silva, L. A. Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives. *J. Braz. Chem. Soc.* **22**, 1399–1406 (2011).
94. Linic, S., Christopher, P. & Ingram, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nat. Mater.* **10**, 911–921 (2011).
95. Zielińska, A. *et al.* Silver-doped TiO<sub>2</sub> prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity. *Sep. Purif. Technol.* **72**, 309–318 (2010).
96. Spirin, M. G., Brichkin, S. B. & Razumov, V. F. Synthesis and Stabilization of Gold Nanoparticles in Reverse Micelles of Aerosol OT and Triton X-100. *Colloid J.* **67**, 485–490 (2005).
97. Sakai, H., Kawahara, H., Shimazaki, M. & Abe, M. Preparation of Ultrafine Titanium Dioxide Particles Using Hydrolysis and Condensation Reactions in the Inner Aqueous Phase of Reversed Micelles: Effect of Alcohol Addition. *Langmuir* **14**, 2208–2212 (1998).
98. Krivtsov, I. *et al.* Consequences of Nitrogen Doping and Oxygen Enrichment on Titanium Local Order and Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> Anatase. *J. Phys. Chem. C* **121**, 6770–6780 (2017).
99. Mehdizadeh, P., Tavangar, Z., Shabani, N. & Hamadian, M. Visible Light Activity of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> by Sol-Gel Method Using Various Nitrogen Sources. *J Nanostruct* **102** 307-316 Spring 2020 **10(2):307-316**, 10 (2020).

100. National Institute of Standards and Technology (NIST) & U.S. Department of Commerce.  
NIST Chemistry WebBook. *NIST Chemistry WebBook, SRD 69*  
<https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
101. Shimura, K. & Yoshida, H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy Environ. Sci.* **4**, 2467–2481 (2011).
102. M. Navarro, R., Consuelo Alvarez-Galván, M., Mano, J. A. V. de la, M. Al-Zahrani, S. & G. Fierro, J. L. A framework for visible-light water splitting. *Energy Environ. Sci.* **3**, 1865–1882 (2010).
103. Kondarides, D. I., Daskalaki, V. M., Patsoura, A. & Verykios, X. E. Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions. *Catal. Lett.* **122**, 26–32 (2008).
104. Ma, Y. *et al.* Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chem. Rev.* **114**, 9987–10043 (2014).
105. Chen, X., Shen, S., Guo, L. & Mao, S. S. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem. Rev.* **110**, 6503–6570 (2010).
106. Bard, A. J. & Fox, M. A. Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen. *Acc. Chem. Res.* **28**, 141–145 (1995).
107. Chen, J., Ollis, D. F., Rulkens, W. H. & Bruning, H. Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide. *Water Res.* **33**, 1173–1180 (1999).
108. Lalitha, K. *et al.* Highly Stabilized and Finely Dispersed Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>: A Promising Visible Sensitive Photocatalyst for Continuous Production of Hydrogen from Glycerol:Water Mixtures. *J. Phys. Chem. C* **114**, 22181–22189 (2010).

109. Panagiotopoulou, P., Karamerou, E. E. & Kondarides, D. I. Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> suspensions. *Catal. Today* **209**, 91–98 (2013).
110. Chong, R. *et al.* Selective photocatalytic conversion of glycerol to hydroxyacetaldehyde in aqueous solution on facet tuned TiO<sub>2</sub>-based catalysts. *Chem. Commun.* **50**, 165–167 (2013).
111. Berto, T. F., Sanwald, K. E., Eisenreich, W., Gutiérrez, O. Y. & Lercher, J. A. Photoreforming of ethylene glycol over Rh/TiO<sub>2</sub> and Rh/GaN:ZnO. *J. Catal.* **338**, 68–81 (2016).
112. Al-Azri, Z. H. N. *et al.* The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts (M=Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures. *J. Catal.* **329**, 355–367 (2015).
113. Murdoch, M. *et al.* The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nat. Chem.* **3**, 489–492 (2011).
114. Su, R. *et al.* Designer Titania-Supported Au–Pd Nanoparticles for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *ACS Nano* **8**, 3490–3497 (2014).
115. Jones, W. *et al.* Optimised photocatalytic hydrogen production using core–shell AuPd promoters with controlled shell thickness. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 26638–26644 (2014).
116. Sanwald, K. E., Berto, T. F., Eisenreich, W., Gutiérrez, O. Y. & Lercher, J. A. Catalytic routes and oxidation mechanisms in photoreforming of polyols. *J. Catal.* **344**, 806–816 (2016).
117. Alsharaeh, E. H. *et al.* Sol-Gel-Assisted Microwave-Derived Synthesis of Anatase Ag/TiO<sub>2</sub>/GO Nanohybrids toward Efficient Visible Light Phenol Degradation. *Catalysts* **7**, 133 (2017).

118. García-Serrano, J., Gómez-Hernández, E., Ocampo-Fernández, M. & Pal, U. Effect of Ag doping on the crystallization and phase transition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Current Applied Physics* **9**, 1097–1105 (2009).
119. Lewis, R. J. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 15th Edition* / Wiley. (John Wiley and Sons, 2007). at <<https://www.wiley.com/en-it/Hawley%27s+Condensed+Chemical+Dictionary%2C+15th+Edition-p-9780471768968>>
120. Krivtsov, I., Ilkaeva, M., Salas-Colera, E., Amghouz, Z., García, J. R., Díaz, E., Ordóñez, S. & Villar-Rodil, S. Consequences of Nitrogen Doping and Oxygen Enrichment on Titanium Local Order and Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> Anatase. *J. Phys. Chem. C* **121**, 6770–6780 (2017).
121. Gombac, V., L. De Rogatis, A. Gasparotto, G. Vicario, T. Montini, D. Barreca, G. Balducci, P. Fornasiero, E. Tondello, e M. Graziani. «TiO<sub>2</sub> Nanopowders Doped with Boron and Nitrogen for Photocatalytic Applications». *Chemical Physics* 339, n. 1–3 (ottobre 2007): 111–23.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.05.024>.
122. Testino, A. *et al.* Optimizing the Photocatalytic Properties of Hydrothermal TiO<sub>2</sub> by the Control of Phase Composition and Particle Morphology. A Systematic Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3564–3575 (2007).
123. Chae, S. Y. *et al.* Preparation of Size-Controlled TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films. *Chem. Mater.* **15**, 3326–3331 (2003).
124. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).

125. Zhang, Z., Wang, C.-C., Zakaria, R. & Ying, J. Y. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts. *J. Phys. Chem. B* **102**, 10871–10878 (1998).
126. Chen, X. *et al.* Enhanced activity of mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for photocatalytic hydrogen production. *Applied Surface Science* **253**, 8500–8506 (2007).