
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

ELETTRO-OSIDAZIONE DEL GLUCOSIO CATALIZZATA DA SISTEMI 3D NiFe

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Paolo Petriani

RELATORE

Chiar.ma Prof. Patricia Benito Martin

CORRELATORE

Dott.sa Monica Nota

Anno Accademico 2020 - 2021

Parole chiave:

D-Glucosio

Schiuma metallica

Nichel

Ferro

Elettrodeposizione

Impregnazione

Riassunto

L'ossidazione selettiva di D-glucosio rappresenta una via di sintesi promettente per molte molecole piattaforma attualmente prodotte da fonti fossili non rinnovabili. Negli ultimi anni la catalisi elettrochimica ha trovato sempre più spazio come metodo alternativo ai processi termocatalitici, grazie alla possibilità di rendere il processo completamente sostenibile, impiegando temperature e pressioni ambiente, solventi green ed energia elettrica da fonti rinnovabili. In questo lavoro è stata studiata la reazione di ossidazione elettrocatalitica del Glucosio su schiume di Ni tal quali e calcinate, con diverse porosità oppure utilizzate come supporto per la deposizione di fase attiva. Verranno confrontate le prestazioni delle schiume di Nichel con diversi elettroliti (Na_2CO_3 , NaHCO_3 e NaOH 0,10M) per poi verificare l'effetto della porosità di due schiume commerciali aventi rispettivamente una dimensione di cella pari a $450\mu\text{m}$ e diametro dei pori di $400\mu\text{m}$. Successivamente vengono confrontati elettrocatalizzatori Fe/Ni preparati tramite elettrodeposizione o impregnazione modificando le condizioni di sintesi.

Il confronto delle prestazioni verrà svolto attraverso analisi chimico-fisiche (SEM, EDS, XRD e Raman), analisi elettrochimiche (ciclovoltammetrie) e analisi del prodotto di reazione tramite HPLC.

L'utilizzo del catalizzatore a base di Ni per l'ossidazione una soluzione di D-Glucosio 0,05M a 0,80V vs SCE e con NaOH 0,10M ha fornito i risultati migliori rispetto alle schiume elettrodepositate e impregnate.

Abstract

The selective electro-oxidation of D-glucose represents a promising way for the synthesis of many platform molecules, currently produced from non-renewable fossil fuels. Electrocatalysis is gaining considerable interest as an alternative to the thermochemical process, since it allows the process to be sustainable by operating at room temperature and pressure, as well as using green solvents and electricity produced from renewable sources. In this work, different parameters are studied for the electrocatalytic oxidation of Glucose by using standard Nickel foams and calcined ones with different porosities or when these foams are used as a support for the active phase deposition. The performance of Nickel foams with different electrolytes will be compared (Na_2CO_3 , NaHCO_3 e NaOH 0,10M) and then, the effect of the porosity of two commercial foam having a cell size of $450\mu\text{m}$ and a pore diameter of $400\mu\text{m}$ will be verified. Subsequently, Fe/Ni electrocatalysts prepared by electrodeposition or impregnation are compared after modifying the synthesis conditions.

The comparison of the performances will be carried out through physical-chemical analyses (SEM, EDS, XRD and Raman), electrochemical analyses (cyclovoltammetries) and analysis of the reaction product by HPLC.

When compared to electrodeposited and impregnated foams, the use of Ni-based catalyst for oxidation of a 0,05M D-Glucose solution at 0,80V vs SCE and with 0,10M NaOH provided better results.

Sommario

Scopo.....	2
1. Introduzione.....	3
1.1 Materiali lignocellulosici.....	7
1.1.1 <i>Pretrattamenti fisici.....</i>	12
1.1.2 <i>Pretrattamenti fisico-chimici.....</i>	13
1.2.3 <i>Pretrattamenti chimici.....</i>	15
1.2.4 <i>Pretrattamenti biologici.....</i>	17
1.2.5 <i>Pretrattamenti termo-chimici.....</i>	17
1.2 Glucosio: produzione e suoi derivati	18
1.2.1 <i>Prodotti di ossidazione del glucosio</i>	22
1.2.2 <i>Acido gluconico: proprietà e utilizzi.....</i>	24
1.2.3 <i>Acido glucarico: proprietà e utilizzi</i>	25
1.2.4 <i>Sintesi dell'acido gluconico e acido glucarico</i>	26
1.3 Elettrocatalisi.....	30
1.3.1 <i>Elettrocatalizzatori 3D.....</i>	36
1.3.2 <i>Processi elettrocatalitici per l'ossidazione del glucosio.....</i>	37
2. Parte sperimentale.....	49
2.1 Materiali e reagenti utilizzati	49
2.2 Preparazione degli elettrocatalizzatori.....	49
2.2.1 <i>Elettrodeposizioni.....</i>	50
2.3 Studio elettrochimico della reazione di ossidazione del glucosio	51
2.3.1 <i>Ciclovoltammetria e Cronoamperometria</i>	53
2.4 Analisi dei prodotti di reazione - HPLC.....	57
2.5 Caratterizzazione dei catalizzatori	58
2.5.1 <i>Analisi SEM (Microscopia Elettronica a Scansione).....</i>	58
2.5.2 <i>Diffrazione a raggi X.....</i>	60
2.5.3 <i>Spettroscopia Raman.....</i>	62
3. Risultati e discussione	64
3.1 Prestazioni dei catalizzatori con diversi solventi.....	64

3.1.1	<i>Caratterizzazione chimico-fisica pre-reazione</i>	64
3.1.2	<i>Caratterizzazione elettrochimica pre-reazione</i>	66
3.1.3	<i>Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del glucosio tramite cronoamperometria</i>	68
3.1.4	<i>Caratterizzazione chimico-fisica post-reazione</i>	70
3.1.5	<i>Caratterizzazione elettrochimica post-reazione</i>	71
3.2	Confronto porosità delle schiume di Ni	73
3.1.1	<i>Caratterizzazione elettrochimica pre-reazione</i>	74
3.1.2	<i>Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del glucosio tramite cronoamperometria</i>	75
3.1.3	<i>Caratterizzazione elettrochimica post-reazione</i>	75
3.3	Elettrocatalizzatori con idrossidi di Ni e Fe preparati per elettrodeposizione	78
3.3.1	<i>Idrossidi di Nichel/Ni</i>	78
3.3.2	<i>Idrossidi di Ferro/Ni</i>	84
3.3.3	<i>Idrossidi di Nichel-Ferro/Ni</i>	90
3.4	Elettrocatalizzatori impregnati in diverse condizioni con $Fe(NO_3)_3$	97
3.4.1	<i>Confronto impregnate con $Fe(NO_3)_3$ 0,1M</i>	97
3.4.2	<i>Confronto impregnate con $Fe(NO_3)_3$ 0,3M</i>	101
3.4.3	<i>Confronto impregnate con $Fe(NO_3)_3$ 0,05M</i>	104
3.4.3	<i>Confronto impregnate con $Fe(NO_3)_3$ 0,05M senza calcinazione post impregnazione</i>	106
4.	Conclusioni	108
5.	Bibliografia	109

Scopo

Oggigiorno la riduzione della dipendenza globale dalle fonti fossili costituisce la sfida più impegnativa che il settore scientifico abbia mai affrontato. La biomassa rappresenta l'alternativa alle fonti fossili per la produzione di composti chimici ad alto valore aggiunto, partendo sostanzialmente da scarti provenienti da altre industrie. Grazie alla loro variabilità chimica è possibile valorizzare la biomassa facendone biocarburanti o molecole piattaforma, per affiancare o sostituire i prodotti ottenuti da materie prime non rinnovabili. Una delle molecole piattaforma più importanti è il D-glucosio, ottenuto dalla depolimerizzazione della cellulosa, dalla cui ossidazione si riescono a ricavare numerose molecole, tra cui l'acido gluconico (GO). Questo prodotto trova molteplici applicazioni nell'industria farmaceutica, alimentare o delle materie plastiche; dall'acido glucarico, infatti, si ricava l'acido adipico, precursore del nylon. Attualmente questi prodotti sono interamente ottenuti da fonti fossili e con processi termocatalitici che impiegano ossidanti forti e inquinanti, come HNO_3 . Un'alternativa più sostenibile ai processi termocatalitici è rappresentata dall'elettrocatalisi, un ramo della catalisi sviluppatosi principalmente negli ultimi anni e che ha ottenuto un notevole interesse poiché permette l'utilizzo di temperature e pressioni ambiente, l'impiego di solventi green, come l'acqua, da cui vengono generate in-situ le specie ossidanti. Inoltre, il processo può essere reso completamente sostenibile qualora si utilizzino substrati derivanti da biomasse ed energia elettrica da fonti rinnovabili.

Nei lavori precedenti del gruppo di ricerca si è visto come il Nichel rappresenti un materiale molto promettente per l'elettro-ossidazione selettiva di D-glucosio utilizzando soluzioni di Glucosio con concentrazioni di 50mM e 0,80V per la reazione. In questo contesto, il presente lavoro di tesi si è posto l'obiettivo di andare a studiare come la reazione sia influenzata dalla soluzione elettrolitica in cui viene svolta, dalla dimensione dei pori della schiuma di Ni utilizzata e dalla presenza di depositati sulla superficie. Vengono quindi analizzate diverse condizioni di sintesi di elettrodepositati e di impregnate mediante l'utilizzo di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a diverse concentrazioni (0,1; 0,3 e 0,05M).

1. Introduzione

Nel panorama odierno si utilizzano grandi quantità di combustibili fossili che portano a molteplici problematiche politiche ed economiche, fino ad arrivare al problema del riscaldamento globale con il conseguente incremento generale dell'inquinamento¹. L'International Energy Agency (IEA), mostra un incremento costante delle emissioni di gas serra (GHG), dovuto principalmente all'aumento della richiesta di energia primaria che nel 2019 ha raggiunto le 5,4 miliardi di tonnellate di olio equivalente (toe).² L'energia primaria viene definita come una fonte di energia presente in natura che non deriva dalla trasformazione di nessun'altra fonte; nello specifico sono fonti di energia primaria: petrolio grezzo, gas naturale, carbone, energia solare, eolica, idroelettrica, geotermica, da biomasse e nucleare. Attualmente la produzione di corrente elettrica, calore e il settore dei trasporti generano due terzi delle emissioni di CO₂. La parte restante si divide tra i servizi residenziali, pubblici, commerciali e il settore industriale.³ Nel 2020, a causa della pandemia da Covid-19, le emissioni di CO₂ sono diminuite del 5,8% rispetto all'anno precedente raggiungendo gli stessi livelli di dieci anni fa (31,5 GtCO₂).² La riduzione complessiva può essere attribuita a due fattori fondamentali: il calo di domanda di mobilità (principalmente nel settore del trasporto su strada e aereo) e la riduzione dell'utilizzo del carbone. L'Agenzia Internazionale dell'Energia, però, conferma che già nella seconda metà del 2020, con un allentamento generale delle misure anti Covid, le emissioni sono tornate a salire fino ad arrivare a dicembre 2020 in cui le emissioni hanno superato del 2% i livelli su base mensile del 2019² (Figura 1).

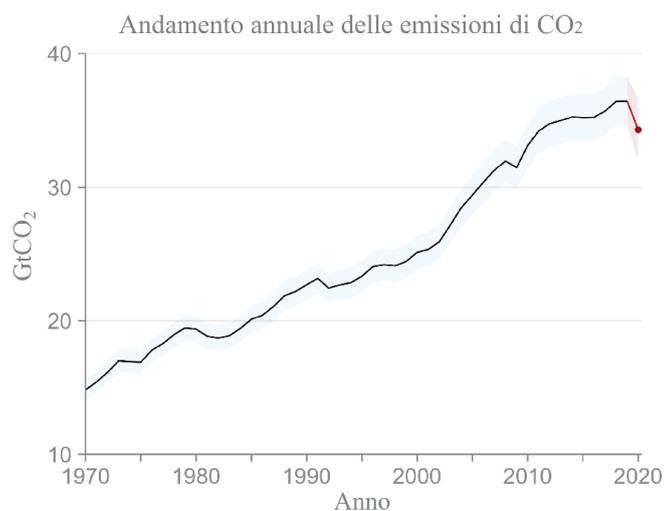


Figura 1- Andamento annuale delle emissioni di CO₂. Adatta da⁴.

Oltre alla problematica della produzione di gas serra, di maggiore importanza è la disponibilità sempre più ridotta di combustibili fossili; di fatti, si stima che entro 53 anni si esauriranno i giacimenti di petrolio conosciuti, in 150 anni quelli di carbone e le riserve di gas naturale andranno verso l'esaurimento in 52 anni.⁵

Nel dicembre 2015 si è tenuta a Parigi la 21° Convenzione quadro delle Nazioni Unite (COP21) dove è stato firmato il primo accordo universale e giuridicamente vincolante sui cambiamenti climatici. L'accordo di Parigi, si basa su alcuni punti chiave come:⁶

- *Riscaldamento globale*: l'articolo 2 fissa l'obiettivo di mantenere il riscaldamento ben al di sotto dei 2°C rispetto ai livelli preindustriali, con un impegno marcato nel portare avanti tecnologie per limitare l'aumento di temperatura a 1,5°C.
- *Obiettivo a lungo termine*: l'articolo 3 punta al raggiungimento del picco delle emissioni di gas serra dei diversi paesi il più presto possibile. I paesi aderenti all'accordo si impegnano, inoltre, al proseguimento delle azioni necessarie per ridurre rapidamente le emissioni dopo il picco.
- *Finanziamenti*: l'articolo 9 fa in modo che i paesi sviluppati forniscano risorse finanziarie per assistere i paesi in via di sviluppo.

Nonostante la recente firma dell'accordo di Parigi di 190 paesi il contesto globale nel quale ci troviamo va sempre di più verso lo sfioramento della soglia dei 2°C di incremento della temperatura mondiale. Risulta evidente l'importanza di sviluppare nuove strade per uno sviluppo sostenibile sia dal punto di vista ambientale che economico. Anche l'industria chimica deve quindi rinnovarsi e dirigersi verso nuove vie di sintesi che non partano da molecole derivanti da petrolio, andando a sviluppare quindi processi in grado di riutilizzare materiali di scarto naturali, così da ottenere contemporaneamente una diminuzione delle emissioni di CO₂ e la riduzione dell'utilizzo di fonti fossili. Fanno parte delle fonti rinnovabili le biomasse che, attraverso opportune lavorazioni, portano all'ottenimento di composti carboniosi come carburanti e molecole ad elevato valore aggiunto. L'Unione Europea ha definito cosa si intende con il termine biomassa: "è la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani".⁷

La produzione di biomasse passa, infatti, per la reazione di fotosintesi (Figura 2) con la quale si converte l'anidride carbonica in glucosio e ossigeno grazie alla radiazione luminosa solare.

Il glucosio così prodotto, attraverso delle reazioni di polimerizzazione forma il materiale lignocellulosico.

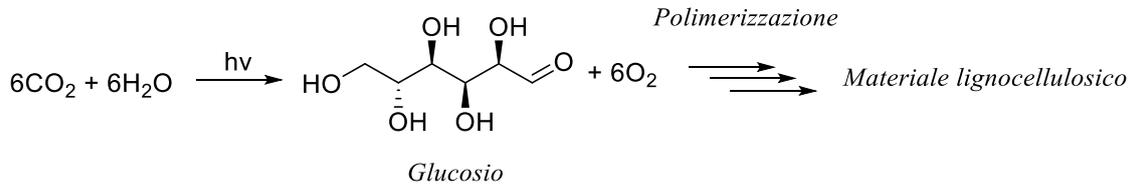


Figura 2- Reazione generale fotosintesi

Attraverso la fotosintesi solo una piccola quantità di energia solare viene convertita, infatti lo studio della British Petroleum dimostra una conversione intorno al 0,15-0,50% di tutta l'energia che impatta sul materiale vegetale.⁸ Nonostante questo, la reazione di fotosintesi è molto interessante per la produzione di materiali diversi, ma ugualmente funzionalizzati, grazie alle diverse reazioni che il glucosio può dare. Nello specifico si possono distinguere tre tipi di biomasse attraverso le diverse caratteristiche:

- *Biomasse di prima generazione:* le biomasse che fanno parte di questa categoria derivano da colture agricole e sono sottratte all'industria alimentare. In generale, si viene a creare un conflitto tra la domanda e l'offerta che porta ad un innalzamento del prezzo di beni di prima necessità. Proprio per questa ragione l'Unione Europea ha vietato l'utilizzo di questi materiali per fini diversi da quelli alimentari. La biomassa di prima generazione è formata da: zucchero, amido, grassi animali e vegetali e cereali.
- *Biomasse di seconda generazione:* derivano da colture non alimentari. Nello specifico si possono ottenere colture per la produzione di biomasse attraverso piante pensate appositamente per questo scopo, come la paglia, oppure possono essere ottenute da scarti di lavorazione. Le ultime normative ne premiano l'utilizzo (in particolare per l'uso di rifiuti).⁹ Fanno parte di questa categoria i materiali lignocellulosici.
- *Biomasse di terza generazione:* sono dei materiali più recenti rispetto ai due precedenti e sono composti principalmente da alghe marine per la produzione di oli ad elevato valore aggiunto.

Nonostante si producano molte tonnellate giornaliere di biomassa in tutto il mondo, solo una piccola percentuale viene utilizzata per la produzione di energia rinnovabile all'interno di alcuni impianti poiché costruire un sistema di trattamento non è ancora del tutto conveniente. Questo

in parte è dovuto alla complessità chimica intrinseca della biomassa, ma anche ad una carenza dal punto di vista legislativo. Di fatto, il concetto di sviluppo sostenibile è strettamente correlato alle scelte politiche dei diversi paesi; l'IEA all'interno delle sue review annuali delinea sempre tre scenari possibili nei quali, a seconda delle politiche adottate, si cerca di prevedere l'andamento del cambiamento climatico. Nello specifico i diversi scenari per i prossimi anni sono:¹⁰

- 1) *Lo Scenario Politiche Correnti*: proietta l'andamento climatico attuale fino al 2040 senza apportare alcuna modifica alle politiche oggi in vigore. Con questo scenario, si prevede un aumento intorno al 1,3% l'anno della richiesta energetica che porterà ad un inarrestabile aumento delle emissioni dovuto all'utilizzo sempre più marcato di fonti fossili.
- 2) *Lo Scenario Politiche Dichiarate*: vengono considerati i propositi politici odierni, sono cioè considerate all'interno dei calcoli anche le intenzioni future annunciate. Le emissioni cresceranno negli anni poiché la richiesta energetica vedrà un incremento dell'1% annuo fino al 2040. Il miglioramento dello 0,3% annuo rispetto allo Scenario Politiche Correnti può essere attribuito alla sempre maggiore presenza di energie rinnovabili come il solare e l'eolico.
- 3) *Lo Scenario Sviluppo Sostenibile*: si cerca di prevedere la strada che consente di arrivare agli obiettivi di sviluppo sostenibile fissati. In questo caso, quindi, le emissioni vengono ridotte in maniera significativa in tutti gli ambiti anche grazie allo sviluppo di nuove tecnologie.

Per contrastare il cambiamento climatico, quindi, vi è il bisogno di un'efficiente combinazione delle diverse tecnologie che trattano rinnovabili, poiché unicamente le biomasse non riusciranno a sostituire le fonti fossili per la produzione di energia nell'immediato futuro. Sicuramente giocherà un ruolo fondamentale l'implemento dell'efficienza degli impianti attuali per la lavorazione di biomasse attraverso studi di nuovi processi e catalizzatori.

1.1 Materiali lignocellulosici

I materiali lignocellulosici stanno avendo un sempre maggiore interesse da parte della comunità scientifica in quanto sono molto abbondanti, poco costosi e possono portare all'ottenimento di molte molecole piattaforma. Fanno parte della categoria delle biomasse di seconda generazione e hanno una composizione che differisce leggermente da materiale a materiale; in generale, però, i componenti più comuni da cui è composta, sono: Cellulosa, Emicellulosa e Lignina. La biomassa lignocellulosica è organizzata in microfibrille di cellulosa impaccate tramite legami a idrogeno, collegate tra loro da molecole di emicellulosa e altri polisaccaridi amorfi. La lignina costituisce invece lo strato più esterno (Figura 3).

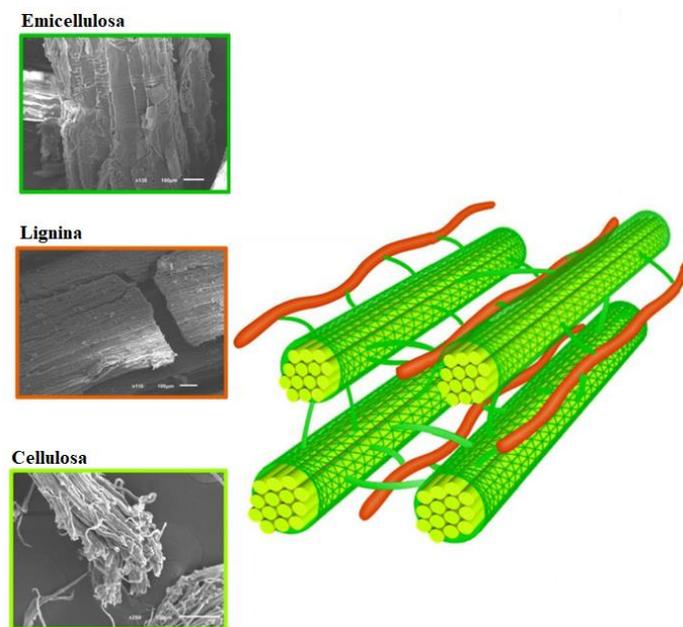


Figura 3- Struttura lignocellulosica. Adattata da¹¹.

Il componente presente in maggiore quantità all'interno dei materiali lignocellulosici è la *cellulosa* che può arrivare ad essere il 50% del totale. Questo materiale è un polimero costituito da unità ripetenti di glucosio collegate tra loro attraverso il legame β -1,4-glicosidico. Grazie a questo legame la cellulosa riesce ad avere una struttura, e quindi delle proprietà, totalmente diverse rispetto all'amido, anch'esso composto da unità ripetenti glucosio (Figura 4). Una differenza molto marcata sta nella simmetria dei due polimeri; la cellulosa riesce ad essere altamente simmetrica grazie alla diversa orientazione delle molecole di glucosio nella struttura principale che risultano ruotate di 180° rispetto a quelle adiacenti. Gli atomi di idrogeno si collocano nelle posizioni assiali, mentre i gruppi idrossilici in quelle equatoriali; proprio quest'ultimi possono formare legami a idrogeno inter- e intra-molecolari con gli idrossili

vicinali, conferendo alla cellulosa un alto grado di cristallinità in una struttura formata da piani paralleli. Sulla superficie del materiale sono presenti tre gruppi OH per ogni unità glucosidica che garantiscono un'elevata energia superficiale e reattività.¹² L'amido, invece, ha una forma a spirale grazie alla presenza del legame α -1,4-glicosidico che porta ad avere i gruppi OH disposti verso l'interno e l'esterno sotto forma di spirale; questo comporta una bassa simmetria.

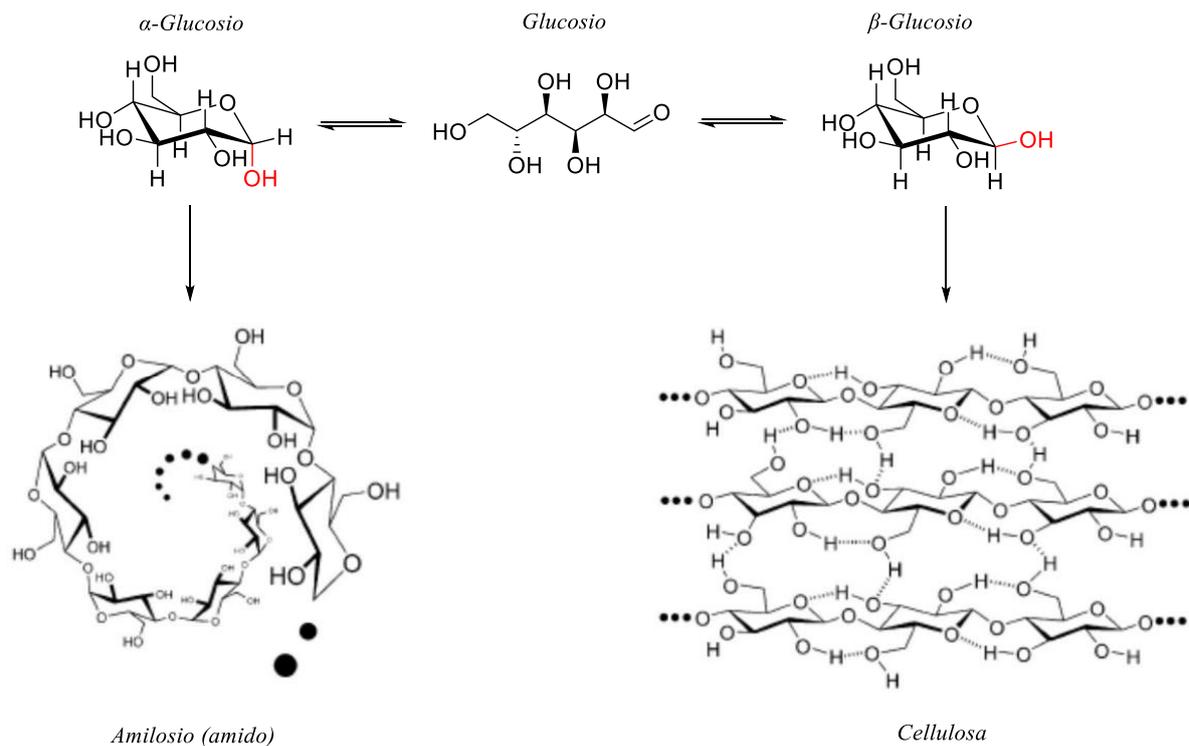


Figura 4- Struttura di Amiliosio e Cellulosa con in evidenza la posizione dei gruppi OH che formeranno poi i legami α -1,4-glicosidico (amido) e β -1,4-glicosidico (cellulosa).

Il secondo componente in termini percentuali è l'*emicellulosa* (20-30%). Questo materiale, a differenza della cellulosa, è un polimero eterogeneo e amorfo a causa della sua struttura meno ordinata; questo è causato sia dall'eterogeneità della molecola ma anche alla presenza di molte ramificazioni lungo la catena polimerica (Figura 5).

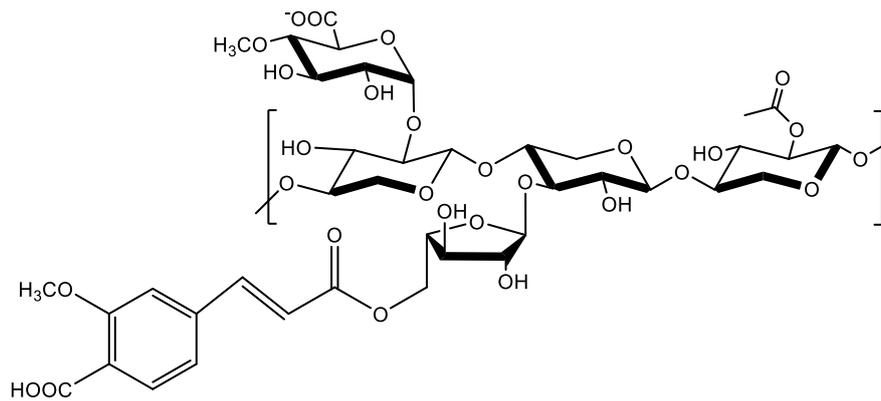


Figura 5- Struttura generale emicellulosa.

I monomeri più comuni appartengono alle categorie degli esosi e pentosi, con alcune molecole che possono essere anche acetilate (Figura 6).

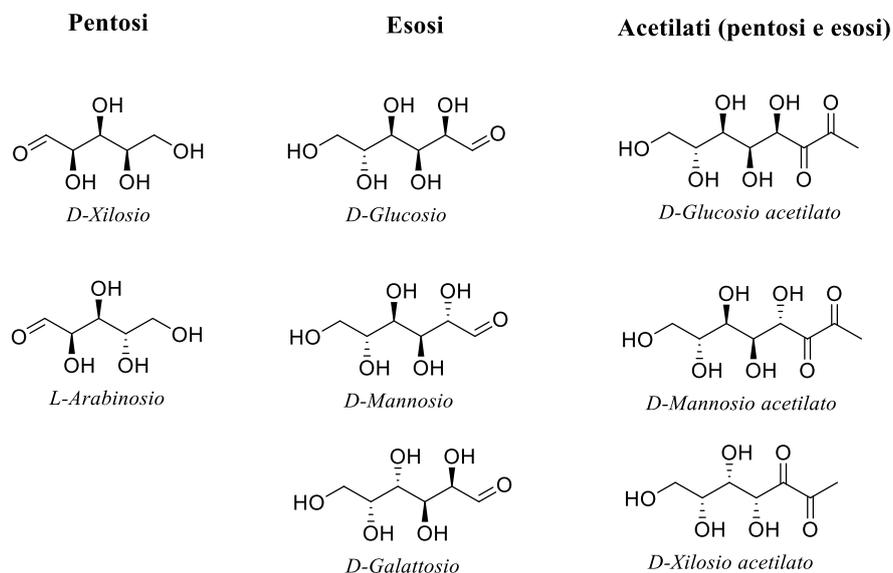


Figura 6- Monomeri principali per la sintesi dell'emicellulosa

La *lignina* (Figura 7) occupa il restante 10-15% della composizione generale della lignocellulosa. Ha un ruolo fondamentale per le piante perché è posizionata nella parete cellulare, intorno alla cellulosa e all'emicellulosa. Grazie alla struttura molto complessa con gruppi aromatici e molte ramificazioni, la lignina ha delle eccellenti proprietà idrofobiche ed in più possiede un'elevata resistenza agli enzimi proteggendo, di conseguenza, le piante da insetti, microbi e umidità. Dall'altro lato, però, la scarsa reattività delle unità fenilpropanoidiche rende difficoltoso il trattamento di questo materiale per la produzione di molecole ad elevato valore aggiunto.

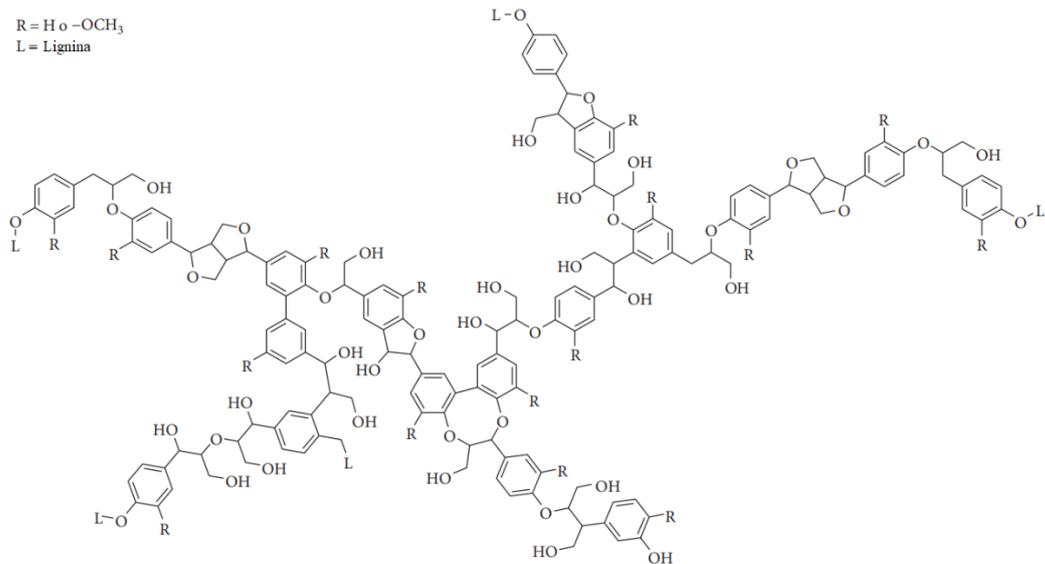


Figura 7- Struttura generale lignina. Adattata da¹³.

Ogni frazione presente nella biomassa lignocellulosica viene separata e trattata in impianti chimici di nuova concezione che prendono il nome di bioraffinerie (Figura 8). In generale, questi impianti si possono considerare come un insieme di processi di trasformazione della biomassa in prodotti commerciabili ed energia con l'aspettativa che questi tipi di trattamenti sostituiscano quelli basati sulla petrolchimica. I prodotti principali ottenibili in una bioraffineria sono riportati nella Figura 9.

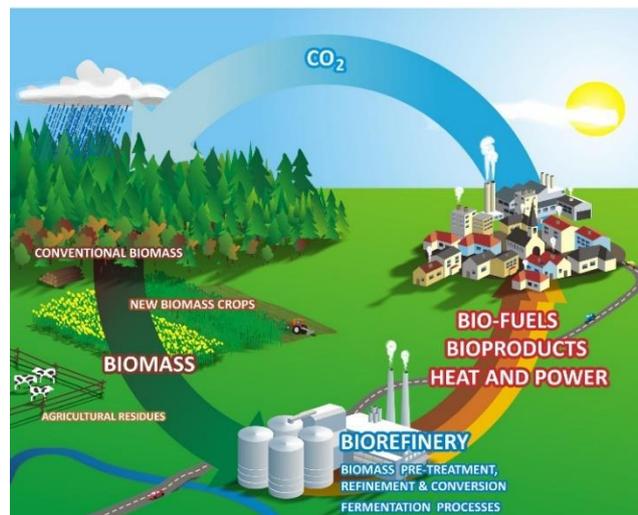


Figura 8- Modello circolare nella bioraffineria

La bioraffineria, per come è concepita, rispetta a pieno le direttive della chimica sostenibile grazie al modello di circolarità: biomasse e rifiuti vengono trattati e trasformati in prodotti ad elevato valore aggiunto come carburanti ed energia. La CO₂ prodotta durante la combustione sarà poi utilizzata dalle piante per crescere e quindi per formare la biomassa da trattare con un processo che in linea teorica diventa così ad emissioni zero.

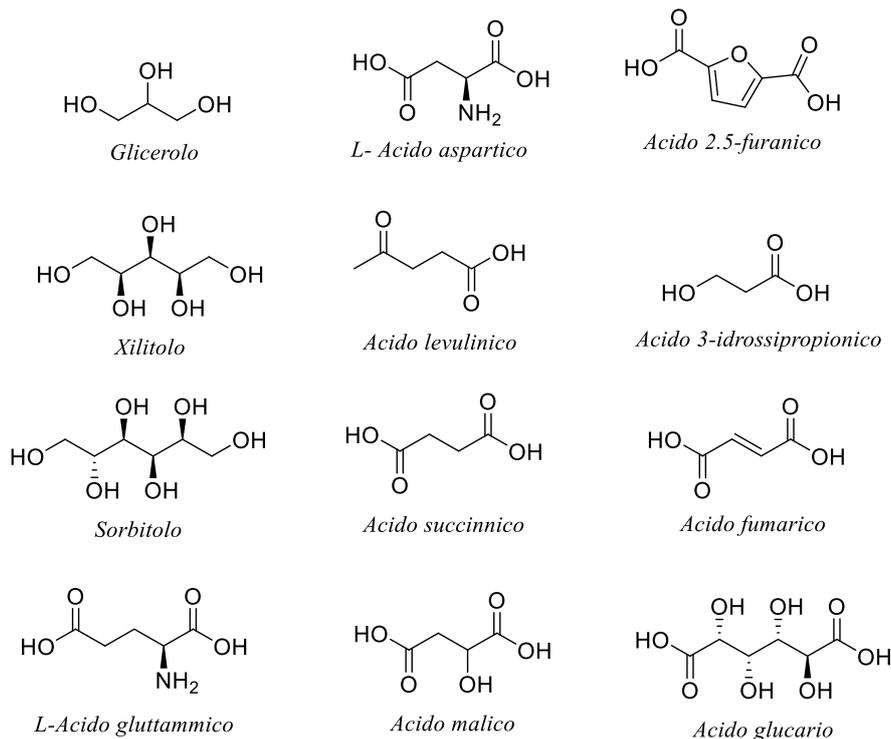


Figura 9- Alcuni prodotti dal trattamento di materiali lignocellulosici in bioraffineria.

Come detto in precedenza la biomassa lignocellulosica è un materiale molto promettente per l'utilizzo in bioraffineria; la sua composizione complessa, però, rende difficoltosa la trasformazione nei prodotti finali desiderati. Con il passare degli anni, si è quindi cercato di studiare processi specifici dedicati ad ognuna delle componenti della matrice: cellulosa, emicellulosa e lignina. Per separare i tre componenti principali della lignocellulosa si utilizzano dei pretrattamenti che, dapprima, avevano lo scopo di isolare unicamente la cellulosa poiché l'interesse negli altri componenti era limitato. Sviluppando, poi, nuovi processi per il trattamento di emicellulosa e lignina è cresciuto l'interesse anche verso questi prodotti.

Essendo il pretrattamento il primo step della lavorazione del materiale, deve sia garantire un elevato recupero del polimero di interesse ma deve anche fare in modo che non si formino dei composti che possano dare problemi durante i passaggi successivi. Un parametro molto importante da valutare per la scelta del pretrattamento da applicare sono le condizioni di reazione; di fatto condizioni estreme possono portare alla degradazione degli zuccheri dell'emicellulosa e dare dei sottoprodotti indesiderati in questa fase.

Degli ulteriori pretrattamenti oltre quelli sopra citati si basano sulla differenza di pH a cui il trattamento viene operato; per definizione non si può applicare questa classificazione quando

si utilizzano solventi organici o liquidi ionici. Si può avere un trattamento a *pH acido* in cui si ha l'idrolisi dell'emicellulosa con la conseguente formazione di zuccheri monomerici, mantenendo la cellulosa intatta grazie alla sua struttura molto compatta. Il pretrattamento poi, può essere eseguito a *pH neutro* o comunque vicino alla neutralità. Utilizzando queste condizioni meno drastiche l'emicellulosa si idrolizza solo parzialmente così da ottenere alla fine del trattamento un materiale nella forma oligomerica o polimerica. Si può adottare questo pretrattamento solo in materiali lignocellulosici che presentano un'elevata concentrazione di acidi organici, così che l'emicellulosa sia più solubile in queste condizioni. L'ultima distinzione in base al pH è con *pH basici*; in queste condizioni la lignina si discioglie in soluzione mentre la maggior parte dell'emicellulosa rimane solida. Risulta evidente come la distribuzione dei costituenti dei materiali lignocellulosici vari al variare del pH: per bassi valori di pH l'emicellulosa viene rimossa dal materiale, mentre a valori più elevati la lignina viene dissolta, con cellulosa ed emicellulosa che costituiscono la frazione solida.

1.1.1 Pretrattamenti fisici

I pretrattamenti fisici hanno principalmente due scopi: diminuire le dimensioni particellari della lignina e far calare il grado di cristallinità della cellulosa.

Attraverso la *macinazione* e la *fresatura* si fa in modo che il materiale sia più facilmente idrolizzabile; questo avviene grazie alla diminuzione delle particelle, che passano da 10-30mm a 0,2-2mm, grazie alla diminuzione del grado di polimerizzazione e della cristallinità della cellulosa.^{14,15,16} Con un pretrattamento di questo tipo la biomassa lignocellulosica subisce una diminuzione delle dimensioni grazie all'attrito che si viene a creare. Questo, però, fa sì che il materiale si scaldi durante il trattamento risultando sempre necessario un sistema di controllo della temperatura così da poter avere un'elevata riproducibilità. Di fatto, la depolimerizzazione è una reazione esotermica che, liberando calore, fa crescere ulteriormente la temperatura, portando a una reazione di depolimerizzazione incontrollata.

Oltre a questi metodi classici, negli anni, si sono fatti strada nei pretrattamenti fisici delle tecniche innovative come gli *ultrasuoni*, le *microonde* e i *raggi γ*. I primi, sfruttano la maggiore energia degli ultrasuoni rispetto ai legami a idrogeno presenti nella cellulosa per romperli, abbassando così la cristallinità del materiale cellulosico¹⁷ mentre le microonde, causando la collisione delle molecole creano un riscaldamento capace di disgregare la lignina, fanno in modo quindi che quest'ultima si possa separare dal resto della matrice. Il trattamento con raggi

γ, infine, fa calare sia la cristallinità che il grado di polimerizzazione ma, ad oggi, non è utilizzata su larga scala per via dei costi molto elevati.¹⁸

1.1.2 Pretrattamenti fisico-chimici

I pretrattamenti fisico-chimici, come dice la parola, derivano dall'unione dei trattamenti di natura fisica e chimica. Ne esistono di diversi tipi e il loro studio su questi trattamenti è attualmente molto diffuso. Ad oggi, uno tra i più conosciuti è l'impianto di *Steam Explosion STEX* (o anche detto *autoidrolisi*) nel quale la biomassa viene lavorata per rimuovere l'emicellulosa e la lignina. Il materiale di partenza viene trattato con vapore saturo a pressione compresa tra 6,9 e 48,3 bar a elevate temperature (160-260°C) per un tempo che può essere di alcuni secondi, ma che in alcuni casi può raggiungere anche alcuni minuti. A questo punto la lignocellulosa viene posta in una camera ad una pressione prossima a quella atmosferica; questo fa sì che il vapore all'interno del materiale si espanda immediatamente ottenendo delle esplosioni sulla superficie del materiale che frantumano lo strato di lignina. Ci sono diversi fattori da considerare per avere un pretrattamento ottimale: lo stato di idratazione della biomassa, la temperatura, il tempo e le dimensioni del materiale. Tutti questi fattori hanno un effetto sinergico sull'efficienza del trattamento STEX, rendendo la struttura della biomassa più accessibile ad enzimi negli stadi successivi.^{19,20} Risulta conveniente aggiungere al vapore saturo dell'H₂SO₄ e della CO₂ (0,3-3 wt/wt), poiché è stato dimostrato che in questo modo si raggiunge la stessa specifica con un minore tempo di reazione e con temperature più basse,²¹ giovando all'economicità del trattamento. Un punto di forza di questo trattamento è sicuramente la più bassa richiesta energetica rispetto ai trattamenti meccanici che comporta un minor impatto ambientale che permette di poter utilizzare questo trattamento su scale industriali.²² Di contro, con questo processo si ha la tendenza alla produzione di sottoprodotti come aldeidi e acidi che poi devono essere separati.

Un metodo molto simile allo steam explosion è l'*Ammonia Fiber Explosion (AFEX)*. In questo caso la biomassa è trattata con ammoniaca liquida ad elevata pressione e temperature comprese tra i 60 e i 100°C, per poi passare in una camera di decompressione in cui l'ammoniaca che ha saturato la biomassa, per il cambio di pressione, si espande rapidamente causando la rottura tra i collegamenti della lignina e i carboidrati, l'idrolisi della cellulosa e l'amminolisi dei legami glucuronici^{23,24} con un conseguente aumento dell'area disponibile all'attacco enzimatico. Il grado di disgregazione della biomassa dipende fortemente dal tempo di permanenza nella camera ad alta pressione (5-10 minuti) e dalla temperatura che influenza la vaporizzazione

dell'ammoniaca nella depressurizzazione. Lavorando a temperature più basse rispetto allo steam explosion, questo processo risulta vantaggioso dal punto di vista energetico ed in più si ha un controllo migliore sulle reazioni indesiderate. Per avere un processo ottimale, però, vi è la necessità di recuperare l'ammoniaca così da ridurre sia i costi che migliorare l'impatto ambientale.

L'*Ammonia Recycle Percolation (ARP)* è un processo innovativo in fase di studio e non ancora industrializzato. Il punto di forza di questo processo è l'elevata percentuale di rimozione sia della lignina (75-85%) sia dell'emicellulosa (50-60%) lasciando la cellulosa invariata²⁴ grazie all'elevata selettività riscontrata nell'ammoniaca nel rompere i legami della lignina tramite amminolisi e grazie alla capacità di solubilizzare l'emicellulosa a tempi più lunghi. Il reattore è impaccato con la biomassa e vi è fatta scorrere una soluzione di ammoniaca al 5-15% in peso con una velocità di 5 mL/min; il tutto viene mantenuto ad una temperatura più elevata rispetto al trattamento AFEX (140-210°C). Il prodotto derivante da dopo questo trattamento è un solido caratterizzato da corte catene di materiale celluloso contenenti una grande quantità di glucani.¹³ Nonostante i molti vantaggi, ad oggi, il trattamento non è utilizzato industrialmente per via degli elevati costi in confronto al processo AFEX dovuti alla temperatura di esercizio, il tempo di reazione e alla grande quantità di soluzione ammoniacale utilizzata.

Con il trattamento *Liquid Hot Water (LHW)* si ottengono emicellulosa e cellulosa in due fasi distinte: l'emicellulosa, infatti, si solubilizza in acqua mentre la parte solida rimanente è ricca di cellulosa. Si utilizza acqua ad elevata pressione in modo tale che anche a 160-240°C questa sia liquida; così facendo si promuove la degradazione e la separazione della matrice. Anche in questo caso la temperatura gioca un ruolo fondamentale poiché, a seconda della scelta fatta, si lavora ad una pressione rispetto che un'altra (quindi cambiano sensibilmente i costi) ma, ancora più importate, questo parametro regola i tipi di zuccheri che si formano mentre calibrando il tempo varia la quantità dei prodotti.²⁵ In aggiunta, si è anche visto che più la temperatura cresce più si va verso la formazione di prodotti nocivi ai passaggi successivi. Il meccanismo per il quale con questo processo si ottengono due fasi distinte è alquanto semplice: l'acqua ad elevata pressione e temperatura penetra all'interno della biomassa lignocellulosica e in contemporanea solubilizza l'emicellulosa e diminuisce la cristallinità della cellulosa formando fibre reattive per la produzione di zuccheri pentosi. Come detto prima, da questo trattamento si ottengono due fasi distinte. Effettuando degli studi si è potuto vedere che i prodotti solubilizzati sono in prevalenza oligosaccaridi che derivano direttamente dall'emicellulosa e dalla lignina, con una piccola quantità di cellulosa (4-15%). La parte solida è composta per lo più da cellulosa, la

quale sembra essere più facilmente attaccabile da enzimi e più accessibile alle molecole di acqua dopo questo trattamento. Il principale vantaggio di questo metodo è il basso costo, dovuto alla possibilità di utilizzare reattori poco costosi dato che non si utilizzano dei catalizzatori acidi.²⁴

L'ultimo processo per il pretrattamento fisico-chimico è il *Supercritical Fluid Pretreatment (SCF)* nel quale si utilizza un fluido nelle sue condizioni supercritiche per decomporre la lignocellulosa. Un fluido supercritico è un liquido o un gas portati al di sopra del proprio valore critico di pressione e temperatura. Hanno densità simile ai liquidi ma diffusività e viscosità simili ai gas. Un fluido supercritico ha la capacità di penetrare nella struttura cristallina della biomassa lignocellulosica, superando i limiti di trasporto di massa incontrati nei precedenti trattamenti.²⁶ Di solito, viene impiegata la CO₂ supercritica (T_c=31°C, P_c=7.4 Mpa) che, combinata con acqua, forma acido carbonico favorendo così l'idrolisi. Attraverso un brusco cambio di pressione l'anidride carbonica penetrata all'interno della biomassa provoca un'esplosione con la conseguente rottura dei legami tra cellulosa e emicellulosa incrementando l'area superficiale a disposizione per l'idrolisi. Le basse temperature utilizzate fanno sì che gli zuccheri non degradino come invece avviene negli altri pretrattamenti, di contro però, l'elevate pressioni di esercizio rendono il processo molto costoso sia dal punto di vista ambientale che energetico.

1.2.3 Pretrattamenti chimici

Sono i più studiati ed utilizzati grazie alla loro relativa semplicità e velocità. Esistono molte tecniche differenti che variano a seconda dell'utilizzo di un reagente chimico rispetto ad un altro. Per esempio si può avere un'*idrolisi basica* utilizzando basi come NaOH, KOH e Ca(OH)₂ che permettono di ottenere una degradazione delle catene esteree e glucosidiche causando contemporaneamente l'alterazione della struttura della lignina, il rigonfiamento della cellulosa con parziale decristallizzazione e una parziale dissoluzione dell'emicellulosa. Le condizioni di reazione con un'idrolisi basica sono a temperatura e pressione ambiente, il che porta ad un vantaggio enorme rispetto ai pretrattamenti fisico-chimici. Proprio per il fatto che le condizioni sono molto blande, questi processi necessitano di tempi di reazione alquanto lunghi e di un passaggio finale per rimuovere lignina ed inibitori come acidi fenolici, furfurale etc. che possono rendere meno efficaci il trattamento di idrolisi enzimatica.

Anche l'*idrolisi acida* è molto studiata ed utilizzata in impianti contemporanei. Gli acidi più utilizzati sono: H_2SO_4 , HCl e H_3PO_4 con concentrazioni che vanno dallo 0,2% al 2,5% in peso. Solitamente le idrolisi acide sono condotte a temperature più elevate rispetto alle idrolisi basiche, infatti, si lavora tra i 130 e i 210°C sotto costante agitazione in modo tale da riuscire a rompere la struttura rigida del materiale; essendo le condizioni più drastiche, l'attacco acido può durare da pochi minuti ad alcune ore a seconda della specifica da raggiungere.²⁷ Un ulteriore vantaggio sta nell'abilità degli acidi di rimuovere l'emicellulosa e, se seguito da trattamento alcalino (atto a rimuovere la lignina), porta all'ottenimento di cellulosa relativamente pura così da non rendere necessario un successivo passaggio con degli enzimi.²⁸ Se da un lato il tempo ristretto e l'elevata efficacia possono essere dei vantaggi, dall'altro ci sono molte problematiche con un processo di questo tipo. Infatti, sono necessari degli step multipli di lavaggio e separazione prima di mandare il prodotto del pretrattamento a successive lavorazioni; gli acidi anche abbastanza concentrati possono dare problemi in lavorazioni successive e, inoltre, rendono necessario l'utilizzo di apparecchiature speciali che non si corrodano, facendo così lievitare i costi di progettazione dell'impianto. Oltre a tutto questo, si ha la produzione di inibitori come HMF e furfurale che riducono l'efficienza dei trattamenti successivi ma anche del pretrattamento stesso.²⁸

In alternativa ai due attacchi acidi e basici si possono utilizzare i *Liquidi Ionici*. I liquidi ionici sono considerati dei solventi sostenibili in quanto hanno una bassissima tensione di vapore che permette di recuperare il 99% del solvente riducendo sia i costi operativi che i rischi ambientali. Risultano molto interessanti anche perché, andando a studiare opportunamente la natura del catione e dell'anione, si possono avere delle caratteristiche chimico-fisiche molto diverse; questo è fondamentale per poter utilizzare un liquido ionico come solvente per una biomassa lignocellulosica. Sono necessarie caratteristiche come: un'elevata capacità di dissoluzione, bassa temperatura di fusione, bassa viscosità, bassa tossicità e alta stabilità. L'anione del liquido ionico crea dei legami a idrogeno con la cellulosa rompendo così la sua struttura cristallina e rendendola attaccabile dagli enzimi pur non diminuendo il grado di polimerizzazione. Di solito la biomassa viene disciolta in un opportuno solvente a pressione ambiente con una temperatura tra i 90 e i 130°C per un tempo che varia tra 1 e 24 ore.²⁹ Una limitazione dell'uso dei liquidi ionici si ha nel costo e nel fatto che tendono ad inattivare l'enzima cellulase.³⁰

L'ultimo metodo tra i più utilizzati è la *Wet Oxidation*. In questo caso si utilizza l'ossigeno o l'aria (si parla di Wet Air Oxidation) come ossidante per composti disciolti in acqua. La reazione avviene in due passaggi in cui, dapprima, avviene l'idrolisi a bassa temperatura e poi si ha

l'ossidazione ad alta temperatura.³¹ La reazione avviene facendo passare l'aria (o l'ossigeno) all'interno di un ugello in modo da far raggiungere la pressione del gas di 12 bar con una temperatura di 195°C per 10-20 minuti. In questo modo si può dividere il materiale lignocellulosico solubilizzando l'emicellulosa e rimuovendo la lignina che viene decomposta a anidride carbonica, acqua e acidi carbossilici³². Alla fine della reazione il 50-70%, a seconda delle condizioni di reazione, della lignina è stato rimosso dal materiale di partenza.

1.2.4 Pretrattamenti biologici

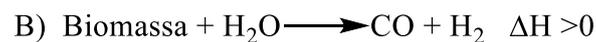
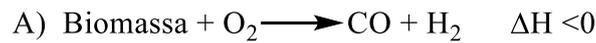
A differenza dei precedenti trattamenti, i processi biologici vengono svolti in condizioni ambientali, ma hanno velocità di reazione molto più lente. I processi biologici più comunemente utilizzati sono la fermentazione e la digestione anaerobica. Entrambi sfruttano microrganismi per degradare la struttura lignocellulosica. La *fermentazione* è un processo nel quale si usano microrganismi e/o enzimi per convertire zuccheri fermentabili in etanolo o acidi organici. Gli zuccheri esosi, come il glucosio, sono quelli più frequentemente utilizzati come substrati fermentativi per la produzione di etanolo, mentre i pentosi richiedono spesso microrganismi fermentativi personalizzati per permettere la loro conversione.

Nella *digestione anaerobica*, invece, vengono utilizzati batteri in grado di rompere i legami presenti nel materiale lignocellulosico, con temperature tra i 30 e i 60°C in totale assenza di ossigeno. Si produce in maniera preferenziale una miscela di gas composta principalmente da CH₄ e CO₂ che prende il nome di biogas. Si può arrivare ad ottenere fino il 97% di CH₄, in questo modo la miscela può essere utilizzata come sostituto del gas naturale. Una volta terminato il pretrattamento, quello che si ottiene è una frazione solida, composta principalmente da lignina, parte dell'emicellulosa non disciolta e una parte liquida contenete cellulosa e la restante emicellulosa disciolta. La frazione liquida è quindi pronta per i successivi trattamenti idrolitici finalizzati al recupero di glucosio.

1.2.5 Pretrattamenti termo-chimici

Ci sono diversi pretrattamenti termo-chimici per trasformare la biomassa in energia o prodotti: gassificazione, pirolisi e combustione. In generale, con questi trattamenti non si vuole separare la lignocellulosa nei suoi sottoprodotti ma si lavora direttamente la biomassa per produrre molecole piattaforma.

La *gassificazione* è un processo nel quale la biomassa viene trattata a temperature superiori ai 700°C in difetto di ossigeno così da ottenere una miscela di H₂ e CO chiamata syngas e sottoprodotti come ad esempio CO₂, H₂O e CH₄. Solitamente il processo di gassificazione viene affiancato al processo di reforming per rendere il sistema energeticamente indipendente, infatti, come si può vedere, la gassificazione è una reazione esotermica, mentre il reforming è endotermico.



Il syngas può essere utilizzato per la produzione di carburanti (per esempio attraverso reazioni di Fischer-Tropsch) o di molecole piattaforma come alcoli, acidi organici etc.

La *pirolisi* è un trattamento che viene effettuato a temperature intermedie ma in totale assenza di ossigeno. La biomassa che subisce un trattamento di pirolisi si trasforma in tre prodotti:

- *Fase gas*: composta da CO₂, H₂O, CH₄ e in piccola parte da syngas
- *Fase solida*: chiamato anche “char”; ha un elevato valore energetico
- *Fase liquida*: chiamata anche “piroolio”; è la fase più interessante dal punto di vista chimico, ma è anche molto complessa. Necessita, quindi, di trattamenti per essere stabilizzata come ad esempio una deossigenazione catalitica.

Con impianti di nuova concezione si possono utilizzare tutte le correnti in uscita e massimizzare il profitto andando a diminuire la dipendenza energetica da fonti esterne al processo.

La *combustione* è il processo più antico e più comune in cui la biomassa viene convertita principalmente in calore in presenza di ossigeno. In questo caso i prodotti della combustione vengono utilizzati per la produzione di energia.

1.2 Glucosio: produzione e suoi derivati

Il glucosio è lo zucchero semplice più abbondante in natura, sia sotto forma polimerica, che in forma libera; è un monosaccaride aldoso a sei atomi di carbonio, cinque dei quali sono legati a gruppi idrossilici mentre il rimanente è un carbonio aldeico. Contiene 4 centri chirali, ovvero i carboni 2, 3, 4 e 5 e, pertanto, esiste sotto due forme enantiomeriche: il D-glucosio (o destrosio) e l’L-glucosio (Figura 10). Il D-glucosio è la forma prodotta e utilizzata da tutti gli organismi viventi per ricavare energia.

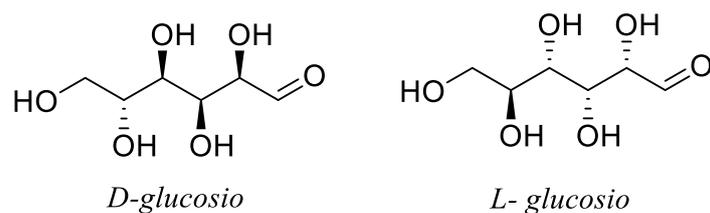


Figura 10- Forme enantiomeriche del Glucosio.

Oltre ai due enantiomeri, il glucosio si può trovare sotto forma aperta oppure nella forma ciclica derivante dalla reazione di ciclizzazione intramolecolare del carbonio aldeico con il gruppo OH in posizione 4 o 5 per formare un emiacetale. Essendo due le possibili posizioni per far avvenire la ciclizzazione intramolecolare, a seconda della posizione in cui avviene la reazione si forma un anello furanosico con la reazione dell'OH sul carbonio 4, mentre se avviene nella posizione 5 si forma un anello piranosico. Essendo l'aldeide un gruppo planare, i diversi attacchi possono avvenire sia al di fuori dal piano che sotto di esso (Figura 11), portando alla formazione di quattro diastereoisomeri e due isomeri costituzionali.

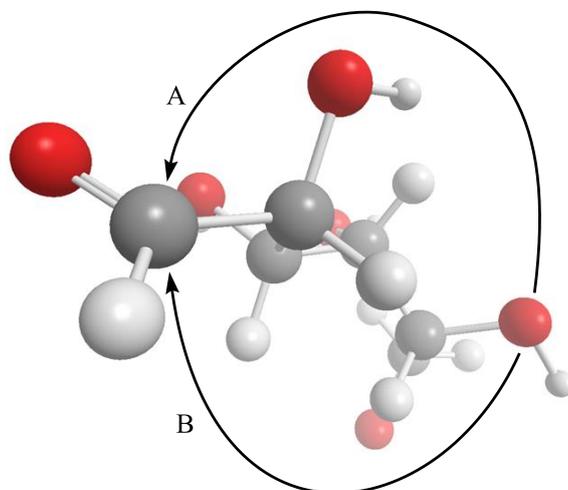


Figura 11- Glucosio in 3D con in evidenza il possibile attacco dal gruppo OH sul carbonio 5 da sopra (A) o sotto il piano (B).

Le diverse forme sono in equilibrio in soluzione acquosa (Figura 12):

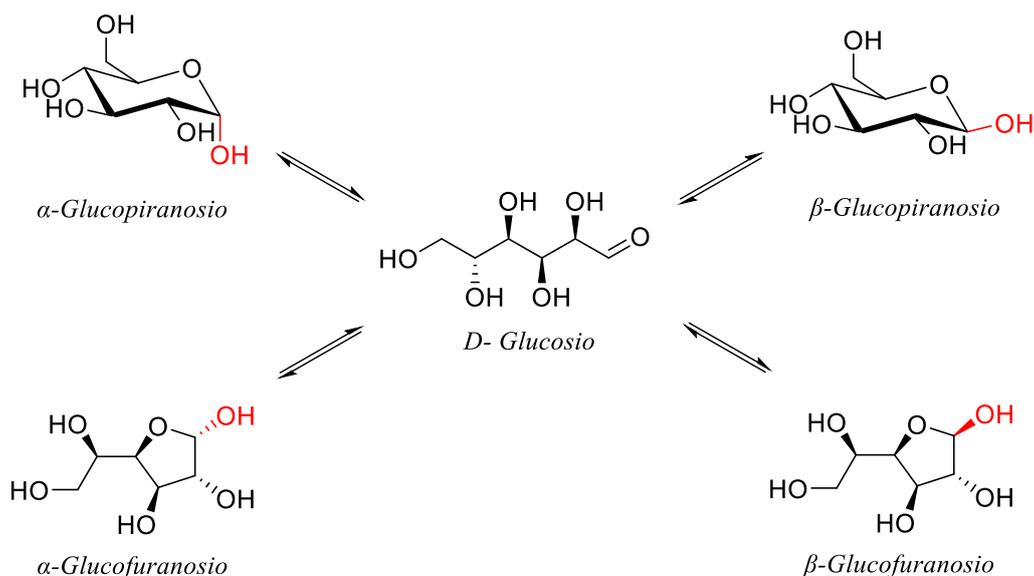


Figura 12- Tutte le forme di glucosio all'equilibrio in ambiente acquoso.

Le reazioni di equilibrio fanno sì che in una soluzione concentrata al 40% (m/m) e alla temperatura di 30°C, le forme più stabili siano il β -glucopiranosio, 62%, e α -glucopiranosio, 38%.³³ I cicli furanici sono presenti in una percentuale sotto l'1% e praticamente non si ha glucosio in forma aperta. Le forme α - e β -piranose compongono quindi la maggioranza della soluzione di glucosio e si inter-convertono tramite idrolisi acida, con la struttura lineare come intermedio. Questo processo viene definito *mutarotazione* e avviene abbastanza lentamente, impiegando fino a due ore per raggiungere l'equilibrio a temperatura ambiente. Essendo le reazioni all'equilibrio, un cambiamento delle condizioni di reazione come temperatura, pressione e pH fanno sì che i rapporti sopracitati cambino. A pH 7, per esempio, il rapporto tra α -glucopiranosio e β -glucopiranosio è di 27:73, con solo lo 0,0026% di glucosio nella forma aperta, il che comporta una scarsa propensione alle reazioni aldoliche. Con pH più acidi, circa 1, il rapporto tra α e β arriva fino a 56:44, mentre a pH basici (circa 13) il rapporto diventa 22:78.³⁴ Inoltre, a valori di pH elevati, il glucosio può subire delle reazioni di isomerizzazione con la produzione di monosaccaridi come fruttosio e mannosio; la reazione di produzione di questi prodotti prende il nome di “*trasformazione di Lobry de Bruyn-van Ekenstein*” e passa per un enediolo tautomerico come intermedio di reazione (Figura 13).

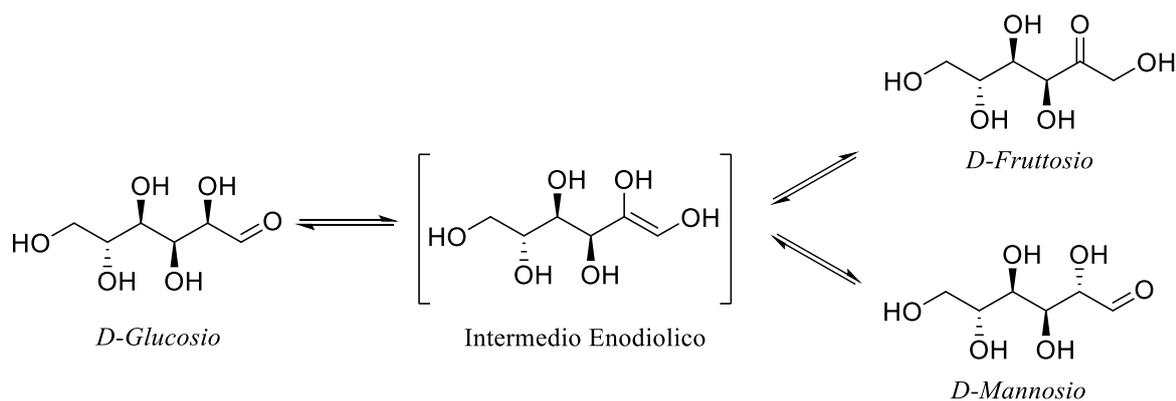


Figura 13- Razione di isomerizzazione del Glucosio in ambiente basico.

Ciò avviene poiché gli zuccheri, in condizioni basiche, sviluppano capacità fortemente riducenti, promuovendo auto-ossidazione, polimerizzazione, depolimerizzazione ed interconversione; se esposti a condizioni alcaline per lunghi tempi, si può osservare la formazione di 116 prodotti.³⁵

Nonostante i metodi di sintesi dei monosaccaridi a partire da materiale lignocellulosico non siano particolarmente efficienti, alcuni di essi possono essere ottenuti industrialmente con processi relativamente semplici e vengono prodotti in quantità molto elevate. Il saccarosio viene estratto dalla barbabietola da zucchero (in Europa) o dalla canna da zucchero (nel resto del mondo) e la sua produzione annua ammonta a circa 172 milioni di tonnellate.³⁶ Il glucosio viene prodotto mediante idrolisi enzimatica dell'amido in quantità pari a circa 30 milioni di tonnellate all'anno. Il prezzo dei monosaccaridi più comuni si aggira in un intervallo compreso fra 0,30 e 1 €/kg³⁷ rendendo il loro utilizzo in ambito industriale molto competitivo considerando anche i molteplici prodotti ottenibili da queste materie (Figura 14).

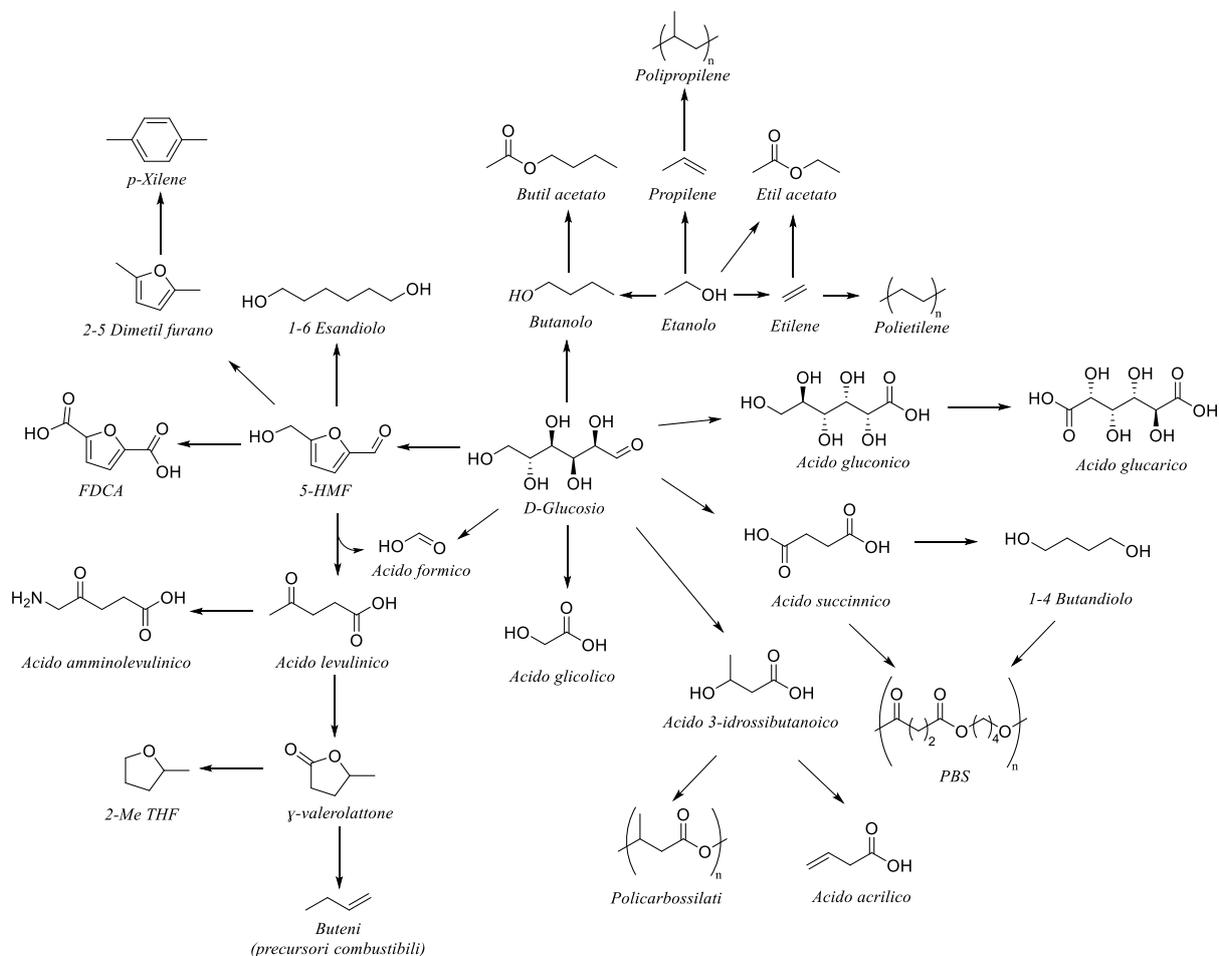


Figura 14- Possibili prodotti derivanti da glucosio

1.2.1 Prodotti di ossidazione del glucosio

In base al gruppo funzionale coinvolto nella reazione di ossidazione si possono ottenere diversi composti chimici di interesse, classificabili in tre diversi gruppi: gli acidi aldarici, aldolici e uronici (o glucuronici).

Gli *acidi aldarici* sono degli acidi bicarbossilici che derivano dall'ossidazione sia del gruppo aldeico che di quello idrossilico posti, agli estremi della molecola di glucosio. Data la disposizione spaziale in cui si trovano questi due gruppi, la reazione di ossidazione può avvenire solo se il glucosio si trova nella sua forma aperta. Sono possibili diverse vie di sintesi per questi acidi, infatti, si può partire sia dal monosaccaride sia dal corrispettivo acido aldolico del prodotto desiderato (Figura 15).

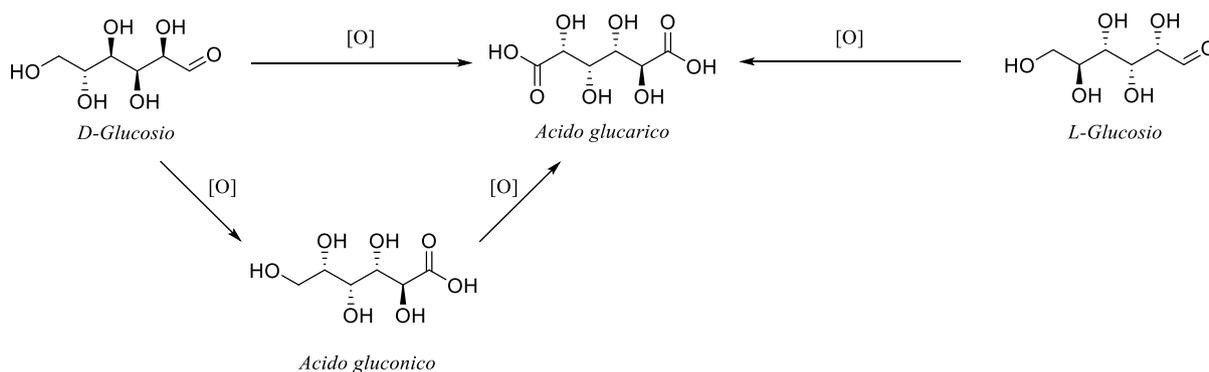


Figura 15- Diverse vie di sintesi per l'acido gluconico (acido aldarico).

Per quello che riguarda invece gli *acidi aldolici*, questi sono degli acidi che derivano dall'ossidazione parziale del gruppo aldeico dello zucchero usato come reagente. Anche in questo caso la reazione avviene solo se lo zucchero si trova nella sua forma aperta e, generalmente, sono mediate da enzimi o tramite l'utilizzo di bromo. Gli acidi aldorici tendono a formare dei lattoni attraverso una reazione di ciclizzazione intramolecolare; questo fa sì che non si venga a formare un carbonio chirale con la conseguente impossibilità di formare legami glucosidici. L'acido aldolico capostipite è l'acido gluconico, intermedio per la formazione dell'acido gluconico (Figura 15).

L'ultima categoria sono gli *acidi uronici*. Sono acidi monocarbossilici che derivano dall'ossidazione del gruppo CH_2OH dello zucchero aldoso (Figura 16) e sono sintetizzati principalmente attraverso l'utilizzo di catalizzatori enzimatici così da non coinvolgere il gruppo idrossilico sul carbonio uno. Generalmente queste molecole si trovano in forma ciclica, poiché il gruppo idrossilico sul carbonio uno riesce a formare l'emiacetale tipico di tutti i monosaccaridi (sia piranososi che furanososi).

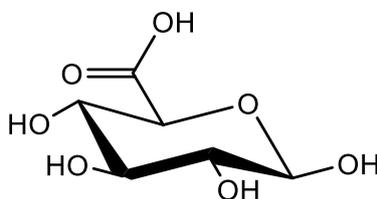


Figura 16- Acido gluconico.

1.2.2 Acido gluconico: proprietà e utilizzi

L'acido gluconico è un acido appartenente alla categoria degli acidi aldolici; è formato da una catena di sei atomi di carbonio, uno dei quali, il C-1, carbossilico. Si può trovare molto facilmente in natura, in quanto deriva dalla reazione di ossidazione parziale del glucosio, e può essere presente nel miele, nella frutta o nel vino. L'acido 2,3,4,5-pentaidrossiesanoico, nella nomenclatura IUPAC, può esistere in due forme enantiomeriche. Queste in soluzione acquosa sono in equilibrio con le loro forme cicliche che, per il D-Acido gluconico, prende il nome di δ -gluconolattone (Figura 17).

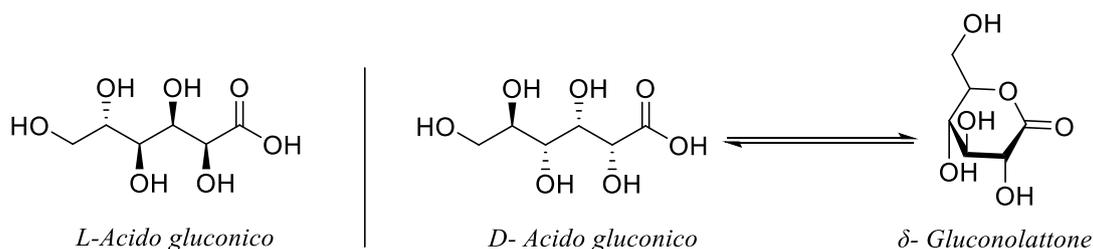


Figura 17- Enantiomeri dell'acido e equilibrio tra D-acido gluconico e δ -gluconolattone.

Essendo un acido, in forma acquosa, l'acido carbossilico dissocia e forma lo ione gluconato; questo, avendo una carica netta negativa, riesce a chelare cationi come calcio (II), ferro (II), alluminio (III) ma anche lantanidi e attinidi. Grazie a questa caratteristica, ed essendo non corrosivo, trova un largo utilizzo come anticalcare nell'industria chimica dei detersivi. In aggiunta il gluconato di sodio, essendo riconosciuto come sicuro dalla Food and Drug Administration degli Stati Uniti, e come additivo alimentare autorizzato (E574) dal Parlamento Europeo, viene largamente impiegato come correttore di acidità³⁸. Oltre a questi utilizzi molti sali di gluconato vengono utilizzati in medicina, nell'industria farmaceutica, cosmetica, lattiero-casearia e alimentare, nelle bevande e nell'industria delle costruzioni³⁹. L'acido gluconico può essere utilizzato anche per la sintesi dell'acido glucarico, un'ulteriore molecola piattaforma.

1.2.3 Acido glucarico: proprietà e utilizzi

L'acido glucarico, o acido saccarico, è un composto che presenta una struttura a sei atomi di carbonio, con due carboni carbossilici e quattro gruppi idrossilici. Possono esistere due enantiomeri dell'acido glucarico (Figura 18):

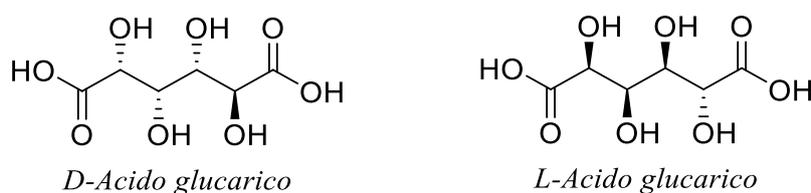


Figura 18- Struttura dei due enantiomeri dell'acido glucarico.

Essendo un prodotto altamente funzionalizzato, l'acido glucarico è un'ottima molecola piattaforma per la produzione di altre molecole di elevato interesse industriale e prodotti ad elevato valore aggiunto (Figura 19).

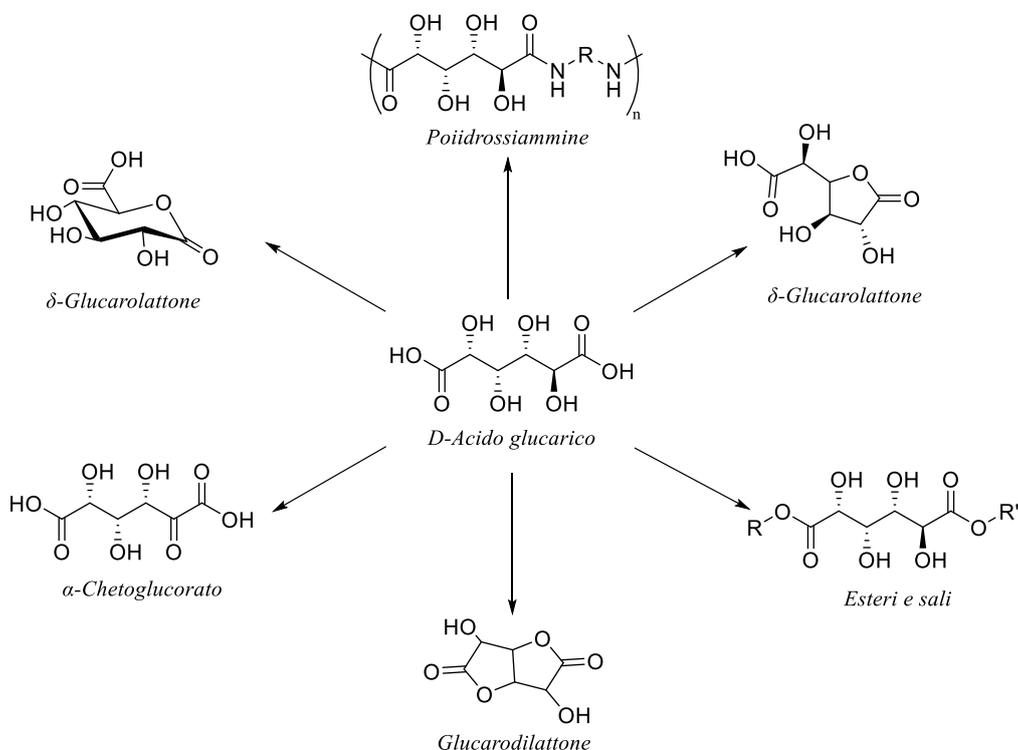


Figura 19- Alcuni prodotti da Acido glucarico.

Questa molecola è presente in natura in piccole quantità sia nella frutta e nella verdura sia in alcuni mammiferi, tra cui anche l'uomo, ma è industrialmente che questo prodotto ha un elevato interesse. Il "Department of Energy (DOE)" americano ha identificato questo acido come uno dei migliori prodotti da fonti rinnovabili⁴⁰. Il suo valore commerciale, secondo delle stime, aumenterà fino a raggiungere i 1,3 miliardi di dollari entro il 2025⁴¹ grazie anche al divieto dell'uso di fosfati nei detergenti; viene infatti utilizzato in questo campo poiché ha una bassa tossicità e un basso impatto ambientale. Commercialmente viene utilizzato principalmente sotto forma di sale sodico nei detergenti per lavastoviglie. Agendo come agente chelante, infatti, riesce ad abbassare la durezza dell'acqua, migliorando le prestazioni dei detergenti. Altre applicazioni dell'acido glucarico possono essere nel campo degli *adesivi*, *rivestimenti* e *film polimerici* a breve tempo di vita poiché la sua presenza facilita la biodegradabilità del prodotto. Un utilizzo innovativo è stato individuato nel trattamento terapeutico come *agente antitumorale* per l'inibizione del legame carcinogeno-DNA e agente riducente per il colesterolo⁴². In alternativa può essere usato come *additivo* nell'industria alimentare (come acidificante), in prodotti animali e nei cementi oppure come intermedio per la produzione da biomasse di acido adipico, reagente per la sintesi del Nylon 6,6, una poliammide con una produzione annua di 3,4 milioni di tonnellate⁴³.

1.2.4 Sintesi dell'acido gluconico e acido glucarico

Acido gluconico

Ci sono molteplici strade per la produzione di acido gluconico attraverso metodi chimici, elettrochimici, biochimici e bio-elettrochimici; ad oggi, questa molecola viene sintetizzata principalmente in quattro maniere diverse:

- Ossidazione chimica del glucosio tramite una soluzione di ipoclorito di sodio;
- Ossidazione con l'utilizzo di bio-elettrocatalizzatori;
- Ossidazione elettrolitica di una soluzione in presenza di bromo;
- Processi fermentativi in cui specifici microorganismi vengono coltivati in un mezzo di reazione contenente glucosio ed altri ingredienti⁴⁴;

I processi chimici di ossidazione, non sono molto favoriti, a causa dei limiti riscontrati nella selettività verso l'acido gluconico, la tossicità ambientale e i rischi biologici. Infatti, vengono spesso preferiti i processi fermentativi, poiché offrono maggiore selettività ed economicità di processo. I processi chimici più utilizzati sfruttano ossigeno in presenza di catalizzatori

nanoparticellari di oro, platino o palladio.⁴⁵ L'oro risulta essere il catalizzatore migliore per l'ossidazione di glucosio ad acido gluconico, grazie alla più alta selettività ed attività. Questo processo consiste in un'ossidazione aerobica del glucosio in presenza di una fase solida nanodispersa in cui il catalizzatore è composto da un metallo nobile (Pt, Pd e Au) ed un promotore metallico, non coinvolto nell'assorbimento di idrogeno (Bi, Te, Co, Tl, ecc), entrambi fissati su un supporto stabile in un mezzo acquoso (Al_2O_3 , C e SiO_2). Il promotore metallico promuove il cambio della struttura elettronica della fase attiva Pt, Pd, Au, portando ad un effetto sinergico che incrementa la selettività verso il prodotto desiderato. I vantaggi principali di questo metodo riguardano la facilità di separazione del prodotto target, assieme alle alte rese e selettività. Tra gli svantaggi, invece, bisogna tener conto dell'alto costo e la difficile separazione del catalizzatore.⁴⁶

Negli ultimi anni stanno prendendo sempre più piede anche processi bio-elettroenzimatici, che combinano l'alta selettività della catalisi enzimatica alla rigenerazione elettrochimica. Pierre Gros et al. nel 2005, hanno studiato il design di un'interfaccia bioelettrochimica in grado di intrappolare la glucosio-ossidasi su di un film composto da poli-pirrolo elettrosintetizzato su un elettrodo di platino. In questo esperimento lo step elettrochimico porta alla rigenerazione dell'ossigeno, proteggendo così la glucosio-ossidasi da denaturazione. Si è visto che l'effetto combinato di questi due fattori aumenta l'efficienza del processo fino al 50%.⁴⁷

Un altro metodo che si è rivelato molto interessante in passato consiste nella produzione di gluconato di calcio attraverso l'elettrolisi di destrosio con carbonato di calcio e CaBr_2 come catalizzatore per formare gluconato, anidride carbonica e idrogeno. In questo processo le acque madri vengono percolate su di un filtro, in cui il prodotto viene raccolto, e poi riciclate nella cella dopo l'aggiunta di ulteriore destrosio e carbonato di calcio. Questo processo permette la produzione di gluconato a basso costo ma questo tipo di processi non vengono più utilizzati, poiché per ogni molecola di zucchero convertita si formano due molecole di alogenuro di calcio, le quali interferiscono significativamente con la separazione del prodotto, rendendola più difficoltosa e incidendo fortemente sull'impatto ambientale del processo.

L'acido gluconico può essere prodotto anche da una coltura di funghi *Aspergillus niger*. Industrialmente si usano dei sistemi di coltivazione batch in cui però la separazione tra il prodotto e il fungo è difficoltosa. La fonte di carbonio può essere varia: si può usare fruttosio, saccarosio, glucosio, maltosio o xilosio, ognuno fermentato con un diverso microrganismo, oppure si possono utilizzare fonti rinnovabili come idrolizzati di amido, di patata, melassa o il

succo di canna da zucchero. L'ossidazione enzimatica del glucosio da parte di funghi filamentosi si divide in due step, attraverso i quali il glucosio viene convertito in acido gluconico: nel primo avviene la deidrogenazione, nella quale due atomi di idrogeno vengono rimossi dal β -D-glucopiranosio per dare il D-glucono- δ -lattone. Quest'ultimo viene infine idrolizzato ad acido gluconico per opera di un enzima glucosio deidrogenase.⁴⁴ Nonostante sia un processo green, ci sono molteplici svantaggi nel suo utilizzo come lo stretto controllo della composizione dei nutrienti, il basso grado di fermentazione, la formazione di numerosi sottoprodotti e la difficile separazione dell'acido gluconico dal mezzo di reazione.

Acido glucarico

Ad oggi la via di sintesi più utilizzata per l'ottenimento di acido glucarico prevede l'ossidazione del glucosio con acido nitrico, ma nell'ultimo decennio sono state proposte diverse alternative basate su processi sia chimici sia biochimici; tuttavia, ad oggi non è stato identificato ancora nessun processo economicamente vantaggioso per un eventuale sviluppo su scala industriale.⁴⁸ Di fatto esistono delle barriere tecnologiche per lo sviluppo di questi processi che comprendono: l'individuazione di un catalizzatore altamente selettivo e attivo nei confronti della reazione di ossidazione del glucosio e l'eliminazione di ossidanti tossici o dannosi per l'ambiente come ad esempio l'acido nitrico.

I chimici tedeschi Sohst e Tollens scoprirono la prima sintesi dell'acido glucarico nel 1888, ma solo negli anni '50 venne industrializzata mediante la reazione (Figura 20):

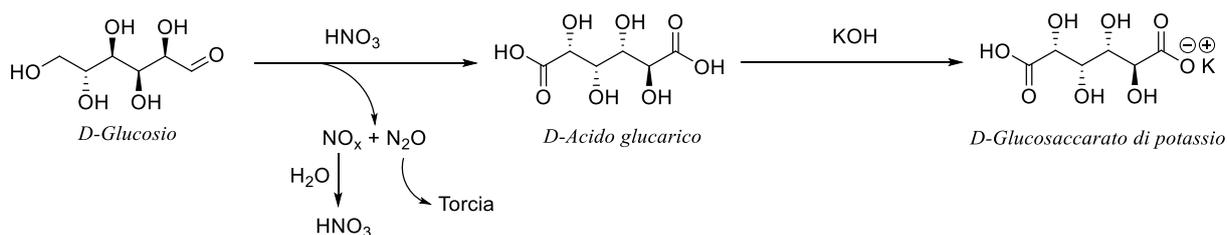


Figura 20- Sintesi di Sohst e Tollens.

L'acido nitrico veniva utilizzato sia come ossidante che come solvente e le condizioni di reazione erano particolarmente blande, rendendo il processo poco costoso. Durante l'industrializzazione, però, i ricercatori si sono resi conto che la scarsa selettività

dell'ossidazione e l'utilizzo di HNO_3 , con la conseguente produzione di NO_x e N_2O , rendevano il processo particolarmente impattante a livello ambientale. Negli anni sono stati sviluppati dei nuovi impianti che potessero sopperire agli svantaggi del processo Sohst e Tollens, fino ad arrivare alla recente tecnologia sviluppata nel 2011 da Rivertop Renewables negli Stati Uniti. Di fatto la reazione è la medesima della Figura 20, ma grazie al lavoro di ricerca e sviluppo si riduce la produzione di N_2O , massimizzando il ricircolo dell'acido nitrico e diminuendo le emissioni. Parallelamente allo sviluppo di nuove tecnologie industriali, è stato condotto un grande lavoro di ricerca per sintetizzare dei catalizzatori innovativi per la produzione di questo prodotto. Il primo catalizzatore utilizzato per questa reazione, sviluppato da Alexander e Mehlretter nel 1949, era composto da Pt/C (43,7 g/g substrato/Pt) e si otteneva una resa pari al 54% di D-glucosaccarato di potassio. La reazione era condotta in una soluzione di bicarbonato di potassio, a 50°C per 12 h.⁴⁹ Il Pt/C è stato anche usato nell'impianto della Johnson Matthey Company Ltd, insieme a Pd/C; in questo processo, infatti, si alimentava glucosio (1 e 0,5M) con dell'ossigeno puro (1500mL/h) per produrre contemporaneamente acido gluconico e glucarico.⁵⁰ I migliori risultati ottenuti con questo catalizzatore sono stati ottenuti dall'Università del Delaware in quanto, utilizzando un catalizzatore convenzionale di Pt/C, hanno raggiunto una conversione del 99% e una selettività del 74% a 80°C e 13,8bar di ossigeno per 10h.⁵¹ Generalmente, non viene utilizzato solo Pt/C ma sono stati studiati anche altri tipi di catalizzatori come: Au/TiO₂, Pt/TiO₂ che riescono a dare alla Renovia Inc. delle buone rese e selettività.⁵²

Oltre alla catalisi convenzionale, si stanno studiando delle vie di sintesi attraverso l'utilizzo della catalisi elettrochimica e fotochimica. Thaburet et al. avevano inizialmente sviluppato un processo di ossidazione del glucosio ad acido glucarico impiegando ipoclorito di sodio, bromuro di sodio ed il radicale stabilizzato TEMPO (Figura 21).

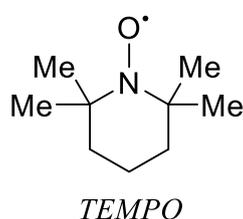


Figura 21- Struttura del 4-idrossi-TEMPO.

Questo processo portava ad una resa del 90% in condizioni molto blande. Tuttavia, il costo elevato del bromuro e ipoclorito di sodio (utilizzati in quantità più che stechiometriche) e la

tossicità dei reagenti e dei sottoprodotti hanno fatto sì che il processo venisse modificato, infatti, il successivo utilizzo di un metodo elettrochimico ha permesso l'eliminazione di bromo e cloro, abbassando così la tossicità del processo. Questo nuovo metodo impiega un elettrodo di grafite come anodo e acciaio inossidabile come catodo con resa in glucarico del 90% in condizioni abbastanza blande. Per risolvere però il problema della tendenza di questo metodo a dare prodotti sovra ossidati, bisogna portare il pH a 12, in queste condizioni i prodotti di degradazione possono essere minimizzati.⁵³ Le ricerche condotte sulla catalisi fotochimica si trovano, invece, ancora allo stato embrionale. Colmenares et al. hanno riportato una delle rese più alte in acido glucarico in condizioni fotochimiche utilizzando un fotocatalizzatore di TiO₂, preparato con metodo sol-gel assistito da tecnica ad ultrasuoni,⁵⁴ irradiato da una lampada a mercurio con $\lambda_{MAX}=365$ nm. La resa ottenuta è stata del 16,8% in 5 minuti di reazione.

1.3 Elettrocatalisi

Nel 1936 Kobozev inventa il termine “elettrocatalisi” identificando quello che ad oggi sarebbe stato uno dei più attuali campi di ricerca dell'elettrochimica. Solo nei primi anni Ottanta questa tecnologia ha iniziato a prendere piede e assumere una certa rilevanza grazie alle molteplici applicazioni in nuove tecnologie fino all'ultimo decennio in cui è stata utilizzata per la produzione di energia pulita attraverso l'elettrolisi dell'acqua, per le fuel cell e infine per la conversione di biossido di carbonio a carburanti. L'obiettivo dell'elettrocatalisi, come della catalisi convenzionale, è quello di migliorare l'attività della reazione di interesse e, allo stesso tempo, rallentare o perfino evitare eventuali reazioni parassite. Come nel caso della termocatalisi, la reazione di interesse viene favorita grazie alla presenza di un catalizzatore che modifica il meccanismo di reazione; questo avviene grazie all'abbassamento dell'energia di attivazione che porta all'aumento della velocità di reazione. Lo studio dello stadio cineticamente determinante risulta abbastanza facile per reazioni semplici, come l'evoluzione di idrogeno (HER) o ossigeno (OER), ma molto più complesso per reazioni con meccanismi più articolati, poiché l'energia di attivazione dello stadio cineticamente determinante può spesso essere paragonabile a quella di altri step di reazione.⁵⁵

Nonostante nell'elettrocatalisi il catalizzatore è rappresentato dall'elettrodo sulla cui superficie avviene la reazione, che viene quindi definito “elettrocatalizzatore”, le analogie con la catalisi convenzionale sono molteplici, infatti, entrambe le classi di catalizzatori devono soddisfare delle caratteristiche come: stabilità, impiego di materiali poco costosi e condizioni ambientali

che rispettino i principi della green chemistry. Altrettante sono anche le differenze tra le due tecniche; in un sistema elettrocatalitico, infatti:

- gli elettroni che reagiscono durante la reazione sono forniti direttamente dal sistema catalitico per applicazione di un potenziale;
- la velocità della reazione non dipende solo dalle caratteristiche del sistema come composizione del catalizzatore, temperatura, ecc., ma anche dal potenziale applicato;
- gli elettroliti hanno un ruolo fondamentale poiché interagiscono con il catalizzatore modificandolo ed influenzando i processi di reazione al pari di specie reagenti e solventi.

Così come in catalisi classica esistono vari tipi di catalizzatori, così anche in elettrocatalisi si possono trovare sia elettrocatalizzatori omogenei che eterogenei; quest'ultimi possono essere bulk o ricoperti, con geometrie planari o complesse. Nel primo caso, la superficie dell'elettrodo è direttamente impiegata per l'elettrocatalisi, mentre nel secondo la fase attiva viene depositata su un supporto, portando alla formazione di un elettrodo modificato con la formazione di due diverse interfacce supporto-fase attiva e fase attiva-elettrolita.

Nella grande maggioranza dei casi si utilizzano dei sistemi costituiti da un elettrodo solido e un elettrolita liquido; in questo caso si parla di "elettrocatalisi eterogenea" cioè in cui il catalizzatore è in una fase diversa rispetto all'ambiente di reazione. Utilizzando una configurazione di questo tipo risulta fondamentale lo studio e la massimizzazione dell'area superficiale del catalizzatore in quanto la reazione avviene all'interfaccia catalizzatore-soluzione. Le molecole devono quindi essere in grado di muoversi fino alla superficie attiva, reagire e infine allontanarsi; il trasporto di materia, schematizzato nella Figura 22, può avvenire in tre modi diversi (Figura 23):

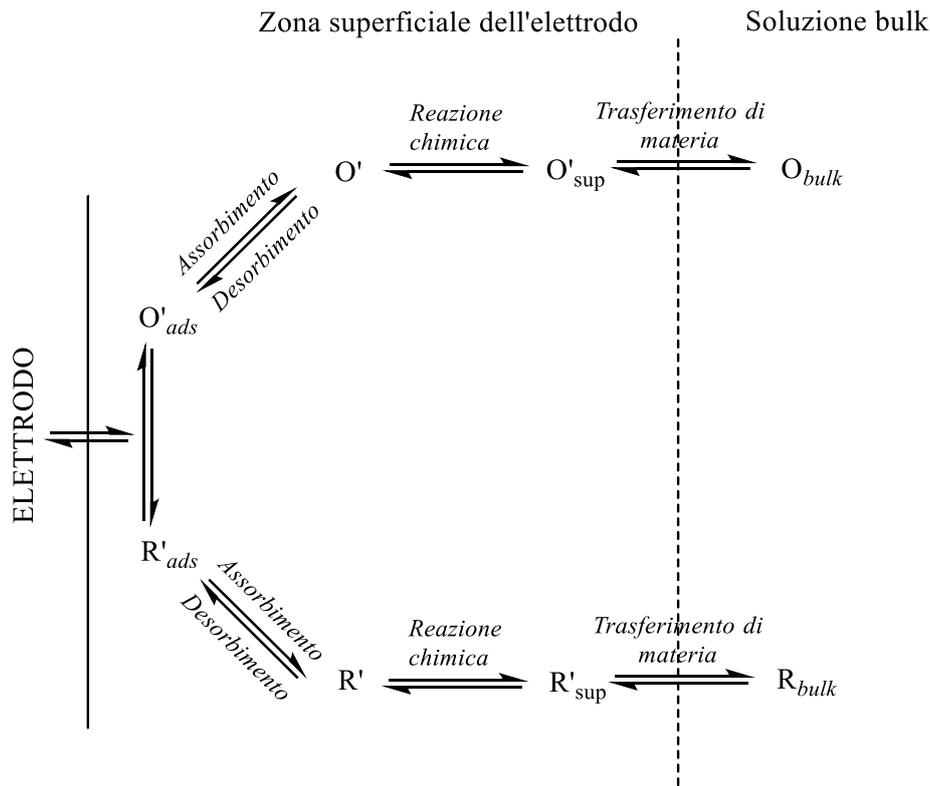


Figura 22- Meccanismo generale del trasferimento di massa sulla superficie dell'elettrodo. Adattata da⁵⁶.

- *Convezione (A)*: è il movimento delle specie dovuto all'agitazione meccanica o a gradienti di densità eventualmente presente in soluzione. Si viene a creare un moto turbolento che, via via che ci si avvicina alla superficie dell'elettrodo, diventa di tipo laminare fino a diventare praticamente stazionario. La convezione è totalmente indipendente dall'applicazione del potenziale;
- *Migrazione (B)*: è il movimento di specie cariche dovuto alla presenza di un campo elettrico. L'attrazione del campo elettrico è generata dall'elettrodo nei confronti di ogni ione di carica opposta;
- *Diffusione (C)*: è il movimento spontaneo di specie chimiche indotto dalla presenza di un gradiente di concentrazione. Con un meccanismo di questo tipo il sistema tende a ripristinare la sua omogeneità. In seguito al processo di scarica, la soluzione vicino all'elettrodo risulta essere meno concentrata rispetto al resto della soluzione creando così un gradiente di concentrazione che richiama la specie elettroattiva dalla soluzione verso l'elettrodo. La velocità di diffusione è direttamente proporzionale al gradiente di concentrazione.

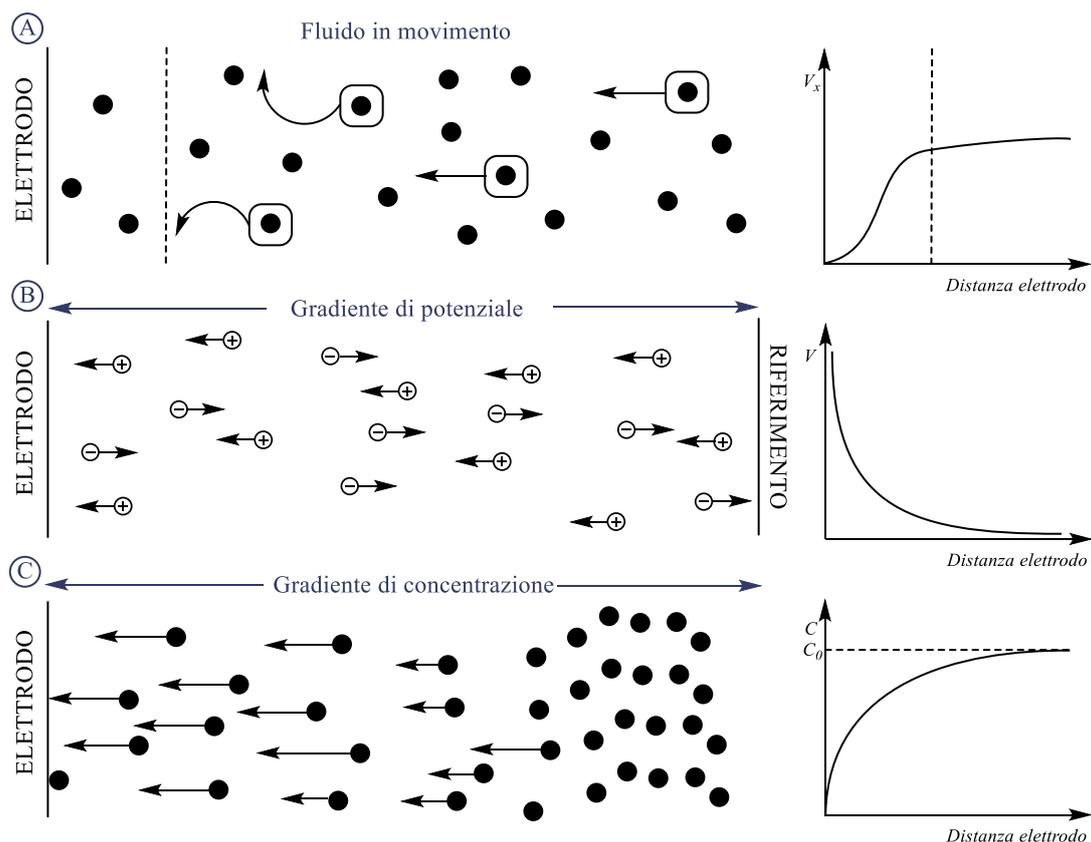


Figura 23- Meccanismo di convezione (A), migrazione (B) e diffusione (C) con i rispettivi andamenti dei gradienti in funzione della distanza dall'elettrodo. Adattata da⁵⁷.

Il trasferimento di massa di una specie chimica i , in una data soluzione, produce un flusso $J_i(x)$ attraverso la soluzione. Esso si può interpretare come una misura dell'efficienza del trasporto di massa, rappresentando il numero di moli di specie che attraversano un piano di area unitaria, perpendicolare all'asse x in un punto specifico, in un secondo. Ciascuno dei modi di trasferimento di massa sopra descritti produce un contributo additivo al flusso totale $J_i(x)$ secondo l'equazione di Nernst-Planck:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_j^x}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j^x - \frac{\partial \varphi x}{\partial x} + C_j v(x)$$

Con D_j coefficiente di diffusione, z_j carica, C_j concentrazione, $v(x)$ velocità con cui gli elementi di volume della soluzione si muovono, $\partial C_j^x / \partial x$ gradiente di concentrazione in x e $\partial \varphi x / \partial x$ gradiente di potenziale lungo l'asse di riferimento. Il primo termine è relativo al contributo del flusso da parte della diffusione (prima legge di Fick $J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_j^x}{\partial x}$), il secondo è il contributo della migrazione, il terzo quello della convezione.

Una volta che la specie elettroattiva si avvicina alla superficie dell'elettrocatalizzatore avviene lo scambio interfacciale di carica, che può avvenire secondo differenti meccanismi:

Meccanismo a sfera interna: i due centri redox coinvolti nello scambio di elettroni sono legati covalentemente durante il trasferimento. Se il legame è permanente, il trasferimento viene detto intramolecolare; se invece, come più comunemente accade, il legame covalente è transitorio, il trasferimento viene detto intermolecolare;

Meccanismo della sfera esterna: non si crea il legame covalente tra i due centri quindi lo scambio di elettroni avviene tra l'elettrodo e le specie attive attraverso interazioni deboli ed indirette. La cinetica e la termodinamica del trasferimento di carica, in questo caso, non sono dipendenti dalla struttura dell'elettrodo e il trasferimento può essere solamente intermolecolare.⁵⁸ Si compone di cinque step:

1. la diffusione della specie reagente fuori dalla sua sfera solvente;
2. il cambiamento della lunghezza dei legami (con riorganizzazione del solvente);
3. lo scambio di elettroni;
4. il rilassamento delle lunghezze di legame;
5. la diffusione del prodotto formatosi.

Trasferimento elettronico eterogeneo: l'elettrone si muove tra la specie chimica e l'elettrodo allo stato solido. Questo è il trasferimento che si riscontra nelle celle elettrochimiche, in corrispondenza del doppio strato elettrico che si viene a formare tra la superficie dell'elettrocatalizzatore solido e quella dell'elettrolita.

Risulta evidente che il modello per lo scambio di elettroni più interessante è quello della sfera interna in quanto, in questo meccanismo, la termodinamica e la cinetica della reazione sono entrambe influenzate dalla struttura geometrica dell'elettrodo;^{59,60} per questa ragione, è fondamentale il design di quest'ultimo in modo che possa massimizzare l'efficienza dell'intero processo.

Tutti i processi elettrochimici possono essere condotti in diverse condizioni; infatti, si possono svolgere delle prove mantenendo costante il potenziale oppure l'intensità di corrente. Entrambe le metodologie risultano interessanti in quanto si ottengono dei risultati diversi a seconda della tecnica utilizzata. Con i processi a potenziale costante, avendo il vantaggio di poter controllare direttamente la reazione, si possono monitorare le reazioni parassite che portano all'ottenimento di prodotti indesiderati. Mantenendo l'intensità di corrente costante, invece, si può calcolare

facilmente la carica consumata ed il tempo necessario al suo accumulo, grazie alla dipendenza lineare tra queste due grandezze. L'intensità di corrente che circola all'interno della cella elettrochimica viene descritta dalla legge di Faraday:

$$I = \frac{Q}{t}$$

Per quello che riguarda la velocità di un processo elettrochimico, questa dipende dall'intensità di corrente applicata, dal potenziale applicato, dall'area superficiale e dalla natura dell'elettrodo ed infine dalla velocità e presenza di processi parassiti. Nello specifico, a densità di corrente fissata la velocità di una reazione elettrochimica aumenta all'aumentare dell'area elettroattiva dell'elettrodo ma visto che solitamente si lavora con un'area fissata, per far crescere la densità di corrente, bisogna aumentare l'intensità di corrente fornita. Per aumentare l'attività di un elettrocatalizzatore si possono attuare due strategie: aumentare il numero di siti attivi sull'elettrodo (ad esempio aumentando il carico o l'esposizione della fase attiva alla soluzione elettrolitica), oppure aumentare l'attività intrinseca di ogni sito catalitico. Per quello che riguarda il potenziale applicato all'elettrodo, esso influenza la velocità della reazione attraverso due parametri distinti: quello termodinamico (descritto dalla legge di Nernst) e quello cinetico che dipende dai processi dissipativi. Proprio per la presenza di dissipazioni, il potenziale necessario sarà espresso come:

$$E = E_{eq} + \eta$$

Il sovra-potenziale (η), è la somma di tre contributi diversi:

$$\eta = \eta_{\Omega} + \eta_{an} + \eta_{cat}$$

- *Caduta Ohmica* η_{Ω} : caduta di potenziale dovuta alle resistenze elettriche delle fasi omogenee (elettrodi e bulk dell'elettrolita);
- *Sovra-potenziale anodico* η_{an} : corrispondente alla sovratensione nella semicella dove avviene la semireazione di ossidazione;
- *Sovra-potenziale catodico* η_{cat} : corrispondente alla sovratensione nella semicella dove avviene la semireazione di riduzione.

Per valori di sovra-potenziale compresi tra 50 e 100 mV e in assenza di effetti di trasferimento di massa, si può usare l'equazione di Tafel per identificare come il sovra-potenziale dipenda dalla densità di corrente:

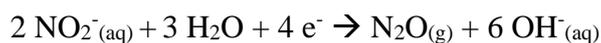
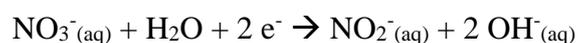
$$\eta = \pm \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right)$$

Con: α coefficiente di trasferimento di carica, j densità di corrente, j_0 densità di corrente di scambio (cioè la corrente in assenza di elettrolisi e a sovra-potenziale pari a zero). Il segno sarà positivo per la semireazione anodica e negativo per la catodica.

1.3.1 Elettrocatalizzatori 3D

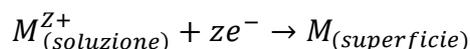
Come detto in precedenza, il design dell'elettrodo è molto importante; l'utilizzo di un catalizzatore ad elevata area superficiale fa aumentare l'attività catalitica intrinseca, dall'altro si va a migliorare il meccanismo di scambio di elettroni. In elettrocatalisi, come nella catalisi convenzionale, si cerca quindi di aumentare il più possibile l'area superficiale andando a progettare dei catalizzatori con una geometria 3D rispetto a quelli 2D. Questo passaggio porta a numerosi vantaggi come il miglioramento del trasporto di ioni ed elettroni (per il meccanismo della sfera interna), l'aumento del carico di fase attiva per unità di area ed il miglioramento della stabilità durante i vari cicli di reazione. I catalizzatori 3D più largamente impiegati in elettrocatalisi sono le schiume metalliche, poiché possono essere utilizzate direttamente come catalizzatori 3D, o come substrati su cui depositare una fase attiva. Avendo una struttura macroporosa possiedono un'elevata area superficiale specifica, che si traduce in un maggiore numero di siti attivi, permettendo una migliore diffusione di gas, liquidi, elettroliti ed un migliore scambio termico. La particolare struttura in 3D è continua e conduttiva, fornendo quindi una buona resistenza meccanica e percorsi di trasferimento elettronico più veloci. Ciò permette di ottenere valori di intensità di corrente più elevate. Ad oggi le schiume più utilizzate sono composte da Nichel, Rame, Carbonio e Grafene;^{61,62} sono spesso impiegate in reazioni come la reazione di evoluzione di ossigeno (OER), la reazione di evoluzione di idrogeno (HER), la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) o la reazione di ossidazione del metano (MOR). Negli ultimi anni sono stati sviluppati dei catalizzatori ad elevata area superficiale formati da fibre porose che possono essere applicati per le reazioni sopracitate; le ultime ricerche hanno dimostrato come le prestazioni elettrocatalitiche di questi materiali sono connesse all'incorporazione della fase attiva nanoparticellare all'interno della struttura della fibra, che permette di facilitare il trasporto di elettroni lungo la fibra stessa.⁶³ In quest'ultimo caso la fibra di carbonio funge da supporto per la fase attiva che è composta da metalli sotto forma nanoparticellare. In generale, infatti, questi catalizzatori 3D possono essere anche usati come

dei supporti. I metodi comunemente usati per depositare la fase attiva sono molteplici come: Chemical vapour deposition, Galvanic Displacement, ect. Tra questi l'elettrodeposizione, rappresenta il metodo di sintesi di più facile applicazione in fase acquosa. Per elettrodeposizione si intende il processo di applicazione di un film sottile o di particelle di dimensioni più o meno ridotte su di un supporto, attuato sfruttando la corrente per depositare lo ione presente in soluzione in forma metallica o come idrossido in condizioni di temperatura ambiente e, spesso, pressione atmosferica. Normalmente i parametri che vengono controllati per avere uno strato di depositato uniforme sono: concentrazione dello ione metallico, tempo per il quale l'impulso viene applicato, potenziale, il materiale che funge da supporto, la purezza dell'elettrolita, la temperatura della soluzione e la concentrazione di quest'ultima. Quando si effettua la deposizione di ossidi ed idrossidi, generalmente viene impiegata l'*Electro-Base Generation*: durante l'applicazione del potenziale si riducono specie come NO_3^- e H_2O , mediante le reazioni:



con un conseguente aumento di pH all'interfaccia elettrodo-elettrolita; questo causa la precipitazione chimica dei cationi presenti in soluzione come ossidi ed idrossidi. Tale metodo può essere usato con molti metalli, come ad esempio Ni, Al, Fe, Co, Mg.⁶⁴

Se invece si vogliono depositare particelle metalliche, è importante che il potenziale scelto sia in grado di permettere una riduzione elettrochimica diretta, efficiente e selettiva, secondo la seguente equazione:



1.3.2 Processi elettrocatalitici per l'ossidazione del glucosio

Il campo in cui la reazione elettrocatalitica di ossidazione del glucosio viene più utilizzata è quello dei biosensori per la diagnosi del diabete; questi sensori sfruttano la densità di corrente che viene sviluppata durante l'elettro-ossidazione del glucosio a δ -gluconolattone per avere una stima del livello di glucosio all'interno del sangue. Gli stessi sistemi vengono studiati anche per applicazioni diverse dalla misura della glicemia nel sangue. Ad esempio, si stanno sviluppando dei pacemaker che una volta impiantati, funzionano grazie all'energia prodotta dalla produzione

a δ -gluconolattone mediante l'utilizzo di fuel cell. Sono tre i tipi di biosensori studiati e sviluppati nel corso degli ultimi 15 anni: *Enzimatici*, *Microbici* e *Abiotici* (o *non enzimatici*). Essendo il meccanismo che permette il funzionamento dei biosensori non enzimatici particolarmente simile alla reazione di interesse in questo elaborato, risulta sicuramente interessante analizzare quest'ultima categoria. Gli elettrodi di Nickel sembrano essere quelli più sensibili all'ossidazione non enzimatica del glucosio, infatti, hanno una sensibilità dell'ordine dei $\text{mA mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ^{65,66,67}. Nonostante questo, gli elettrodi a base di Ni hanno come svantaggio principale l'impossibilità di lavorare in condizioni fisiologiche, pH 7; questo fa sì che non possano essere utilizzati nel campo dei biosensori.

L'elettro-ossidazione abiotica del glucosio è stata finora realizzata con diversi composti: metalli (Pt, Au, Pd, Cu, Ni, Ag, Fe, Co), ossidi e idrossidi metallici (come Ni(OH)_2 , RuO_2 , MnO_2 , ecc.), leghe (come PtPb e PtRu), complessi (come Co-ftalocianina) o materiali grafenici (grafene, nanotubi di carbonio, diamanti drogati al boro).⁶⁸ Generalmente, il meccanismo è composto dall'assorbimento del glucosio sulla superficie dell'elettrodo, grazie al coinvolgimento degli elettroni d del metallo che formano un legame substrato-sito attivo dalla forza intermedia.⁶⁸ Il meccanismo è stato spiegato con due approcci diversi:

Il primo, fa riferimento ad una reazione concertata (Figura 24). Nello specifico l'idrogeno emiacetalico del glucosio viene ceduto durante l'adsorbimento; la rimozione di questo idrogeno è risultato essere lo stadio determinante in molti esperimenti.⁶⁹

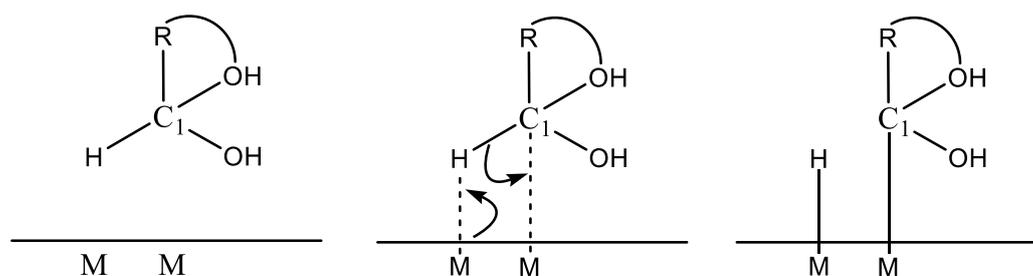


Figura 24- Meccanismo di adsorbimento concertato, con la successiva rottura del legame $\text{C}_1\text{-H}$. Adattata da⁷⁰.

Il limite di questo meccanismo sta nel fatto che spiega solamente il processo di adsorbimento sulla superficie del metallo e non considera in alcun modo il ruolo che hanno i radicali liberi nel processo di ossidazione. Proprio per questo limite, è stato ipotizzato un secondo meccanismo in numerose pubblicazioni, è risultato evidente che l'ossidazione del glucosio, come quella di molte altre molecole organiche, coincide con l'on-set dell'assorbimento dell'OH. L'importanza di questo strato di ioni idrossido viene riportata per la prima volta da Burke nel

modello “Incipient Hydrous Oxide Adatom Mediator” (IHOAM) in Figura 25. Secondo questo modello, la superficie attiva del metallo subisce uno step preliminare di ossidazione in cui si forma un “premonolayer”, ovvero uno strato di OH_{ads} reattivo, che funge da mediatore per la reazione di ossidazione ed aumenta la cinetica lenta delle reazioni andando a ridurre il sovrapotenziale necessario.⁷⁰

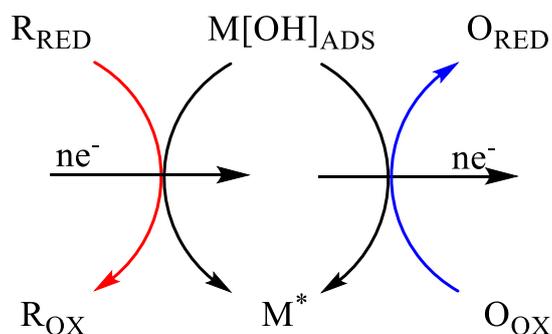


Figura 25-Schema del modello IHOAM. M^* è il sito metallico dove avviene l'adsorbimento. Adattata da⁷⁰.

Il modello riportato nella Figura 25, risulta molto adatto a metalli come palladio e oro, mentre per quello che riguarda metalli meno costosi come nichel e rame, avendo una carica superficiale diversa, si viene a creare uno strato di metallo-idrossido con un diverso strato di ossidazione. Di fatto il premonolayer con questi metalli non ha un ruolo catalitico ma serve solo per il cambiamento di stato di ossidazione dell'idrossido. La reazione viene favorita in condizioni alcaline, poiché avviene più facilmente la formazione delle specie MOH ed MO (i principali responsabili dell'ossidazione elettrochimica del glucosio).⁷¹ Così facendo si previene inoltre la precipitazione degli acidi organici che causerebbero l'avvelenamento del catalizzatore ed un abbassamento dell'efficienza del processo, si favorisce la presenza della forma β -glucopiranosio (più facilmente ossidabile rispetto all' α) ed in fine si aumenta la stabilità degli elettrodi a base metallica o di ossidi metallici.³⁴

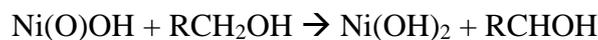
L'utilizzo di elettrocatalizzatori non si limita solo al sensing, infatti da qualche tempo, i processi elettrocatalitici stanno surclassando i processi chimico-fisici e biologici tradizionalmente utilizzate nel trattamento delle acque reflue. Questo trattamento consiste nell'abbassamento del contenuto di materiale organico presente in soluzione; il valore della quantità di materiale organico presente in soluzione viene espresso attraverso il COD (*Chemical Oxygen Demand*) e per un refluo deve essere al di sotto dei 500mg/L per sversamenti fognari.⁷² Per far rientrare il refluo nei limiti di legge si può quindi utilizzare una elettroossidazione dei contaminanti a CO_2 , per un'ossidazione totale, oppure un'ossidazione selettiva così da produrre sostanze chimiche

utili nell'industria. In ambiente acquoso, questa reazione può avvenire secondo due meccanismi differenti: il primo è un'ossidazione anodica diretta che, però, presenta delle rese di decontaminazione basse. La specie organica viene adsorbita sulla superficie dell'elettrodo di lavoro e avviene l'ossidazione con il conseguente trasferimento di elettroni all'anodo:



Con S[] ci si sta riferendo al catalizzatore e con R alla molecola organica che subisce l'ossidazione.

Il secondo meccanismo si basa su un'ossidazione *mediata* (o anche detta indiretta) da specie fisicamente adsorbite. Queste specie adsorbite sono generalmente prodotte elettrochimicamente dall'acqua come radicali ossidilici o ossoidrossidi che a loro volta derivano da un ossido metallico impiegato come anodo. Se si utilizza un elettrodo a base di Ni, il raggiungimento del potenziale della coppia redox Ni(III)/Ni(II) porterà alla formazione di ossoidrossido di Ni a partire da idrossido di Ni:



I gruppi mediatori possono essere rimpiazzati attraverso l'aggiunta di sali inorganici a base di rame così da poter sfruttare la coppia redox Cu(I)/Cu(III) o in alternativa si possono depositare delle specie attive sulla superficie dell'elettrodo.⁷³

Entrambi i meccanismi richiedono l'applicazione di alti potenziali anodici; questo causa la competizione con la *Oxygen Evolution Reaction* (OER) secondo le reazioni riportate di seguito:



Quindi, anodi con un basso sovra-potenziale per l'evoluzione di ossigeno (ovvero buoni catalizzatori per la OER) portano alla parziale ossidazione dei composti organici, anodi con sovra-potenziali alti per l'evoluzione di ossigeno favoriscono la completa ossidazione a CO₂.

Nello specifico la OER è la reazione attraverso la quale si libera O₂ all'anodo. Questa reazione è altamente dipendente dal pH. Infatti, a pH=0:



In condizioni alcaline (pH=14) si può scrivere:



La OER è stata molto studiata nel corso degli anni; il meccanismo che concerne il trasferimento di quattro elettroni è stato via via aggiornato e corretto dai ricercatori. Durante i primi studi, infatti, la reazione di evoluzione di ossigeno è stata vista come una reazione secondaria che portava alla formazione di ioni idrossido sulla superficie del catalizzatore, portando alla formazione del complesso metallo-idrossido assorbito:



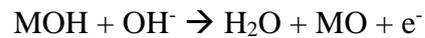
Attraverso degli ulteriori studi, la OER è risultata cinematicamente favorita da un meccanismo multi-step e il trasferimento di un elettrone per volta. Con una reazione di questo tipo si ha un accumulo di energia ad ogni passaggio, rendendo la cinetica abbastanza lenta, così da ottenere un sovra-potenziale elevato; proprio per questa ragione per sfruttare al meglio la OER si ha bisogno di un catalizzatore molto attivo in modo da superare quest'elevata barriera energetica. Ad oggi i principali catalizzatori che riescono sia a vantare un'elevata stabilità in un ampio range di pH, sia una buona attività per la reazione di evoluzione di ossigeno sono i metalli nobili che però hanno un costo al quanto elevato. Per l'alto costo e la scarsità di questi materiali la ricerca si sta focalizzando su elettrocatalizzatori composti da materiali carbon-based (ossidi di grafene e grafene), leghe di ossidi e idrossidi di metalli poco costosi come Mn, Fe e Ni e i loro compositi. In generale, l'attività catalitica dipende dall'energia con cui l'ossigeno formato nella reazione viene adsorbito sulla superficie, perciò metalli che hanno energie di adsorbimento troppo elevate (o troppo basse) risultano poco efficaci.⁶⁸

Nonostante il sempre crescente interesse in questa reazione, però, non tutta la comunità scientifica sembra concordare sul meccanismo; esistono infatti numerose pubblicazioni che cercano di spiegare come avvenga il trasferimento dei quattro elettroni e la conseguente liberazione di ossigeno. La maggior parte dei meccanismi includono gli stessi intermedi MOH ed MO. In mezzo alcalino il meccanismo più accreditato sembra essere:

1- Formazione dell'idrossido metallico e si ha il rilascio di un elettrone:



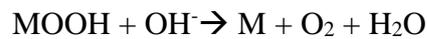
2- Formazione dell'ossido metallico:



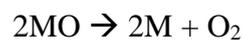
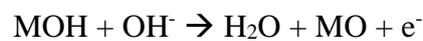
3- Creazione dell'osso-idrossido del metallo:



4- L'ultimo step concerne la produzione di ossigeno e la rigenerazione del sito metallico:



In alternativa, un ulteriore meccanismo possibile e accreditato, è quello per cui l'ossido metallico non diventa osso-idrossido, ma produce direttamente ossigeno per tornare a metallo⁽⁰⁾, saltando la reazione numero 3. A questo punto il meccanismo è composto da tre step di reazione che però portano ugualmente alla produzione di ossigeno e alla rigenerazione del metallo allo stato iniziale:



Il meccanismo generale della OER nelle diverse condizioni è riportato nella Figura 26:

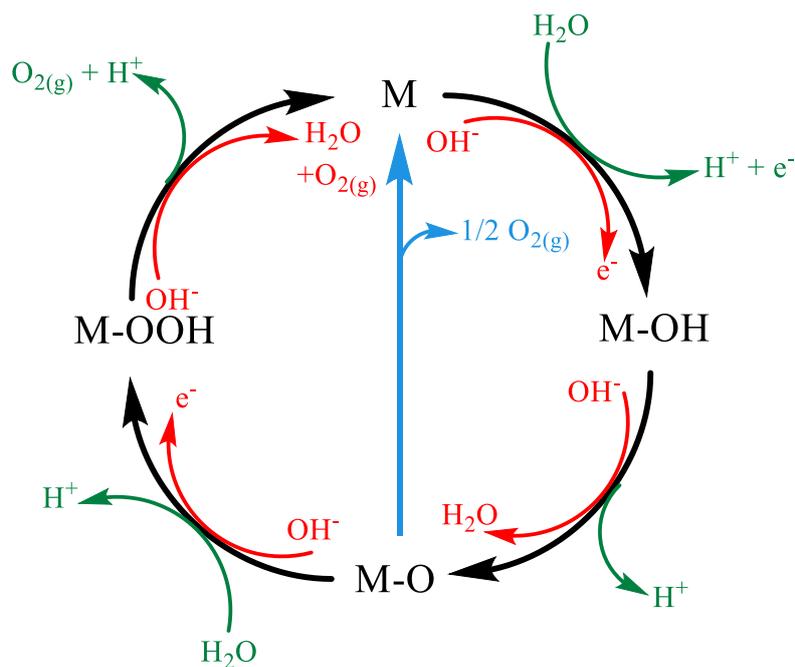


Figura 26- Meccanismo della reazione di OER in condizioni acide (verde) e basiche (rosso). La linea celeste indica la reazione diretta per riformare il metallo nella forma metallica mediante reazione di due osso-intermedi (M-O) adiacenti. Adattata da⁶⁸.

Per i nostri scopi la OER è la principale concorrente all'ossidazione elettrocatalitica del glucosio (GOR), influenza l'efficienza del trasferimento elettronico per la formazione del prodotto; inoltre, la formazione di ossigeno sotto forma di bolle all'anodo disturba l'esito della reazione e ne diminuisce l'efficienza, poiché porta ad una riduzione dell'interazione elettrocatalizzatore-elettrolita.

Essendo lo scopo principale di questo elaborato è trovare un catalizzatore che sia attivo per la reazione di ossidazione di glucosio ad acido gluconico, sono stati selezionati catalizzatori a base di Nichel, in quanto sono quelli che sono stati studiati maggiormente.

Un elettrodo di nichel in soluzione basica porta alla formazione di Ni(OH)₂, che può essere presente in due forme cristalline diverse: α-Ni(OH)₂ idrata e la forma β-Ni(OH)₂ anidra. In soluzione la forma più stabile è la β poiché si viene a creare un ottaedro ai cui vertici si trovano gli atomi di ossigeno, grazie a questa stabilità la β è anche la forma catalitica più attiva. Dagli ultimi studi si è visto, però, che la specie cataliticamente attiva è in realtà l'ossi-idrossido di Ni(III) ottenibile mediante la reazione:



L'ossi-idrossido che si forma può essere di due tipi, a seconda derivi da α-Ni(OH)₂ o

β -Ni(OH)₂ (Figura 27):

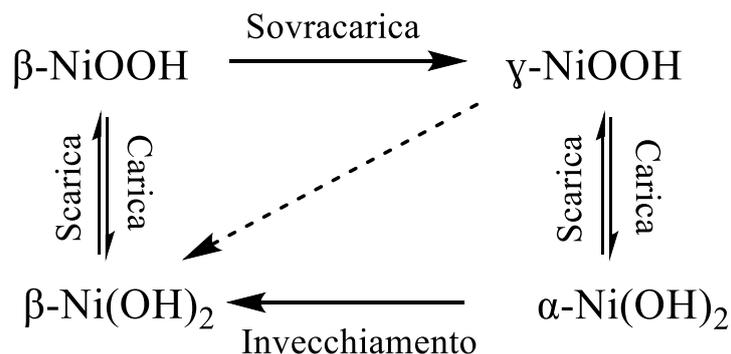


Figura 27- Diagramma di fase della trasformazione della specie Ni(II)/Ni(III)..

L'ossidazione delle molecole organiche all'elettrodo di Ni avviene subito dopo la formazione della specie di Ni(III), quest'ultima forma infatti degli intermedi radicalici che reagiscono con i radicali idrossilici attivi presenti sulla superficie del NiOOH (Figura 28).

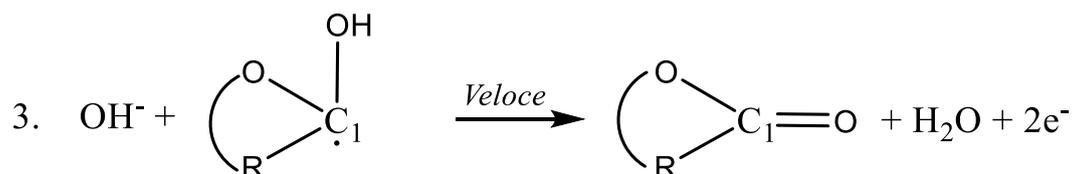
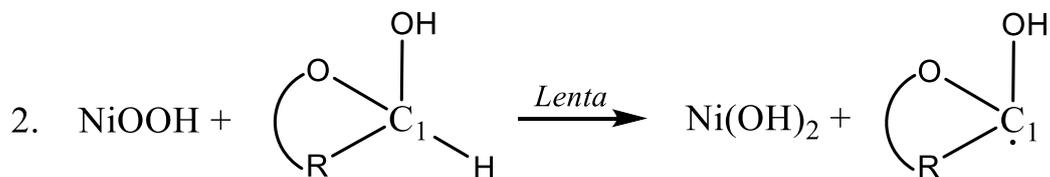


Figura 28- Meccanismo ipotizzato per l'ossidazione di molecole organiche su di un elettrodo composto da Ni(OH)₂ a pH basico. Adattata da⁷⁰.

Nello specifico, nella prima reazione il Ni(OH)₂ viene ossidato a NiOOH; successivamente il glucosio viene adsorbito sulla superficie e con un meccanismo concertato si ha la formazione di un radicale intermedio e la rigenerazione di Ni(OH)₂ come riportato precedentemente nella Figura 28 (punto 2). Lo step finale di reazione sfrutta la condizione basica per completare la reazione di ossidazione del radicale organico così da formare il gluconolattone, che successivamente sarà idrolizzato ad acido gluconico (Figura 29).

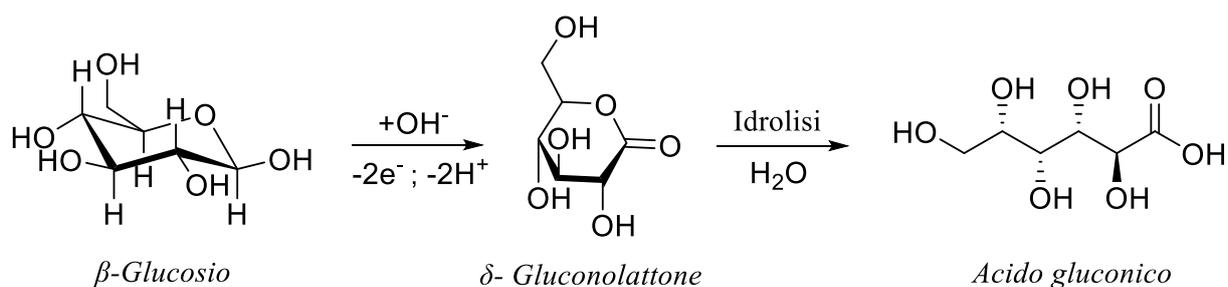


Figura 29- Reazione di ossidazione del glucosio a gluconolattone con la successiva idrolisi ad acido gluconico. Adattata da⁷⁰.

La catalisi con NiOOH è strettamente dipendente dalla presenza di anioni OH⁻,⁷⁴ gli elettrodi composti da questo metallo sono quindi inadatti all'impiego in soluzione acide o neutre, un'ulteriore limitazione nel campo dei biosensori. Quella che è una limitazione in alcuni ambiti, però, può essere un valore aggiunto in altri come ad esempio, nel campo delle Fuel Cells o dell'industria chimica in cui la scelta del mezzo elettrolitico non ha conseguenze. Inoltre, è stato dimostrato che il Nickel non viene influenzato dalla presenza di ioni cloruro,⁶⁷ non subisce fouling se associato ad un substrato adatto^{65,67} e mostra un'elevata stabilità a lungo termine.

A differenza del sensing, nell'ambito di ricerca di questa tesi, si è scelto di utilizzare un elettrodo di Nichel per ossidare selettivamente glucosio ad acido gluconico e glucarico. Grazie al sempre crescente interesse in quest'ambito, la ricerca nel settore ha permesso l'avvio di studi che si basano sulla teoria del sensing ma che riescano ad ottenere in maniera selettiva molecole ad elevato valore aggiunto. Di fatto l'ossidazione del glucosio per via elettrochimica è più vantaggiosa rispetto alla catalisi convenzionale per vari motivi: in primo luogo permette di eliminare ossidanti come l'HNO₃ che risultano essere tossici, corrosivi e difficili da smaltire. Il secondo vantaggio sta nel fatto che, con l'utilizzo di elettrocatalizzatori come il Nichel, la reazione avviene in condizioni molto blande di temperatura e pressione e senza la necessità di utilizzare elevate pressioni ossigeno.

Come tutte le reazioni di ossidazione, la difficoltà principale sta nell'ottenere una buona selettività nel prodotto desiderato. L'utilizzo della catalisi elettrochimica, in confronto a quella termochimica, produce una più vasta quantità di sottoprodotti di ossidazione che rendono molto più complicato lo studio della reazione, possono avvelenare il catalizzatore e abbassano sia la resa che la selettività nei prodotti desiderati (Figura 30).

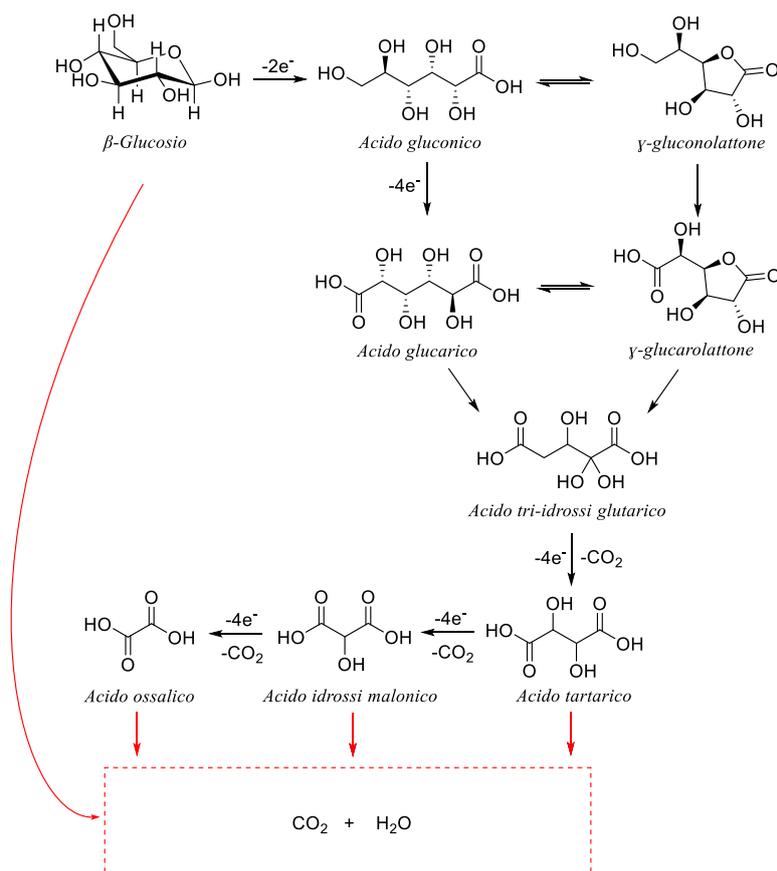


Figura 30- Possibili prodotti ottenibili dall'ossidazione del glucosio. Adattata da⁷⁵.

La reazione di ossidazione del glucosio ad acido gluconico coinvolge solamente due elettroni con un $\Delta G^0 = -250 \text{ KJ/mol}$. Il potenziale di reazione dipende dall'elettrodo di riferimento impiegato nella prova, dal pH e dalla temperatura a cui viene condotta la reazione.



La successiva reazione di ossidazione dell'acido gluconico ad acido glucarico coinvolge quattro elettroni in movimento:



Come detto in precedenza, i primi elettrocatalizzatori per l'ossidazione del glucosio sono stati studiati e applicati nelle le fuel cell per la produzione di gluconato ed energia; in questo ambito i metalli che sono stati utilizzati sono: platino, argento, rame, oro, nickel, ferro e cobalto^{69,76,77,78}. Le conclusioni di questi studi hanno mostrato come il platino possiede una buona attività in mezzo acido, mentre l'oro abbia il più alto grado di ossidazione in mezzo neutro o alcalino. Un altro metallo che mostra un'attività molto alta per l'elettro-ossidazione dei gruppi alcolici in mezzi alcalini è il palladio.⁷⁸ Viste l'elevate prestazioni mostrate da platino

ed oro, i ricercatori hanno testato la combinazione di questi due metalli nobili con dei risultati abbastanza promettenti soprattutto dal punto di vista della selettività in gluconato.⁷⁹

Negli ultimi anni è stato provato un elettrodo composto da palladio e rutenio; quest'ultimo è stato capace di aumentare la velocità dell'ossidazione in ambiente basico.⁸⁰ In alternativa si può utilizzare un complesso estereo di rodio(III) immobilizzato su di un elettrodo MWCNT/Nafion.⁸¹ Zhao et al. hanno riportato interessanti risultati con elettrodi a base di Ni,⁸² mentre Schechner et al. hanno prodotto membrane con un alto rapporto superficie volume usando fibre di policaprolattone (PCL).⁸³ Prilutsky et al. hanno fabbricato un elettrocatalizzatore di nanofibre di PAN (poliacrilonitrile) carbonizzato, tramite un processo di elettro-spinning, con e senza incorporazione in nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNTs), utilizzando argento come catodo.⁸⁴ Infine, si è visto come MnO₂-C sia superiore al platino sia per resa che per corrente sviluppata.⁸⁵

Per quello che riguarda la reazione di interesse in questo elaborato, cioè l'ossidazione del glucosio ad acido glucarico, i processi che hanno effettive applicazioni industriali sono alquanto ristretti. Nel 2010 è stato sviluppato un processo che impiega un catalizzatore omogeneo (2,2,6,6-tetramethyl piperidina-1-ossiradicale - TEMPO) in una soluzione a pH 12. L'anodo è costituito da grafite mentre il catodo da acciaio inossidabile. Con un processo di questo tipo la resa in acido glucarico si è attestata sull'85%. Sebbene questo processo impieghi condizioni di reazione abbastanza blande e sia pollution-free, l'alto costo del catalizzatore, la sua scarsa riciclabilità ed il difficile controllo del pH ne hanno ostacolato la realizzabilità su scala industriale⁸⁵. Solo in tempi recenti si è arrivati ad un nuovo modello di ossidazione elettrocatalitica tramite membrana. In questo processo la reazione viene accoppiata ad una membrana per la separazione di acido gluconico e glucarico dall'ambiente di reazione. Le condizioni migliori per ottenere una conversione del 98% del glucosio prevedevano l'utilizzo di un catalizzatore composto da un elettrodo poroso di titanio su cui vi è depositato 4,98% in peso di MnO₂. La concentrazione di glucosio utilizzata è di 50,5mM a pH=7 con una temperatura di 30°C. Essendo che le condizioni in temperatura e pressione molto blande, la mancata necessità dell'aggiunta di ossidanti e il facile controllo di tutte le operazioni unitarie rendono questo metodo adatto alla realizzazione di un processo industriale.⁸⁶ Il 2019 ha rappresentato un ottimo anno per un ulteriore step in avanti nell'industrializzazione di nuovi processi per la produzione di acido gluconico e acido glucarico. Rafaideen et al. hanno studiato l'attività catalitica di un elettrodo formato da una lega di PdAu supportata su carbonio, in un mezzo alcalino. La reazione di ossidazione del glucosio ad acido gluconico è stata condotta tramite cronoamperometria ad

un voltaggio di 0,4V vs RHE, temperatura di 25°C, pH=7 e con una concentrazione di glucosio di 50mM. I prodotti di reazione sono, infine, stati analizzati tramite analisi HPLC e hanno identificato una selettività in acido gluconico dell'87% con una conversione di glucosio del 67%. La selettività ha mostrato un andamento opposto alla conversione, infatti con conversioni decrescenti si ottengono dei valori di selettività crescenti⁸⁷. Il secondo studio è stato condotto in Belgio, nell'università di Anversa. I ricercatori hanno studiato l'attività di rame, platino e oro nei confronti della reazione desiderata in ambiente basico, focalizzando l'attenzione verso le reazioni parassite. Lo scopo dello studio era quello di capire quale gruppo funzionale reagisse; le prove sono state svolte mediante ciclovoltammetrie in diverse soluzioni contenenti acido gluconico, acido glucarico o acido glucoronico 0,04M in NaOH 0,1M. L'ossidazione del glucosio con l'elettrodo al rame con potenziali elevati ha portato principalmente a prodotti derivanti da reazioni di C-C cleavage, per lo più acido formico con una selettività del 54%. Con potenziali più bassi, invece, l'ossidazione del gruppo aldeidico sul carbonio uno o del gruppo idrossi-metilico sul carbonio sei produce moderate quantità di acido gluconico e glucarico. Con gli elettrodi al platino, l'ossidazione del gruppo aldeidico sul C1 è il processo più rilevante: la selettività nei confronti dell'acido gluconico arriva al 78,4%, mentre a potenziali più bassi la selettività verso il glucarico si alza (12,6%) ma si abbassa quella in gluconico (68%). Ciò dipende dall'ossidazione più efficace del gruppo idrossi-metilico in C6. L'oro si è confermato essere il catalizzatore più selettivo: a potenziali bassi l'ossidazione dell'aldeide in C1 produce l'86,6% di selettività in acido gluconico, mentre a potenziali più alti avviene l'ossidazione sul C6 con una selettività in glucarico fino al 13,5%.⁸⁸ Nel 2020 il gruppo di ricerca di Neha et al. ha riportato una selettività del 100% in gluconato, con un'efficienza faradica del 100% per una conversione di glucosio del 40%. Questi risultati sono stati raggiunti utilizzando un elettrodo di Pt9Bi/C come anodo e Pt/C come catodo. La crono-amperometria è stata condotta per 6 ore a 0,30V vs RHE, i prodotti di reazione sono stati analizzati tramite analisi HPLC.⁸⁹ Ad oggi, questi sono i processi di ossidazione elettrochimica di glucosio più interessanti in quanto presentano valori accettabili in termini di selettività e resa in acido gluconico e glucarico e che quindi possono essere industrializzati.

2. Parte sperimentale

2.1 Materiali e reagenti utilizzati

L'elenco dei materiali e dei reagenti impiegati per lo studio della reazione di ossidazione elettrocatalitica di glucosio su schiume di Nickel è riportato in Tabella 1.

Composto	Stato fisico	Mm (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
Glucosio	Solido bianco	180,16	99,0	Sigma-Aldrich
NaOH	Pellets	39,997	98,0	Sigma-Aldrich
HCl	Soluzione acquosa	36,46	/	Sigma-Aldrich
2-propanolo	Liquido	60,09	100	Sigma-Aldrich
Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	Solido	404	100	Acros Organics
Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Solido	290,81	100	Alfa Aesar
NaHCO ₃	Solido	84,01	100	Sigma-Aldrich
Na ₂ CO ₃ *H ₂ O	Solido	124,01	95	Sigma-Aldrich

Tabella 1- Lista reagenti.

2.2 Preparazione degli elettrocatalizzatori

I catalizzatori impiegati per lo studio della reazione di elettro-ossidazione selettiva del glucosio ad acido gluconico sono basati su schiume di nickel con struttura 3D. La schiuma è stata provata mediante un potenziostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204 e software NOVA, in diverse condizioni: tal quale (Ni bare), calcinata in muffola a 500°C per un'ora (Ni_C500_1h), o come supporto sul quale elettrodepositare una fase attiva composta da idrossidi di Nichel e Ferro (Ni_Ni; Ni_Fe). In questo lavoro di tesi si sono utilizzate due schiume aventi dimensioni della cella e dei pori differenti (rispettivamente 450 e 400µm), così da poter investigare l'effetto dell'area geometrica sull'andamento della reazione. In entrambi i casi, il catalizzatore di partenza è stato ricavato da un foglio macroporoso di Ni 300 mm x 200 mm x 1,6 mm macroporoso di Ni, dal quale è stato ritagliato un quadrato 10 mm x 10 mm x 1,6 mm. Le schiume ottenute sono state opportunamente fissate su una bacchetta di vetro attraverso dei contatti in platino e trattate con il seguente ciclo di lavaggio:

- Lavaggio in acqua UPP;
- Lavaggio in isopropanolo per un tempo di 45 secondi;

- Lavaggio in HCl per un tempo di 5 minuti;
- Lavaggio in acqua UPP.

Questo ciclo è necessario in quanto sulla schiuma potrebbero essere presenti degli ossidi, o altri composti, indesiderati che vengono rimossi grazie a questo pretrattamento. A questo punto la schiuma è pronta per affrontare il ciclo catalitico.

Infine, le schiume Ni_C500_1h sono state calcinate direttamente in una muffola Lenton a 500 °C per un'ora con una rampa di riscaldamento di 10 °C/min.

2.2.1 Elettrodeposizioni

Le elettrodeposizioni di idrossidi di Ni e Fe è stata effettuata in una cella in flusso a doppio comparto (Figura 31- E), con l'ausilio di tre elettrodi: schiuma di Ni come elettrodo di lavoro (Figura 31-C), elettrodo a calomelano saturo SCE come elettrodo di riferimento (Figura 31-A) e platino come contro elettrodo (Figura 31-D). L'elettrodeposizioni sono state effettuate applicando diversi potenziali a diversi tempi. La soluzione (H) è ricircolata mediante pompa peristaltica Watson-Marlow, con flusso di 2 ml/min (Figura 31-G). L'elettrodo di riferimento è in prossimità della schiuma di Ni grazie ad un capillare di laggin (Figura 31-B).

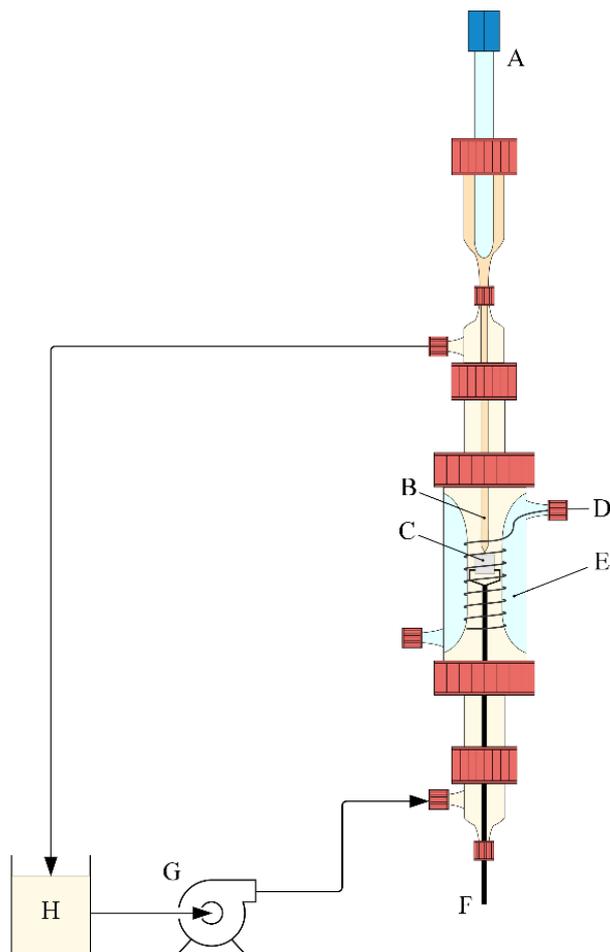


Figura 31- Schema cella in flusso per sintesi di idrossi di Ni, Fe e NiFe

2.3 Studio elettrochimico della reazione di ossidazione del glucosio

Le prove catalitiche sono state condotte in una cella elettrochimica batch a tre comparti, separati da due setti porosi in vetro. Nel comparto centrale si inseriscono l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento. L'elettrodo di lavoro è rappresentato dall'elettrocatalizzatore, quindi dalle diverse schiume metalliche di Nichel, mentre l'elettrodo di riferimento è composto da un elettrodo a calomelano saturo SCE inserito all'interno di un capillare di Luggin, posizionato a circa 1-1.5 mm dall'elettrodo di lavoro. Nei due comparti laterali sono invece stati inseriti i controelettrodi, costituiti da reti di platino di 4 cm^2 (Figura 32).

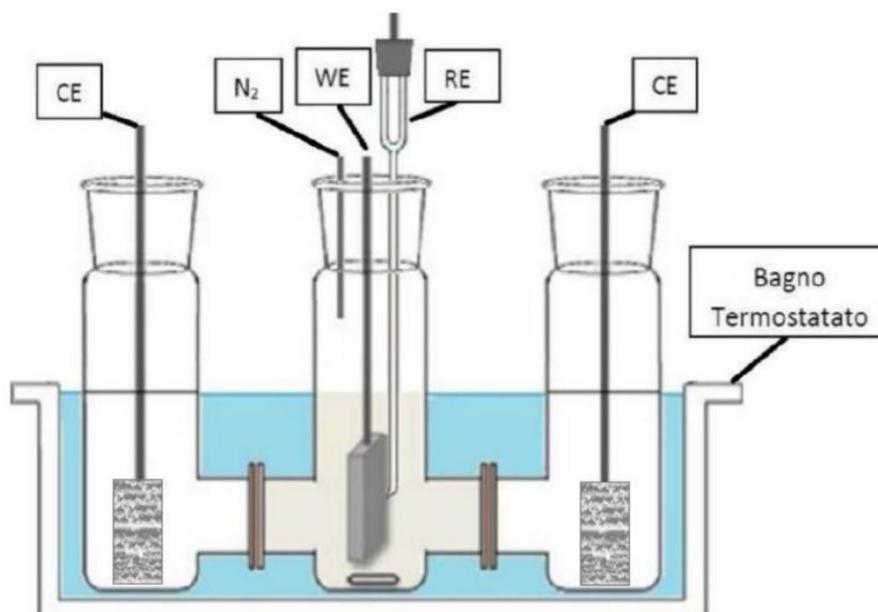


Figura 32- Rappresentazione schematica della cella a tre compartimenti utilizzata.

La reazione di ossidazione di interesse avviene sulla superficie della schiuma metallica. L'elettrodo di riferimento SCE possiede un potenziale elettrodo noto e stabile ($E=0,2412\text{ V}$ vs SHE a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) così che, appunto, possa essere utilizzato come riferimento. Il contro elettrodo serve a garantire il flusso di corrente all'interno della cella elettrochimica e non partecipa alla reazione. La corrente fluisce tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo, mentre la differenza di potenziale tra l'elettrodo di riferimento e quello di lavoro è controllata da un potenziostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204, che controlla accuratamente il potenziale in modo che sia quello scelto in fase di progettazione del test catalitico.

Le prove elettrochimiche sono state condotte impiegando una soluzione di D-Glucosio in NaOH (50mM). Le soluzioni elettrolitiche sono state flussate con Azoto gassoso al fine di rimuovere l'ossigeno in esse disciolto. Nel comparto centrale vengono versati 25 mL di soluzione di D-Glucosio in NaOH, mentre nei compartimenti laterali viene introdotta una soluzione di NaOH. Al fine di studiare l'attività dei diversi elettrocatalizzatori per l'ossidazione del glucosio, sono state effettuate delle prove di voltammetria ciclica (o ciclo voltammetria CV) in NaOH e in D-glucosio. La reazione è stata invece studiata tramite una crono-amperometria (CA) e successiva analisi tramite cromatografia ad alta prestazione (HPLC).

Il ciclo di reazione si compone da:

1. una ciclovoltammetria “di andata” in NaOH dalla concentrazione nota, per investigare la reazione di evoluzione di ossigeno e le specie redox presenti sulla superficie del catalizzatore;
2. una ciclovoltammetria “di andata” in D-glucosio dalla concentrazione nota, per investigare l’attività catalitica dell’elettrodo verso la reazione di ossidazione del glucosio;
3. una cronoamperometria a potenziale costante, durante la quale avviene la reazione di ossidazione del glucosio;
4. una ciclovoltammetria “di ritorno” in NaOH dalla concentrazione nota, per studiare eventuali cambiamenti avvenuti sulla superficie del catalizzatore;
5. una ciclovoltammetria “di ritorno” in D-glucosio dalla concentrazione nota, per studiare eventuali cambiamenti avvenuti sulla superficie del catalizzatore.

Le ciclovoltammetrie sono state condotte effettuando 3 scansioni, ciascuna da -0,40 V a 0,80V vs un elettrodo di riferimento a calomelano SCE, con scan rate di 5 mV/s. Le cronoamperometrie sono state condotte a 0,6V con un’agitazione costante di 1000 rpm. Tutte le prove sono state condotte a temperatura ambiente e pressione atmosferica.

2.3.1 Ciclovoltammetria e Cronoamperometria

Le tecniche elettrochimiche si dividono in tecniche all’interfaccia o in soluzione. La ciclovoltammetria fa parte delle tecniche dinamiche all’interfaccia a potenziale controllato; di fatto viene applicata una differenza di potenziale tra l’elettrodo di lavoro e quello di riferimento che cambia nel tempo mediante una curva triangolare. Come il nome di questa tecnica fa intendere, vengono effettuati dei cicli in cui si applicano diversi potenziali, ad un determinato valore il potenziostato inverte lo scan rate così da ritornare al punto di partenza (Figura 33).

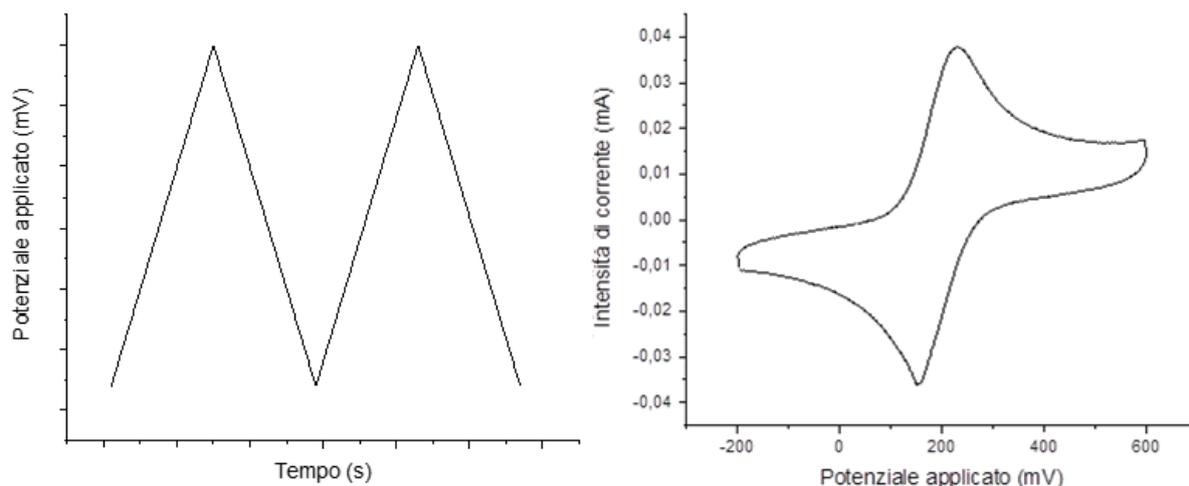


Figura 33- Rappresentazione dell'onda triangolare (sinistra) con il ciclovoltammogramma (destra).

Questa tecnica è molto utilizzata in elettrochimica in quanto permette di studiare ed individuare le proprietà di un analita in soluzione, dei sistemi redox e degli intermedi stabili di reazione. Come detto in precedenza il potenziale viene applicato tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento; la corrente derivante dall'applicazione del potenziale passa invece dal controlettrodo a quello di lavoro. La corrente e il potenziale applicato sono strettamente correlate in quanto la variazione del potenziale è responsabile dell'ossidazione o riduzione degli analiti in soluzione. Questo causa uno scambio di elettroni, che si traduce in una variazione della corrente misurata dallo strumento portando all'ottenimento di un picco nel voltammogramma.

Attraverso lo studio dei picchi all'interno del voltammogramma si possono ricavare informazioni diverse:

- Intensità e potenziale a metà picco ($I_{P/2}$ e $E_{P/2}$);
- Intensità e potenziale di picco (I_P e E_P);
- Reversibilità o irreversibilità della reazione.

Il potenziale di picco per l'ossidazione e per la riduzione non sono praticamente mai uguali perché le due specie che si formano hanno il coefficiente di diffusione diverso. Questo gioca un ruolo fondamentale in quest'analisi in quanto si svolge senza l'ausilio della movimentazione meccanica.

I valori di intensità di corrente e potenziale dipendono fortemente dalla velocità di scansione scelta per l'analisi, generalmente comprese tra i 2 e 50mV/s, in quanto all'aumentare della

velocità la caduta Ohmica aumenta con una conseguente deformazione del picco di ossidazione e riduzione. Come si può notare nella Figura 34, al variare dello scan rate non varia solamente il potenziale di picco ma anche l'intensità dello stesso.

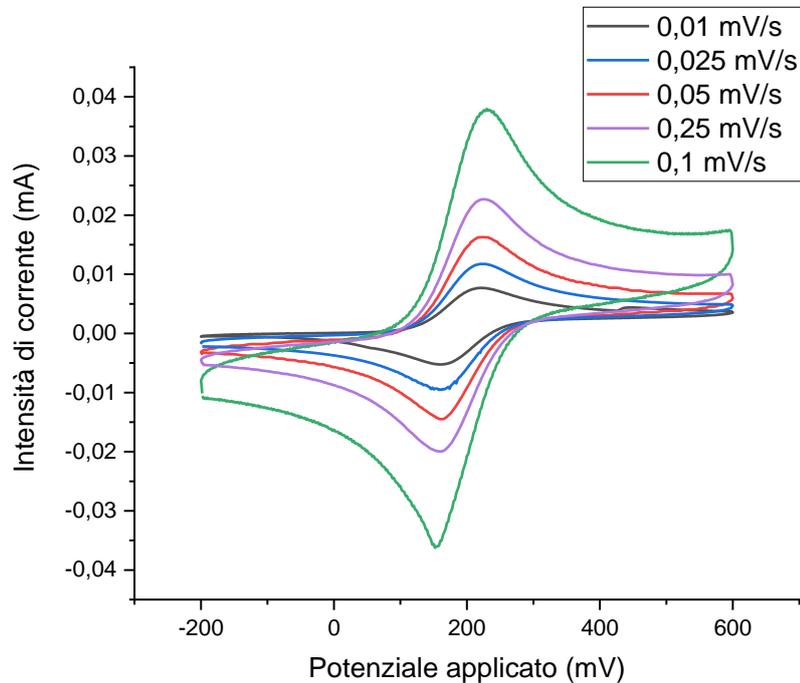


Figura 34- Influenza della velocità di scansione su un ciclo voltammogramma

Ci sono tre modi per capire se una reazione è reversibile o irreversibile analizzando il ciclo voltammogramma:

- Analizzare le intensità dei picchi di ossidazione e riduzione applicando la formula:

$$\frac{I_{ox}}{I_{rid}} \neq 1$$

Quando la reazione è irreversibile il rapporto delle intensità è diverso da 1. Per reazioni reversibili il rapporto è unitario;

- Per una stima più puntuale si può calcolare la differenza del potenziale di picco dell'ossidazione e della riduzione per poi applicare la formula:

$$\Delta E > \frac{0,059}{n} \rightarrow \text{Reazione irreversibile}$$

$$\Delta E < \frac{0,059}{n} \rightarrow \text{Reazione reversibile}$$

Con: n numero di elettroni scambiati nel processo;

- Infine, effettuare diversi voltammogrammi a diverse velocità di scansione e verificare che per le reazioni reversibili i massimi di intensità rimangono allineati (come in Figura 34). Al contrario, per le reazioni irreversibili, i picchi sono sfalsati. Questo è stato dimostrato dalle due forme dell'equazione di Randles-Sevcik:

- Per reazioni reversibili: $I_p = 0,4463 \left(\frac{F^3 D |v|}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} AC$

- Per reazioni irreversibili: $I_p = 0,496 \left(\frac{F^3 D |v|}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \alpha^{1/2} n^{3/2} AC$

Con: F costante di Faraday, D coefficiente di diffusione, v velocità di scansione, R costante dei gas, T temperatura, α coefficiente di trasferimento di carica, n numero di elettroni scambiati, A superficie elettrodica, C concentrazione dell'elettrolita.

La cronoamperometria è una tecnica elettroanalitica con la quale si misura la corrente che attraversa un elettrodo al variare del tempo. Tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento viene applicato un potenziale che può essere costante oppure seguire una programmata. Il potenziale viene applicato per un intervallo di tempo sufficiente al completo avvenimento della reazione e la corrente registrata è dovuta ai processi faradici. L'equazione che descrive come cambia la corrente elettrica rispetto al tempo, in un esperimento a potenziale controllato, è l'equazione di Cottrell:

$$I = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}$$

Con: n numero di elettroni scambiati, A superficie elettrodica, C concentrazione dell'elettrolita, F costante di Faraday, D coefficiente di diffusione, t tempo di reazione.

2.4 Analisi dei prodotti di reazione - HPLC

La miscela di reazione ottenuta dopo la cronoamperometria è stata analizzata tramite cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC). Questa tecnica cromatografica è utilizzata principalmente per analiti poco volatili o termolabili. Essi devono, però, essere solubili nel solvente (eluente) utilizzato per l'analisi. La fase mobile viene spostata attraverso l'utilizzo di due pompe volumetriche, che lavorano in contro frequenza così da ottenere un flusso il più possibile costante durante l'analisi, all'interno di colonne impaccate dalla fase stazionaria. Durante il flusso della fase mobile attraverso la colonna, gli analiti interagiscono in maniera differente con la fase mobile e la fase fissa. Di fatto, i composti che avranno affinità maggiore con la fase stazionaria presenteranno un'interazione migliore con quest'ultima e usciranno più lentamente dalla colonna; al contrario, analiti che presentano scarsa interazione con la fase stazionaria o una buona interazione con la fase mobile usciranno più velocemente dalla colonna. Gli analiti in uscita dalla colonna vengono rivelati con un'analisi quali-quantitativa, impiegando rivelatori che inviano l'informazione ad un computer che genera il cromatogramma.

Lo strumento utilizzato è un HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity con autocampionatore Series, equipaggiato con rivelatore DAD (Diode Array Detector) UV-Vis impostato a lunghezza d'onda di 202 nm per la rivelazione degli acidi organici e un rivelatore RID (Refractive Index Detector) termostato a 40 °C per la rivelazione dei monosaccaridi. Per la separazione analitica dei prodotti sono state utilizzate due colonne Rezex ROA-H + (8%) 300x7,8 mm in serie. Queste colonne sono composte da resine apolari costituite da stirene-divinilbenzene (SDVB) reticolato all'8% e ramificato con lunghe catene idrofobiche che terminano con gruppi solfonici a carattere acido ($R-H^+$). Questa tipologia di colonne permette di ottenere delle buone separazioni sfruttando fenomeni diversi quali: scambio ionico, esclusione ionica, setacci dimensionali e partizione. Quando questi metodi vengono combinati, si riescono a separare più classi di elementi con una sola colonna.

Le analisi sono state condotte in condizioni isocratiche utilizzando un eluente composto da acido solforico 0,0025 M in acqua ultrapura ad un flusso di 0,5 mL/min. Le colonne sono termostatate a 80°C per tutta la durata del metodo (50 minuti). Il sistema di iniezione consiste in una valvola a sei vie con un volume di campionamento di 20 µL.

Nei cromatogrammi acquisiti con il rivelatore DAD si verifica la sovrapposizione tra i picchi del glucosio e quelli dell'acido gluconico, impedendo la corretta quantificazione di questi ultimi. Il problema è stato risolto sottraendo alla concentrazione del glucosio ottenuta al RID

quella dell'acido gluconico ricavata con il DAD. La costruzione di una retta di calibrazione costruita utilizzando soluzioni a titolo noto preparate con standard commerciali ha permesso di risalire alle concentrazioni di acido gluconico e acido glucarico formati e di D-glucosio non convertito. Da queste, si sono successivamente calcolati i valori di conversione, selettività ed efficienza faradica (FE) secondo le relazioni seguenti:

$$\text{Conversione Glucosio (\%)} = \frac{\text{moli glucosio finali} - \text{moli glucosio iniziali}}{\text{moli glucosio iniziali}} * 100$$

$$\text{Selettività } i \text{ (\%)} = \frac{\text{moli prodotto } i \text{ formate}}{\text{moli di glucosio iniziali} - \text{moli glucosio finali}} * 100$$

$$\text{FE prodotto } i = \frac{\text{moli prodotto } i \text{ finali} * F * n}{\text{carica totale trasferita}}$$

Con: F costante di Faraday (96485,33 C/mol), n numero di elettroni trasferiti nel processo ($n=2$ per la reazione da glucosio ad acido gluconico, $n=6$ per la reazione glucosio ad acido glucarico).

2.5 Caratterizzazione dei catalizzatori

2.5.1 Analisi SEM (*Microscopia Elettronica a Scansione*)

L'analisi SEM (Scanning Electron Microscopy) è una tecnica microscopica, che fa parte delle tecniche microscopie elettroniche, utile per lo studio della morfologia e della composizione chimica di superfici solide. Il suo funzionamento si basa su fasci di elettroni e, quindi, ha un potere risolvete migliore di quello di un microscopio ottico, poiché la lunghezza d'onda elettronica (dell'ordine degli Å) è molto inferiore rispetto a quella della luce. La lunghezza d'onda degli elettroni è inoltre modulabile mediante l'applicazione di un potenziale accelerante. Il microscopio elettronico a scansione (SEM) permette una visualizzazione delle superfici esterne dei campioni (topografia). La scansione viene condotta in una camera ad alto vuoto (pressioni minori di 10^{-3} Pa). Viene prodotto un fascio di elettroni, detti primari, tramite riscaldamento elettrico di un filamento di tungsteno o sfruttando il fenomeno Field Emission (emissione di campo). Quest'ultima tecnica richiede però un grado di vuoto estremamente elevato (10^{-8} Pa) e non è quindi applicabile da SEM convenzionali. Gli elettroni vengono poi accelerati da un potenziale elettrico dell'ordine 1-400 kV e convogliati in una serie di lenti

condensatrici sull'apertura di un diaframma. Il fascio viene quindi focalizzato sulle diverse zone del campione attraverso un meccanismo di scansione (Figura 35).

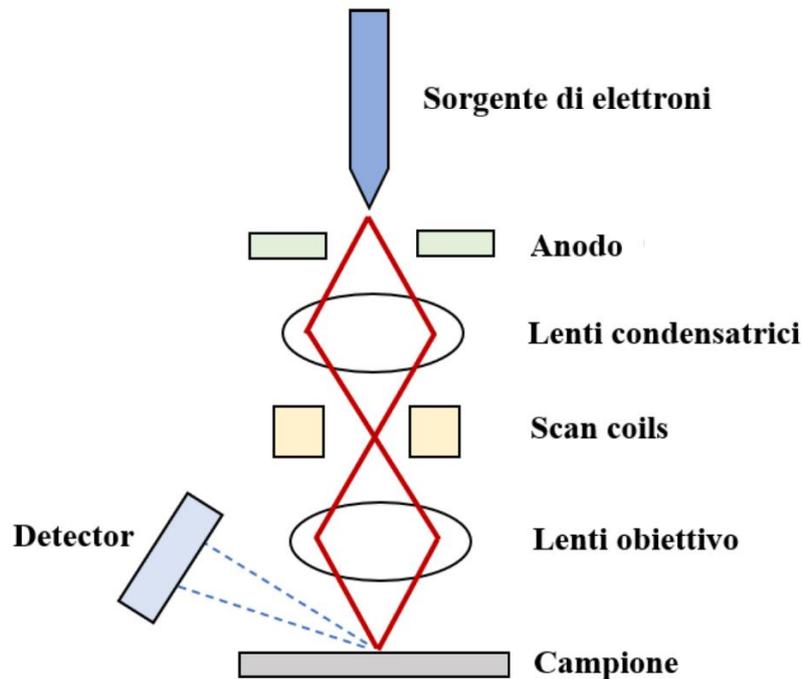


Figura 35- Schema semplificato del microscopio elettronico a scansione (SEM). In rosso è riportato il fascio di elettroni o anche detti elettroni primari.

L'interazione fascio primario-campione genera quattro tipi di segnali, che vengono acquisiti da opportuni detector e successivamente elaborati fino a formare un'immagine 3D a diversi livelli di grigio. Quando gli elettroni colpiscono la superficie, trasferiscono parte della loro energia al campione, causando l'emissione di elettroni secondari, retrodiffusi e di raggi X.

Il primo tipo di segnale riguarda l'emissione di *elettroni secondari (SE)* che hanno la caratteristica di essere poco energetici. Questi provengono dall'interazione degli elettroni del fascio con quelli del campione. Il rilevatore converte gli elettroni riflessi dalla superficie del campione in un'immagine 3D in scala di grigi poiché gli elettroni rilevati hanno una lunghezza d'onda che cade al di fuori dello spettro visibile. La profondità dell'immagine dipende quindi dal contrasto tra la diversa tonalità di grigio.

Il secondo tipo di segnale interessa gli elettroni di *Back-Scattering (BSE)*: sono elettroni retrodiffusi a più alta energia rispetto agli elettroni secondari (>50 kV). Derivano dalle interazioni degli elettroni del fascio con i nuclei degli atomi del campione. Non tutti questi elettroni possiedono la stessa energia, poiché dipende dalle proprietà della superficie in cui il campione viene colpito. Generalmente, atomi più pesanti riflettono gli elettroni primari più

intensamente di atomi più leggeri, traducendosi in tonalità di grigio rispettivamente più chiare e più scure, fino ad arrivare al nero quando non avviene nessuna riflessione.

Solo gli elettroni che si trovano in prossimità della superficie (entro circa 1 nm) riescono a fuoriuscire dal campione e sono quindi gli unici in grado di fornire indicazioni sulla topografia del campione. Al contrario, gli elettroni retrodiffusi, provenendo da strati più interni, non danno alcuna informazione sulla topografia, bensì sulla composizione. Il segnale BSE è infatti correlato al numero atomico, fornendo informazioni sulla distribuzione degli elementi.

Il terzo segnale riguarda *l'emissione di raggi X*: il fascio incidente di elettroni primari causa l'allontanamento dal nucleo degli elettroni appartenenti ai gusci elettronici più interni, provocando una lacuna elettronica che viene coperta dagli elettroni più esterni. Questo fenomeno di decadimento provoca l'emissione di raggi X in quanto questi elettroni passano da un livello energetico più elevato ad uno più basso. Ogni elemento ha sempre le stesse emissioni di raggi X per via delle lunghezze d'onda di emissione caratteristica. Con l'analisi EDS si sfruttano queste radiazioni per ricavare informazioni sulla composizione del microvolume in oggetto.

Il quarto segnale riguarda, infine, interessa gli *elettroni di Auger*, ovvero gli elettroni derivanti da emissioni superficiali (5-75 Å), fornendo informazioni compositive sul legame chimico degli atomi eccitati. La loro emissione si differenzia da quella dei raggi X a causa del ripristino della condizione di equilibrio: in questo caso l'energia dell'elettrone proveniente dal guscio esterno, che decade nel core, viene ceduta ad un terzo elettrone risedente negli orbitali più esterni, che viene espulso.

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato per le analisi è stato un EVO 50 EP (LEO ZEISS), con differenza di potenziale applicata per l'accelerazione di 20 kV.

2.5.2 *Diffrazione a raggi X*

Con questa tecnica misura gli effetti dell'interazione tra un fascio di raggi X e la materia cristallina, in maniera non distruttiva. I raggi X costituiscono un ampio spettro di radiazioni elettromagnetiche molto penetranti, con lunghezze d'onda comprese tra 10 nm e 0,01 nm. Quando la radiazione incidente interagisce con la materia cristallina avviene il fenomeno della diffrazione, attraverso il quale si riesce a determinare la struttura corrispondente. La diffrazione a raggi X sfrutta la regolarità di distribuzione degli atomi nel cristallo per ottenere informazioni riguardo la cella elementare che costituisce il materiale. L'interazione di un fascio di raggi X

con una struttura cristallina provoca la vibrazione degli elettroni che circondano ogni singolo atomo, che, comportandosi come un dipolo oscillante, emette una radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda λ in tutte le direzioni. Le onde diffuse possono interferire sia in modo distruttivo che costruttivo; in quest'ultimo caso l'interferenza avviene in direzioni specifiche. Ciò vuol dire che quando i raggi X vengono riflessi da una famiglia di piani atomici reticolari paralleli ed equidistanti, i raggi si rinforzano reciprocamente. Questo fenomeno si verifica quando la differenza di cammino ottico della radiazione tra piani cristallini adiacenti è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda. Tale condizione è descritta dalla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Con n numero intero che indica l'ordine di diffrazione, λ lunghezza d'onda del raggio, d distanza reticolare di due piani adiacenti, θ angolo di incidenza dei raggi X (Figura 36).

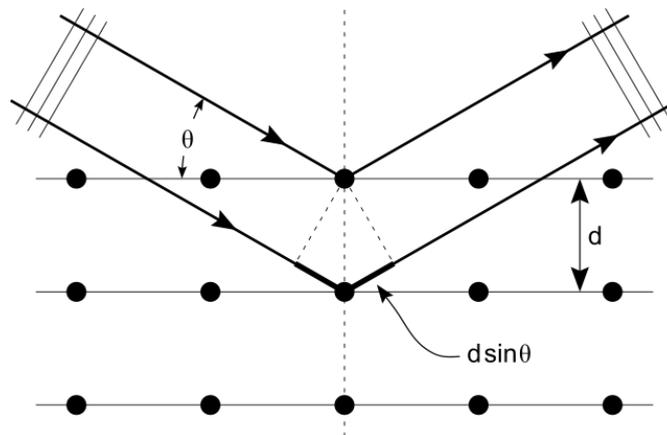


Figura 36- Rappresentazione grafica della legge di Bragg.

Essendo noti n , λ e θ è possibile calcolare la distanza tra i piani d che è specifica per ogni struttura cristallina.⁹⁰

Per effettuare l'analisi è stato utilizzato un diffrattometro Philips X'Pert X'Celerator con una sorgente di Cu che, nello specifico, emette una lunghezza d'onda $K\alpha$ 1,5718nm. Le acquisizioni sono state effettuate a temperatura ambiente, con un incremento di 0,1°/s nell'intervallo tra 5 e 80° 2 θ .

2.5.3 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di spettroscopia molecolare che sfrutta l'interazione della luce con la materia per ottenere informazioni sulla struttura e sulle caratteristiche di un materiale. A differenza della spettroscopia ad infrarossi, basata sull'assorbimento della luce da parte di un campione, la spettroscopia Raman sfrutta il processo di diffusione (o scattering), fornendo informazioni sulle vibrazioni inter- ed intra-molecolari nel campione relativi a frequenze inferiori rispetto a quelle osservate con la spettroscopia IR. Quando la luce interagisce con le molecole di un composto, la maggior parte dei fotoni viene diffusa mantenendo la stessa energia dei fotoni incidenti; questo fenomeno prende il nome di diffusione elastica (o diffusione di Rayleigh). La restante parte, se pur piccola, dopo la diffusione, ha una frequenza diversa da quella del fotone incidente; questo fenomeno viene denominato diffusione anelastica (o effetto Raman). Il fenomeno dell'effetto Raman è dovuto alla variazione di polarizzabilità degli atomi che compongono il campione, indotta dalle transizioni vibrazionali causate da una radiazione monocromatica (laser) incidente. Il fotone, interagendo con una molecola, può provocare l'eccitazione di quest'ultima ad un livello energetico superiore. Quando la molecola si trova in questo livello può ricadere ad un livello energetico vibrazionale diverso da quello iniziale e quindi produrre un fotone con energia diversa. La differenza in energia tra il fotone incidente e quello diffuso viene denominata *Raman shift*. Quando l'energia del fotone diffuso è minore di quella del fotone incidente (ovvero la molecola ricade in uno stato energetico vibrazionale eccitato), il fenomeno prende il nome di diffusione di Stokes (verso il rosso). Alcune molecole, invece, possono già trovarsi in uno stato vibrazionale eccitato e, una volta salite al livello energetico superiore, possono ricadere in un livello finale inferiore allo stato eccitato iniziale; questo fenomeno è denominato diffusione di anti-Stokes (verso il blu). Poiché il fenomeno di anti-Stokes è poco frequente (dal momento che a temperatura ambiente il livello più popolato risulta essere quello fondamentale), ciò che viene misurato è sostanzialmente la differenza in energia tra la radiazione incidente e quella diffusa (Figura 37).

La spettroscopia Raman fa parte della categoria delle spettroscopie vibrazionali, così come la spettroscopia IR. Le due tecniche, fornendo entrambe uno spettro caratteristico delle specifiche vibrazioni di una molecola, possono essere considerate complementari, poiché la spettroscopia IR si basa sulle variazioni dei momenti di dipolo, mentre la spettroscopia Raman, come già specificato, si basa sulle variazioni di polarizzabilità dei legami molecolari.⁹¹

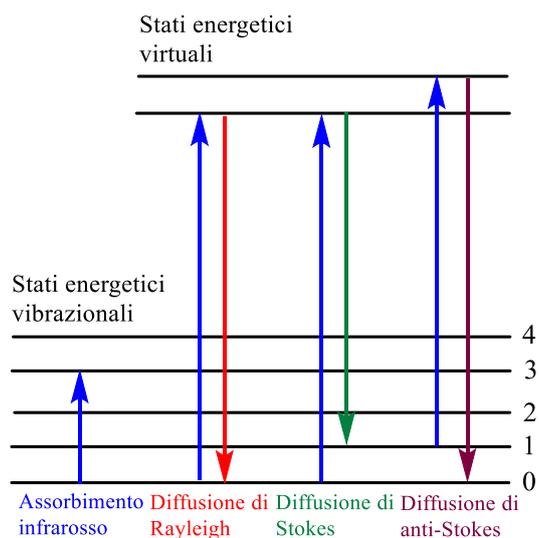


Figura 37- Fenomeni di diffusione nelle spettroscopie Raman e IR. Adattata da⁹².

Lo strumento utilizzato è un micro-spettrometro Renishaw RM1000. L'esperimento viene condotto mettendo a fuoco l'obiettivo a ingrandimento 50x nella zona di interesse, si procede facendo incidere il laser ed effettuando la misura. Viene utilizzato un laser verde (Ar^+ 514,5 nm) con potenza del 10%. Gli spettri sono stati registrati tra i 2000 e i 100 cm^{-1} , con 4 accumuli e tempo di acquisizione di 10 secondi.

3. Risultati e discussione

In questo capitolo sono elaborati e discussi i risultati dell'ossidazione elettrocatalitica del Glucosio su schiume di Ni tal quali e calcinate, con diverse porosità oppure utilizzate come supporto per la deposizione di fase attiva.

Verranno confrontate le prestazioni delle schiume di Nichel con diversi elettroliti (Na_2CO_3 , NaHCO_3 e NaOH) per poi verificare l'effetto della porosità di due schiume commerciali. Successivamente vengono confrontati elettrocatalizzatori Fe/Ni preparati tramite elettrodeposizione o impregnazione modificando le condizioni di sintesi.

Tutti gli elettrocatalizzatori sono stati caratterizzati pre e post reazione reazione dal punto di vista chimico-fisico tramite SEM e XRD, ed elettrochimico utilizzando la tecnica analitica della voltammetria ciclica (CV).

3.1 Prestazioni dei catalizzatori con diversi solventi

3.1.1 Caratterizzazione chimico-fisica pre-reazione

Le immagini SEM della schiuma di Ni nuda (Figura 38-A) mostrano una struttura macroporosa. Nell'ingrandimento in Figura 38-B si possono distinguere i bordi di grano.

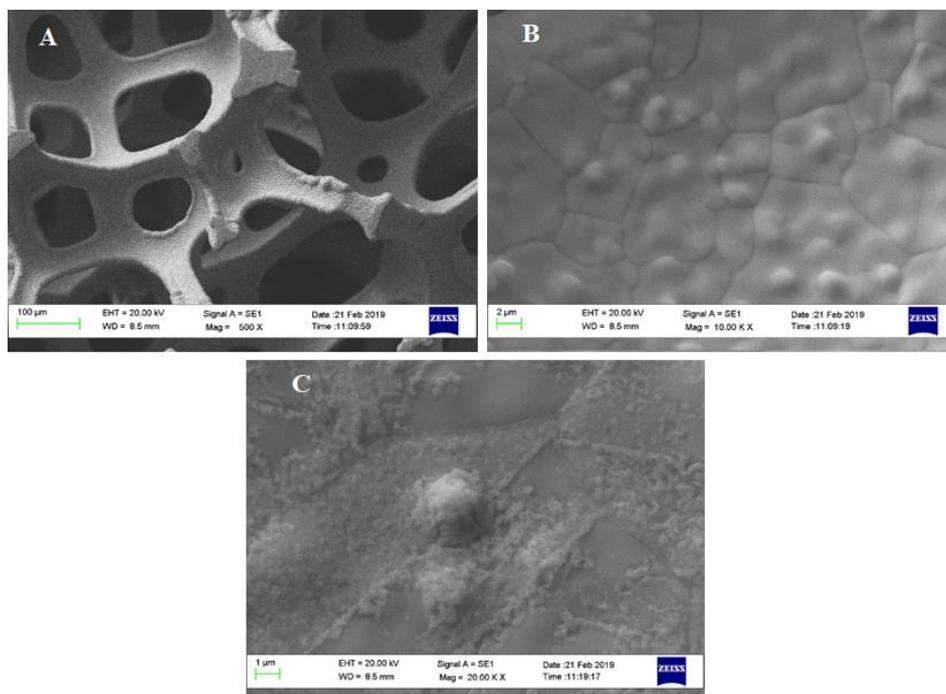


Figura 38- Immagini SEM di a) e b) una schiuma di Ni nuda a diversi ingrandimenti, c) una schiuma Ni calcinata a 500°C per 1h.

Dal confronto dei diffrattogrammi dei catalizzatori nudi e calcinati (Figura 39), si può identificare la presenza di ossido di Ni nella schiuma calcinata. Si notano infatti i tre riflessi a bassa intensità, rispettivamente a 37°, 43° e 62°, assegnabili ai piani (110), (200) e (220) caratteristici del NiO.⁹³

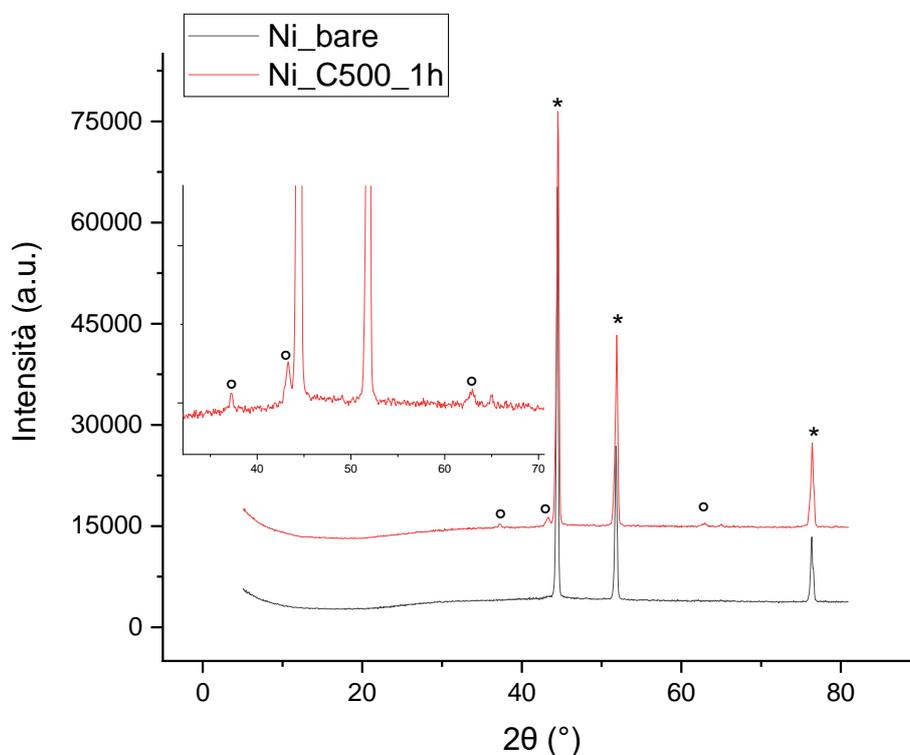


Figura 39- Diffrattogramma per la schiuma di Ni nuda (nero), Ni calcinata a 500 °C per 1 ora (rosso). Con * sono indicati i picchi riferiti al Ni mentre con il ° sono indicati i picchi del NiO.

Come ulteriore conferma, anche gli spettri Raman della schiuma calcinata (Figura 40) mostrano la presenza di tre bande dovute al NiO: una banda a 530 cm^{-1} relativa alla vibrazione di un fonone (LO), una a 1100 cm^{-1} corrispondente alla vibrazione di due fononi (2LO) e un'ultima banda a 1500 cm^{-1} relativa alla vibrazione di due magnoni (2M).⁹⁴

Nelle analisi delle schiume non trattate termicamente, non si ha la presenza delle bande caratteristiche del NiO. Questo conferma che sulla superficie non sono presenti ossidi di Nichel.

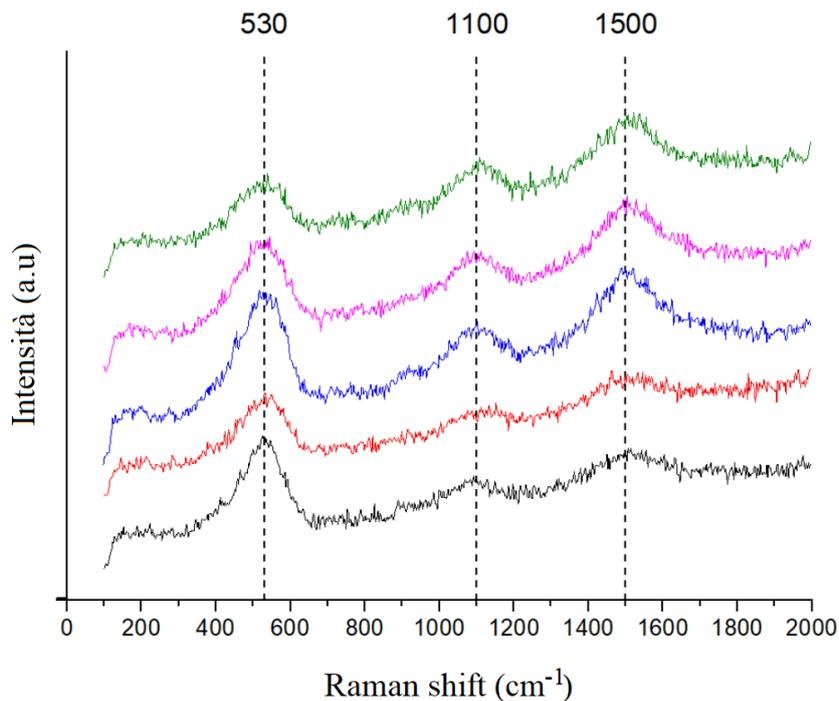


Figura 40- Spettri Raman per la schiuma calcinata a 500 °C per 1 ora.

3.1.2 Caratterizzazione elettrochimica pre-reazione

Al fine di studiare l'attività della schiuma di Ni nei diversi solventi scelti, si sono condotte delle prove catalitiche impiegando Glucosio 0,05M, potenziale applicato nella cronoamperometria di 0,8V e una concentrazione dei diversi elettroliti (Na_2CO_3 , NaHCO_3 e NaOH) pari a 0,1M. Tutti questi parametri sono risultati i migliori dagli studi precedenti svolti dal gruppo di ricerca.

Al fine di studiare l'attività delle differenti schiume di Ni di interesse, si svolgono delle ciclovolttammetrie preliminari così da monitorare le condizioni del catalizzatore pre-reazione nello specifico, in Figura 41 è riportata la CV1 nei diversi elettroliti.

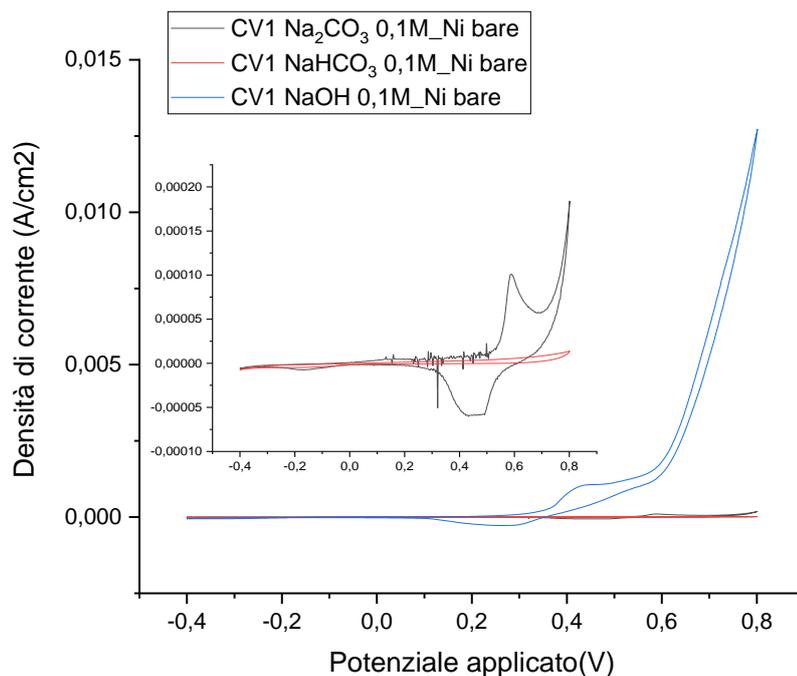
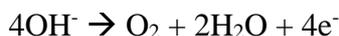


Figura 41- CV1 nei diversi elettroliti con zoom sui ciclovoltammogrammi in Na₂CO₃/ NaHCO₃.

Come si può vedere dalla figura i comportamenti dei tre diversi elettroliti sono molto differenti soprattutto per quello che riguarda la densità di corrente raggiunta dalla scarica che parte a circa 0,6V attribuibile all'Oxygen Evolution Reaction:



Di fatto, la densità di corrente raggiunta con Na₂CO₃ risulta essere cento volte inferiore rispetto a quella in NaOH, mentre il ciclovoltammogramma in NaHCO₃ è praticamente piatto. Tutto questo indica che l'elettrolita in cui si ha una spiccata produzione di ossigeno è l'NaOH. Sempre per l'NaOH dalla Figura 41 si possono anche osservare i picchi attorno a 0,30V vs SCE attribuibili alla coppia redox Ni²⁺/Ni³⁺:



Le specie Ni³⁺ rappresentano le specie attive nelle reazioni elettrochimiche che impiegano elettrodi di Nichel.⁹⁵ Nello specifico la reazione redox avviene tra la specie Ni(OH)₂ che diventa NiOOH e viceversa, generando così un picco anodico a circa 0,45V e uno catodico a 0,35V. La specie Ni(OH)₂ si genera dal Ni⁰ costituente la schiuma che, quando immerso in un mezzo basico, si trasforma spontaneamente a Ni(OH)₂.⁹⁶



Per quello che riguarda invece il Na_2CO_3 i picchi attribuibili alla coppia redox sono spostati verso potenziali maggiori e quindi sfavoriti mentre per il bicarbonato di sodio non è presente alcun picco.

La CV1 in glucosio in Figura 42, da un quadro ancora più chiaro sull'elettrolita migliore da utilizzare per la reazione di ossidazione del glucosio (GOR).

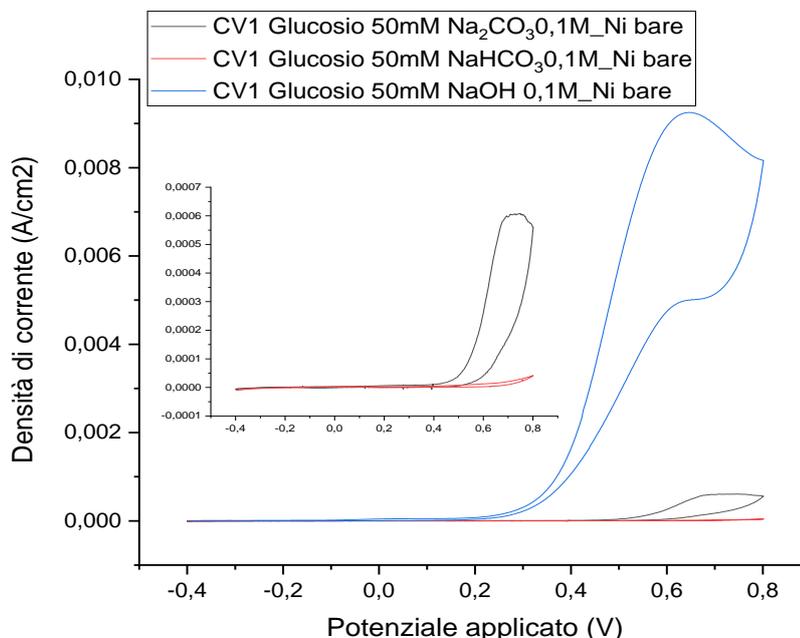


Figura 42- CV1 in glucosio nei diversi elettroliti con zoom sui ciclovoltammogrammi in Na_2CO_3 / NaHCO_3 .

Il picco attribuibile all'ossidazione del glucosio in NaOH inizia ad essere registrato nella zona compresa tra 0,10V e 0,30V, raggiungendo un massimo tra 0,50V e 0,60V, dove la corrente sviluppata dalla ossidazione del glucosio si sovrappone al picco della OER. Tuttavia, la posizione del massimo del picco, l'onset e la densità di corrente sviluppata dipende dalla coppia catalizzatore/solvente utilizzato. Infatti, l'onset della GOR per Na_2CO_3 è a circa 0,40V con un picco che raggiunge una densità di corrente di $0,0006 \text{ A/cm}^2$, di molto inferiore che per l'NaOH. Il comportamento di NaHCO_3 , anche nelle CV in glucosio, risulta essere inadeguato per lo scopo di questo elaborato.

3.1.3 Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del glucosio tramite cronoamperometria

L'ossidazione elettrocatalitica del D-Glucosio è stata condotta in una soluzione di glucosio 50mM in Na_2CO_3 , NaHCO_3 e NaOH 0,10M applicando un potenziale di 0,80 V vs SCE. La

reazione è stata condotta in NaOH fino al raggiungimento di una carica tale da permettere l'ossidazione teorica completa del glucosio ad acido gluconico, considerando un processo a due elettroni (241 C). Non è stato possibile raggiungere i 241C usando Na_2CO_3 e NaHCO_3 come elettroliti per la formazione di una sospensione di colore celeste che si è venuta a creare durante la reazione. Dato che il solvente che ha permesso un accumulo di corrente più basso è risultato essere il bicarbonato di sodio, il confronto nella Tabella 2 è stato effettuato a 20C.

Una volta terminata la cronoamperometria, la miscela di reazione è stata analizzata tramite HPLC, fornendo i risultati nella Tabella 2:

	X _{glucosio} (%)	S _{Ac.Gluconico} (%)
Ni_bare_ Na_2CO_3	24	7
Ni_bare_ NaHCO_3	8	20
Ni_bare_NaOH	22	15

Tabella 2- Tabella riassuntiva dei risultati delle prove catalitiche con diversi solventi a 20C.

Dai dati, si può vedere come utilizzando il Na_2CO_3 si abbia una buona conversione di glucosio ma una scarsa selettività nel prodotto di interesse, mostrando la presenza di molte reazioni indesiderate che consumano il reagente. La prova effettuata con il bicarbonato di sodio mostra una bassa conversione di glucosio (8%) con la selettività più elevata del set di reazioni realizzato. Il solvente che ha dato i risultati migliori è sicuramente l'NaOH in quanto con una conversione del 22% ha fornito il 15% di selettività in acido gluconico.

Durante le prove in carbonato e bicarbonato di sodio si è formata una sospensione celeste. Che si potrebbe attribuire alla formazione di carbonato di nichel. Durante le prove elettrocatalitiche il Ni^{2+} formatosi sulla superficie della schiuma potrebbe reagire con il carbonato dando luogo ad uno strato di carbonato di nichel che si potrebbe successivamente staccare in quanto insolubile in acqua.

3.1.4 Caratterizzazione chimico-fisica post-reazione

Le schiume utilizzate con i diversi elettroliti per la reazione di ossidazione del glucosio sono state analizzate al SEM al fine di verificare cambiamenti avvenuti sui catalizzatori ed osservati nelle varie CV. Nella Figura 43 sono riportate le immagini SEM delle schiume post-reazione; in nessuno dei catalizzatori utilizzati nei diversi elettroliti si notano delle differenze sostanziali.

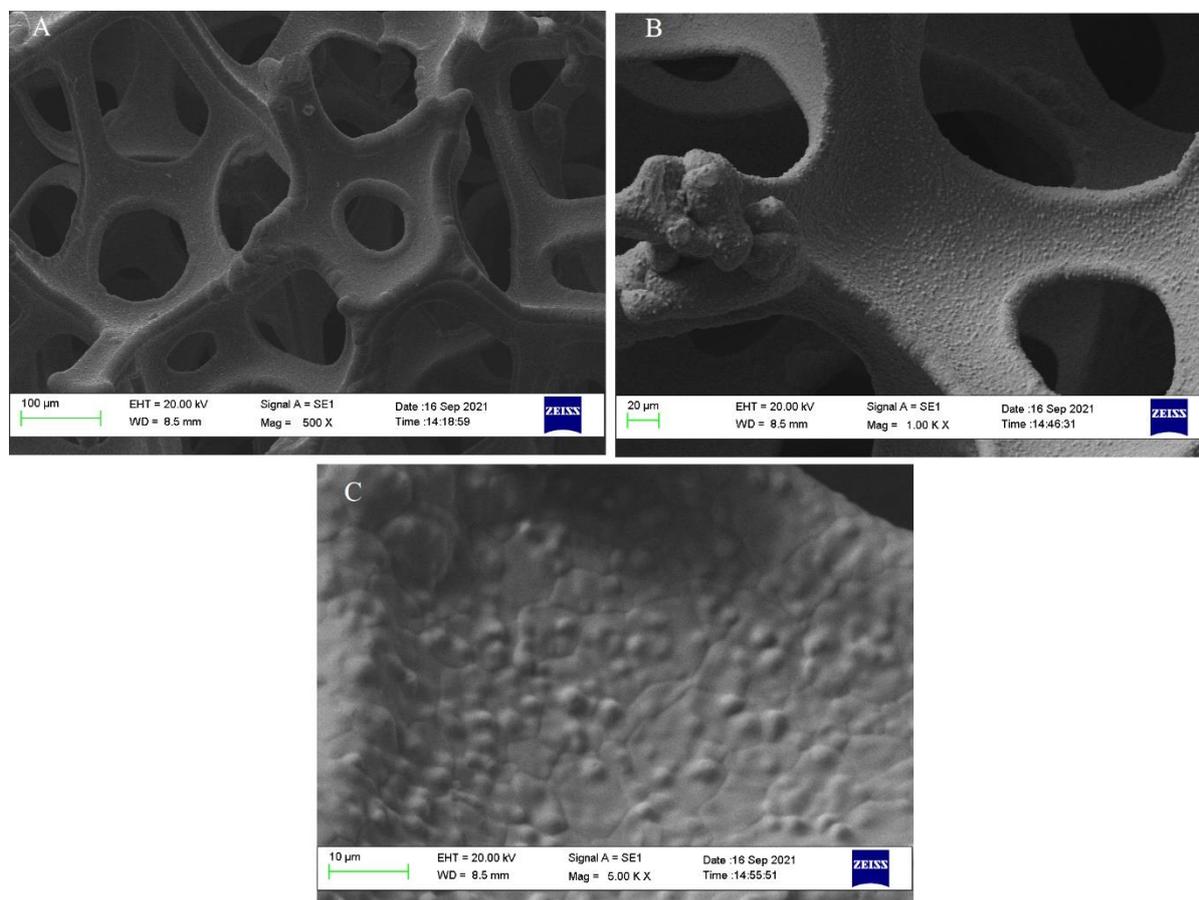


Figura 43- Immagini SEM delle schiume Ni bare post reazione nei diversi elettroliti: a) Na_2CO_3 , b) NaHCO_3 e c) NaOH .

Anche l'analisi XRD conferma ciò che si è visto dalle immagini SEM: in tutti e tre i catalizzatori è presente solo Ni⁽⁰⁾ (Figura 44):

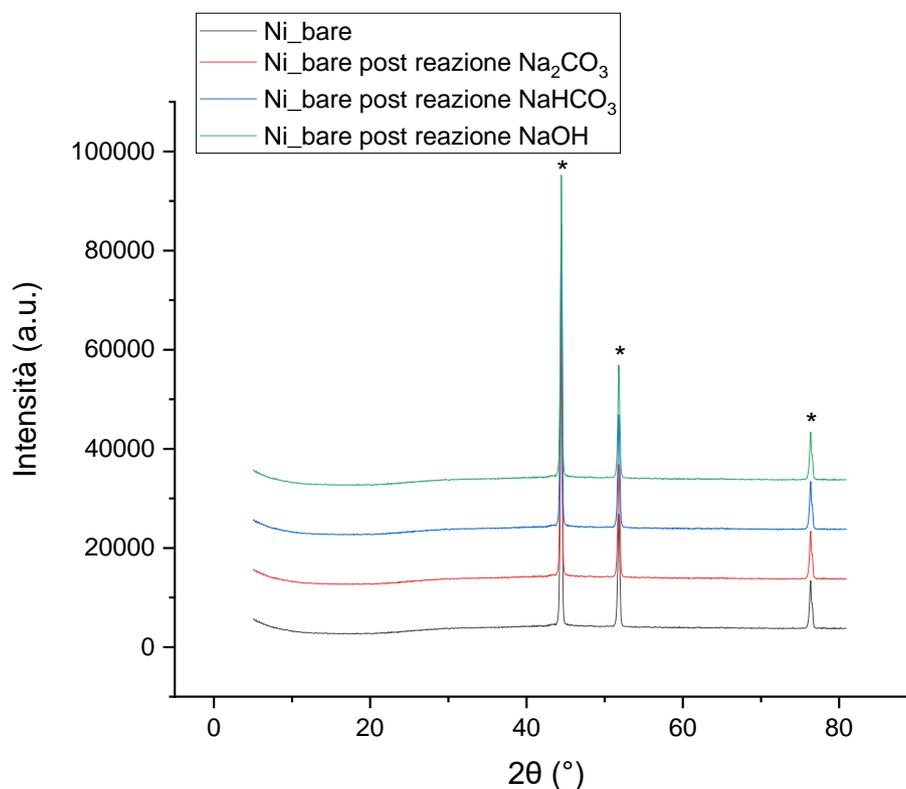


Figura 44- Confronto diffrattogrammi delle schiume post-reazione in diversi elettroliti con Ni bare prima della reazione.

3.1.5 Caratterizzazione elettrochimica post-reazione

Attraverso le nuove ciclovoltammetrie in NaOH 0,10M e Glucosio 50mM effettuate dopo reazione è possibile valutare eventuali cambiamenti avvenuti sulla superficie dei tre catalizzatori. In Figura 45 sono riportate le CV2 nei diversi elettroliti:

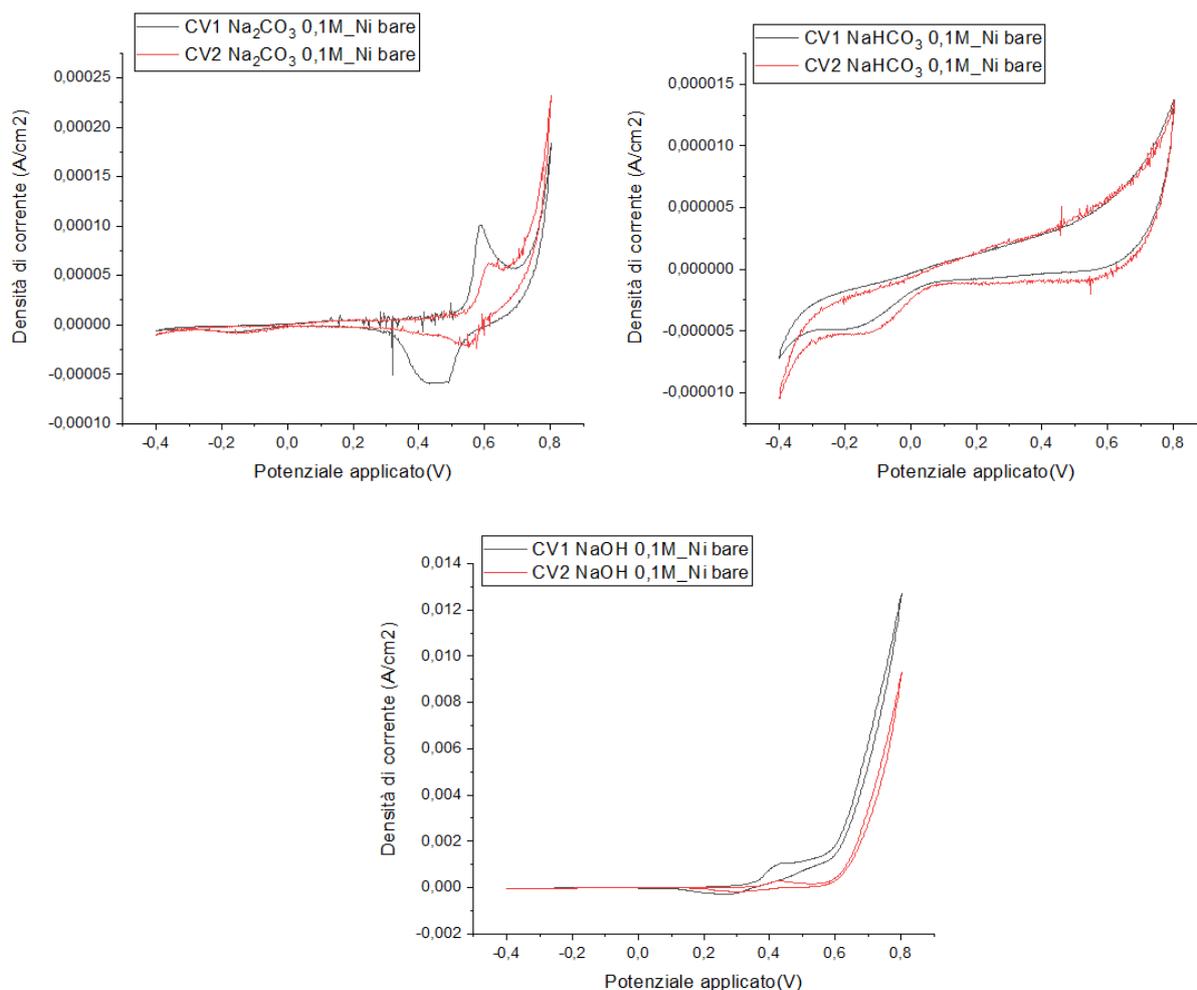


Figura 45- CV1 (in nero) e CV2 (in rosso) nei diversi elettroliti.

Le CV2 mostrano un comportamento sostanzialmente identico per quello che riguarda la prova svolta in NaHCO₃, mentre per il Na₂CO₃ si può vedere come i picchi della coppia redox Ni²⁺/Ni³⁺ siano spostati a potenziali leggermente maggiori (onset a 0,5V nella CV1 mentre nella CV2 l'onset è a circa 0,6V). I picchi di ossidazione e riduzione del Ni in NaOH non hanno subito un grande spostamento ma risultano essere più intensi rispetto che nella Figura 41. Tutti i picchi della OER sono più intensi, tranne in NaHCO₃ che risulta avere un ciclo voltammogramma praticamente piatto. Questo potrebbe essere sintomo di un'attivazione delle schiume verso la reazione di evoluzione di ossigeno.

Passando ora alle CV2 in glucosio, quello che si può vedere dalla Figura 46 rispetto alla Figura 42 è che le attività dei catalizzatori nei diversi elettroliti non cambiano di molto. Di fatti, i ciclo voltammogrammi sono identici a quelli pre-reazione. Per il Na₂CO₃ si può notare un

leggero aumento dell'intensità di corrente ma correlato anche ad una scarica dovuto alla GOR molto più ristretta rispetto all'andata.

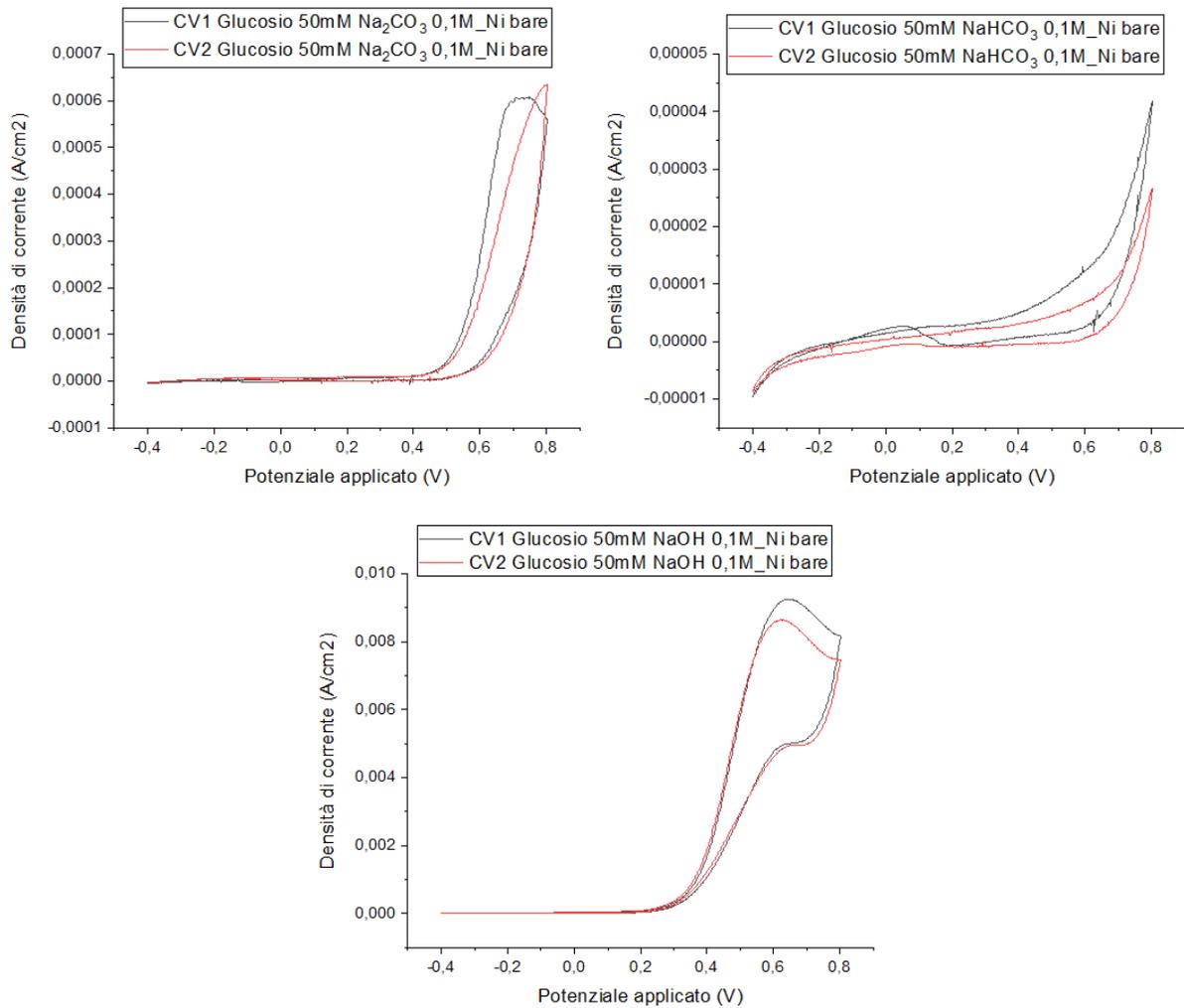


Figura 46- CV1 (in nero) e CV2 (in rosso) in glucosio nei diversi elettroliti.

3.2 Confronto porosità delle schiume di Ni

Per tutte le caratterizzazioni elettrochimiche ed elettrocatalitiche sono state utilizzate delle schiume commerciali di Nichel con una porosità costante su tutta la superficie di 450 μ m. Essendo che la porosità della schiuma influenza l'area elettroattiva a disposizione per la reazione, in questo capitolo si confrontano due schiume commerciali a diversa porosità per verificare l'andamento della reazione. Nello specifico si confronteranno due catalizzatori di Ni aventi un diametro di cella pari a 450 μ m e diametro di 400 μ m mediante caratterizzazioni elettrochimiche delle schiume tal quali e calcinate a 500°C per 1h.

3.1.1 Caratterizzazione elettrochimica pre-reazione

Sono state provate un totale di quattro schiume: due Ni bare con dimensioni differenti e due schiume calcinate, una per dimensione, a 500°C per 1h. I risultati delle CV1 in NaOH e Glucosio sono riportati in Figura 47. In Figura 47-A e B sono riportate le ciclovoltammetrie delle schiume nude, rispettivamente in NaOH e Glucosio; si può notare come la schiuma con cella di 450 μ m raggiunge una densità di corrente superiore rispetto all'altra schiuma (0,013 A/cm²) pur avendo un onset leggermente spostato a potenziali maggiori. L'analisi in Glucosio mostra un comportamento opposto per quello che riguarda la densità di corrente massima poiché in questo caso è la schiuma con diametro di 400 μ m a raggiungerla.

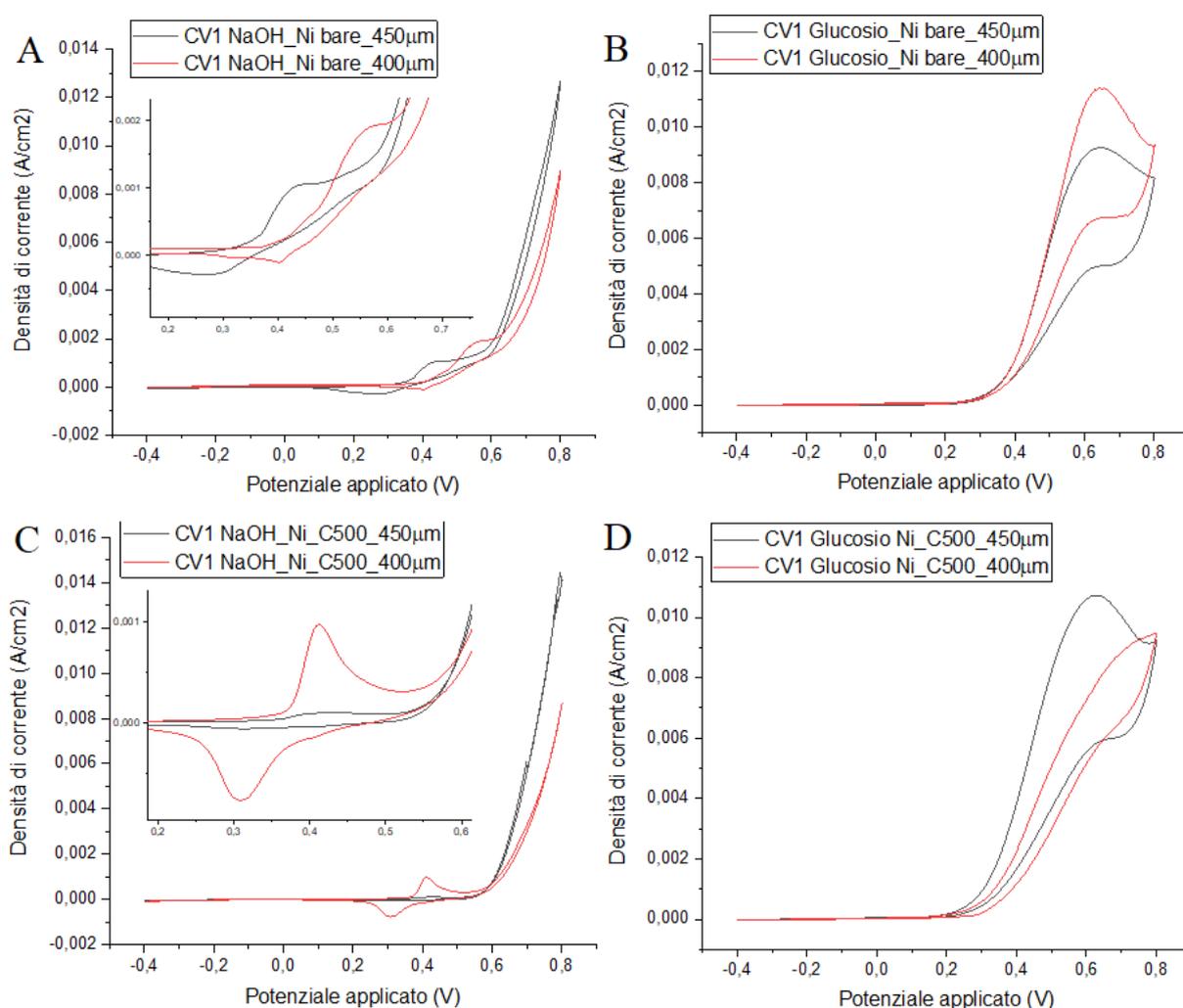


Figura 47- CV1 in NaOH e Glucosio per la schiuma con la cella di 450 μ m (nero) e per la schiuma con diametro dei pori di 400 μ m (rosso), Ni bare e una schiuma calcinata a 500°C per 1h.

Le schiume calcinate (Figura 47-C e D), confermano l'andamento visto sulle schiume non trattate termicamente nella prova in NaOH. La schiuma con la dimensione della cella pari a

450 μm raggiunge una densità di corrente molto superiore rispetto all'altra schiuma. Sono presenti i picchi di ossidazione e riduzione della coppia redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ in entrambe le ciclovoltammetrie anche se sono più intensi per la schiuma con diametro di 400 μm . Per le prove in Glucosio si ha una minore differenza di densità di corrente massima raggiunta che è risultata essere circa 0,011 A/cm².

3.1.2 Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del glucosio tramite cronoamperometria

Le diverse schiume sono state testate per l'ossidazione del Glucosio e i dati HPLC hanno fornito i valori di conversione di glucosio e selettività in acido gluconico riportati in Tabella 3.

	X _{glucosio} (%)	S _{Ac.Gluconico} (%)
Ni_bare_450 μm	62	36
Ni_bare_400 μm	53	14
Ni_C500_1h_450 μm	58	39
Ni_C500_1h_400 μm	49	32

Tabella 3- Tabella riassuntiva dei risultati delle prove catalitiche.

Partendo dal confronto tra le diverse porosità con le schiume nude, si può sicuramente dire che quella che mostra le migliori prestazioni è la Ni bare a 450 μm poiché arriva al 62% di conversione di glucosio con una selettività nell'acido gluconico pari al 36%. I valori ottenuti per la schiuma con diametro dei pori di 400 μm , invece, mostra una scarsa selettività nell'acido gluconico pur arrivando ad una conversione del 53%.

Con le schiume calcinate i risultati ottenuti non mostrano una differenza così marcata come le schiume nude. Infatti, con entrambe le schiume si raggiunge una buona selettività con dei valori abbastanza elevati per quello che riguarda la conversione di glucosio.

3.1.3 Caratterizzazione elettrochimica post-reazione

In Figura 48 sono riportati i confronti tra le CV1 e le CV2 delle schiume con diverse dimensioni della cella e dei pori non trattate termicamente. La schiuma con cella di 450 μm mostra una disattivazione generalizzata sia in NaOH che in Glucosio, raggiungendo delle densità di corrente più basse rispetto alla CV1. La schiuma con pori di 400 μm , invece, mostra una densità di corrente più elevata in NaOH nella CV2 raggiungendo 0,012 A/cm². Cala invece leggermente

la densità di corrente nella prova svolta in Glucosio anche se l'onset della GOR non si è spostato.

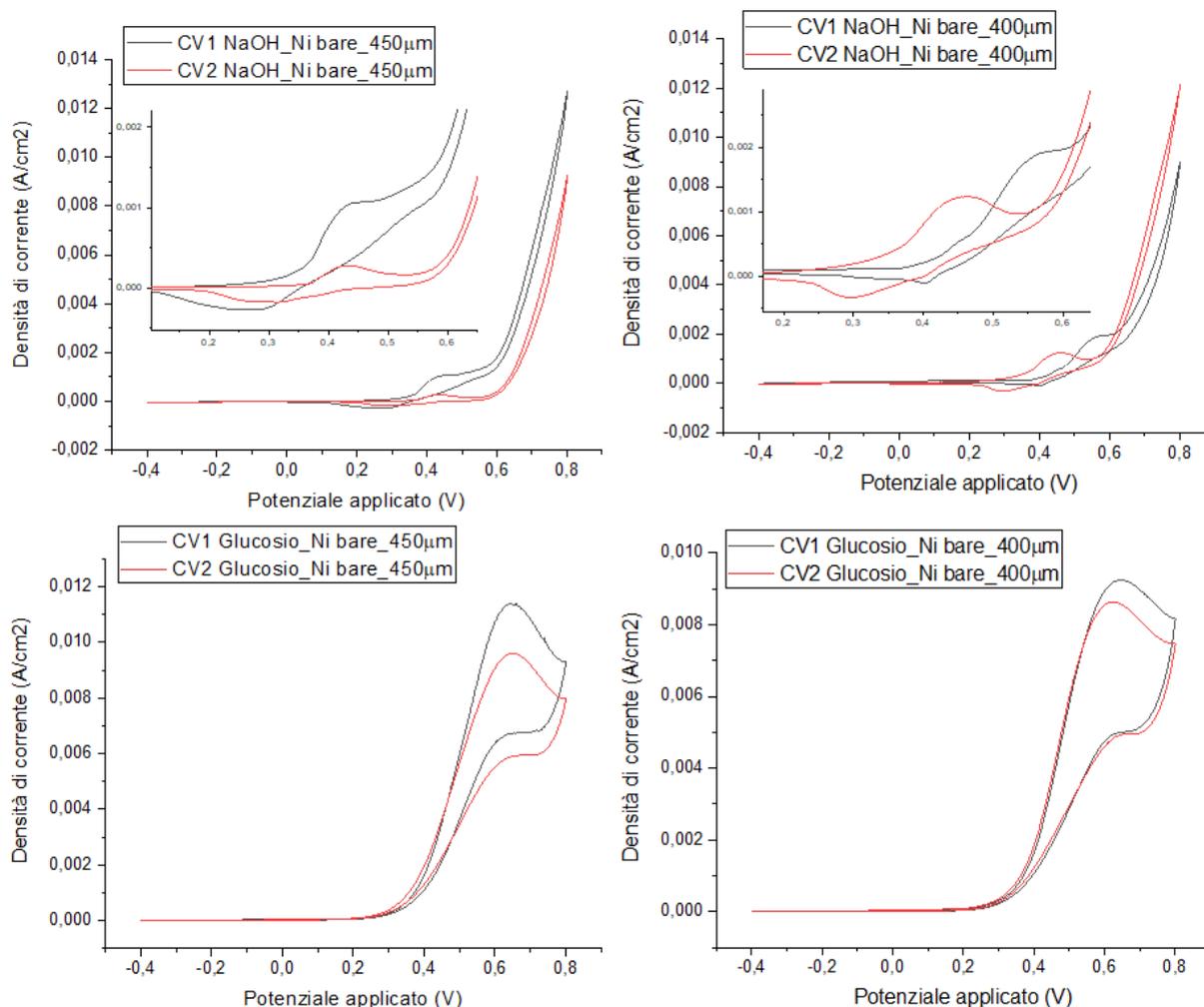


Figura 48- CV1 (nero) e CV2 (rosso) in NaOH e Glucosio per le schiume nude con diverse dimensioni dei pori.

Confrontando le CV2 delle schiume calcinate (Figura 49), si nota come per entrambi i catalizzatori in NaOH l'onset della scarica dovuta all'OER è spostato a potenziali più bassi rispetto all'analisi elettrochimica pre-reazione. Cresce anche la densità di corrente raggiunta da entrambi i campioni testati; quello con cella delle dimensioni di 450µm raggiunge 0,017 A/cm² contro i 0,012 A/cm² dell'altra schiuma.

Anche per le prove in Glucosio l'andamento è il medesimo: le CV2 mostrano una maggiore densità di corrente a parità di onset. In generale, la schiuma avente la cella di 450µm ha una migliore reattività rispetto all'altra.

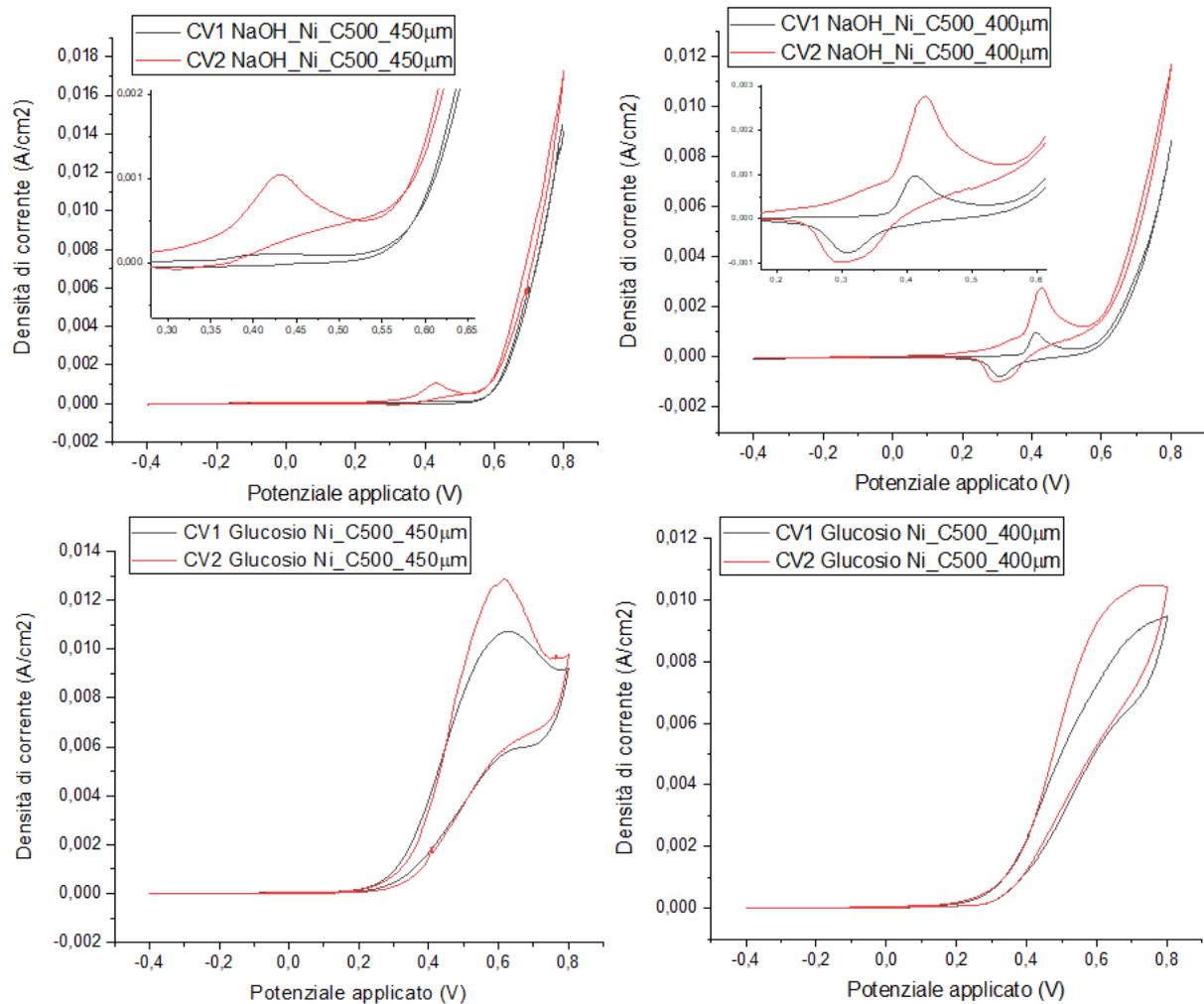


Figura 49- CV1 (nero) e CV2 (rosso) in NaOH e Glucosio per le schiume calcinate a 500°C per 1h con diverse dimensioni dei pori.

3.3 Elettrocatalizzatori con idrossidi di Ni e Fe preparati per elettrodeposizione

Durante il lavoro in tesi si sono svolte delle elettrodeposizioni utilizzando la schiuma di Ni con dimensione di cella di 450µm come supporto. Si sono svolte delle prove per l'elettrodeposizione degli idrossidi di Ni, Fe e NiFe mediante l'utilizzo di una cella in flusso. Sono state investigate diverse condizioni di sintesi cambiando: lo ione da elettrodeporre, il pH della soluzione di partenza, il potenziale applicato e il tempo di reazione (Tabella 4).

	Conc.Ni(NO ₃) ₂ (M)	Conc.Fe(NO ₃) ₃ (M)	pH	Voltaggio applicato (V)	Tempo (s)
Ni/Ni	0,06	/	3,5	-1,2	100
	0,06	/	7	-1,2	100
	0,06	/	7	-1,2	75
	0,06	/	7	-1,2	50
Fe/Ni	/	0,06	1,8	-1,2	100
	/	0,06	2,5	-1,2	75
	/	0,06	1,8	-1,2	50
NiFe/Ni	0,06	0,06	1,6	-1,2	100
	0,06	0,06	1,6	-1,2	75
	0,06	0,06	1,6	-1,3	75

Tabella 4- Tabella riassuntiva con tutte le sintesi svolte.

Non tutti i catalizzatori riportati nella tabella precedente sono stati riportati all'interno di questo lavoro di tesi in quanto sono stati riscontrati dei problemi di resistenza nel momento delle prove elettrochimiche pre-reaione.

3.3.1 Idrossidi di Nichel/Ni

Caratterizzazione chimico-fisica pre-reaione

Le immagini SEM in Figura 50, mostrano uno strato uniforme. In generale, si è creato un film sottile di solido con però alcuni punti in cui lo strato, essendo troppo spesso, si è crepato. Le analisi EDS confermano la presenza di idrossido di Ni sulla schiuma grazie alla presenza di ossigeno con una percentuale atomica del 33%.

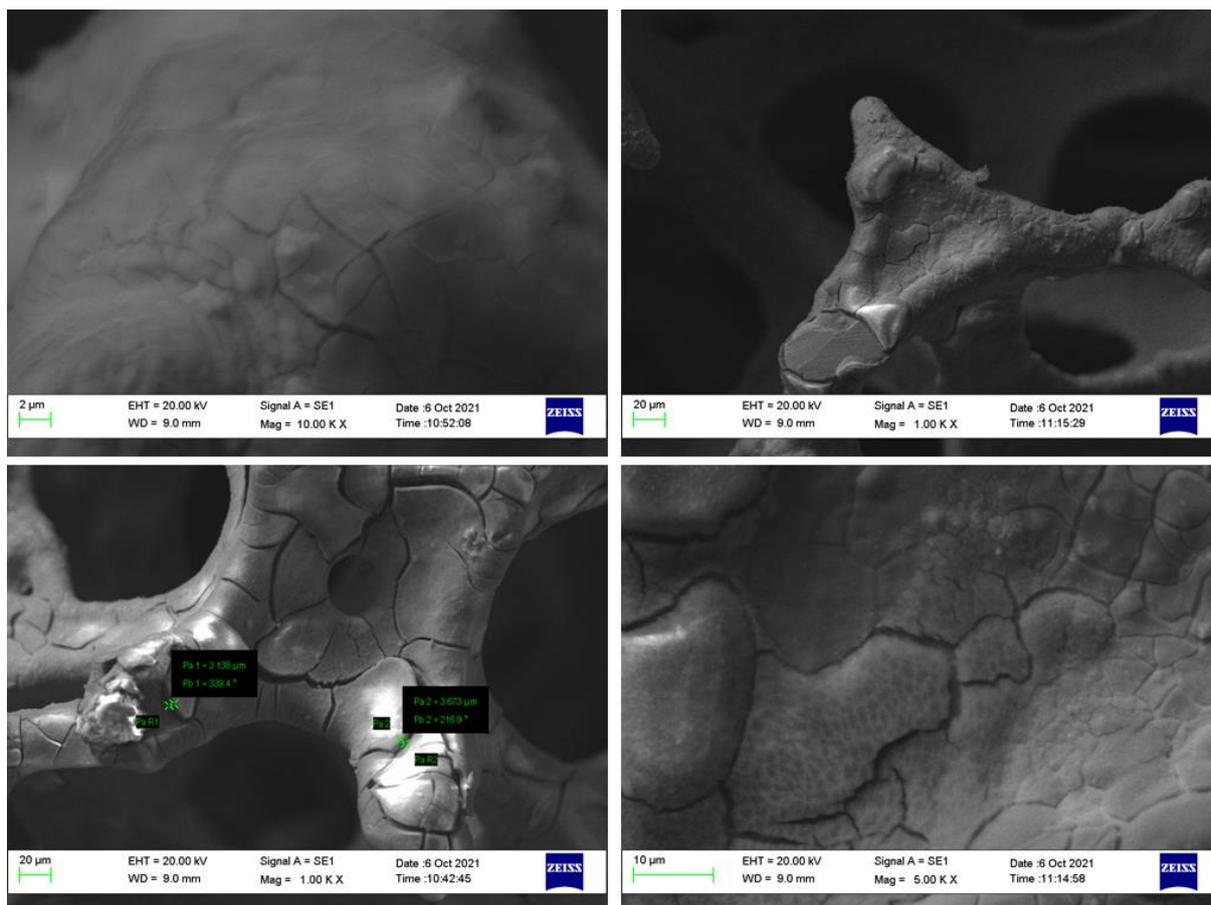


Figura 50- Immagini SEM della schiuma elettrodepositata Ni/Ni a pH=7, -1,2v e 50s di reazione.

Caratterizzazione elettrochimica pre-reazione

L'unica reazione svolta con i campioni degli idrossidi di Nichel è stata svolta a pH=7, potenziale pari a -1,2V per 50s e una concentrazione di $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ pari a 0,06M. La CV1 in NaOH riportata in Figura 51, mostra un picco anodico molto marcato a 0,35V e un picco catodico a 0,38V. La scarica dell'OER ha il suo onset a circa 0,51-0,52V e raggiunge una buona densità di corrente (di poco inferiore a $0,06 \text{ A/cm}^2$). Essendo che la prova è svolta in NaOH, risulta utile confrontare la posizione dei picchi e le densità di corrente in gioco con una schiuma nuda, così da valutare l'effetto della deposizione di idrossidi di Ni. Nello specifico, per la prova svolta utilizzando una schiuma Ni bare in NaOH 0,1M, l'onset della reazione di evoluzione di ossigeno era a circa 0,6V con una densità di corrente di $0,014 \text{ A/cm}^2$. Questo mostra come l'elettrodeposizione abbia avuto un effetto positivo per l'OER, in quanto, il picco è spostato a potenziali più bassi rendendo la reazione più favorita.

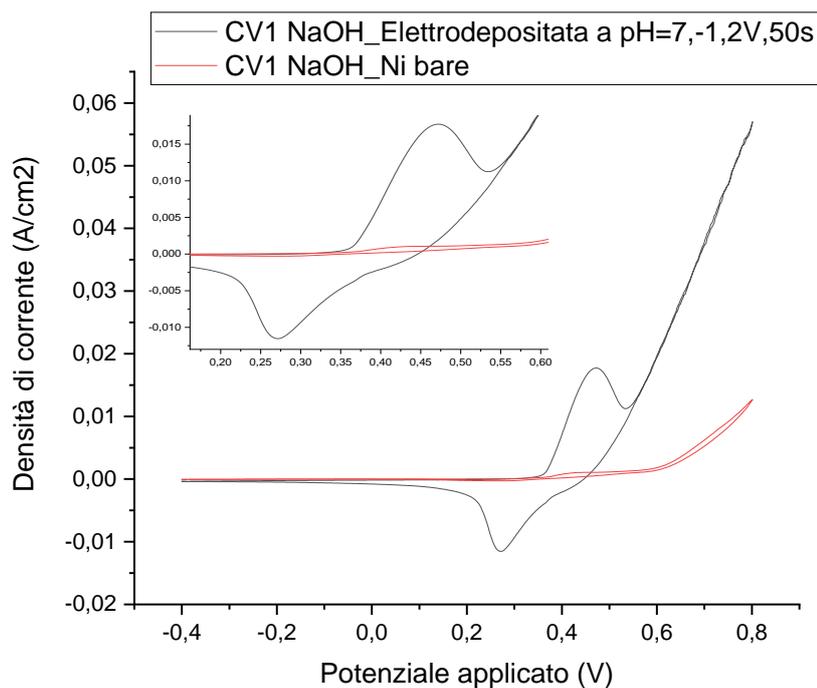


Figura 51- CV1 in NaOH per il catalizzatore elettrodepositato di Ni/Ni a pH=7, -1,2v e 50s di reazione (in nero) e CV1 in NaOH di una schiuma Ni bare (in rosso).

La CV1 in glucosio in Figura 52 , invece, mostra un picco con onset a 0,3V attribuibile alla reazione di ossidazione del glucosio. La densità di corrente raggiunta è di poco inferiore a 0,012 A/cm². Confrontando la posizione del picco dell'elettrodeposizione svolta con una schiuma nuda, si può sicuramente dire che i due picchi hanno lo stesso onset per la GOR, mentre, per quello che riguarda la densità di corrente, la schiuma elettrodepositata mostra un valore più alto (0,012 A/cm² contro 0,010 A/cm²).

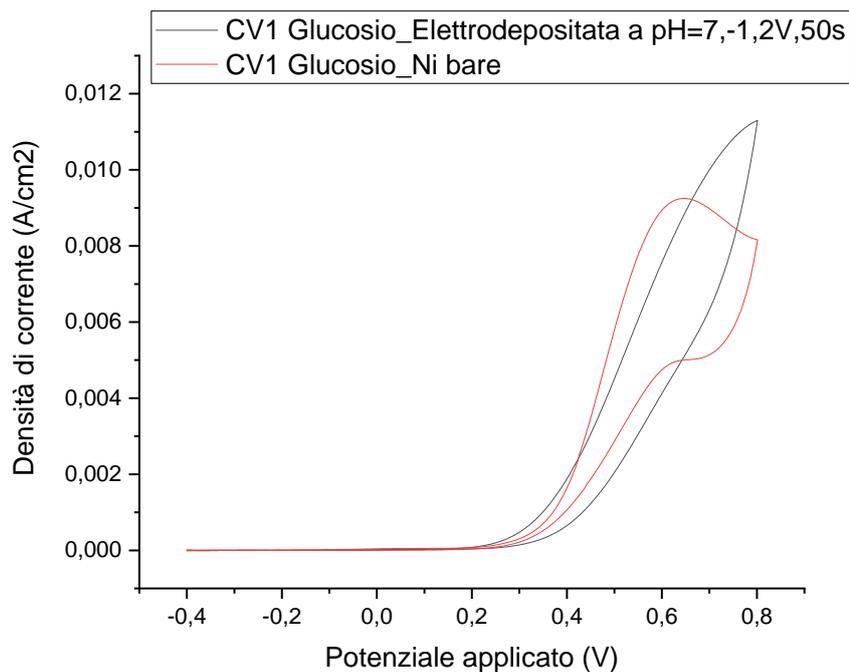


Figura 52- CV1 in glucosio per il catalizzatore elettrodepositato di Ni/Ni a pH=7, -1,2v e 50s di reazione (in nero) e CV1 in glucosio di una schiuma Ni bare (in rosso).

Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del glucosio tramite cronoamperometria

L'analisi HPLC del prodotto di reazione che è stata svolta con la schiuma elettrodepositata ha portato ai risultati in Tabella 5:

	X _{glucosio} (%)	S _{Ac.Gluconico} (%)
Ni _{dep.} pH=7, -1,2V, 50s	41	8
Ni _{bare}	62	36

Tabella 5- Tabella riassuntiva dei risultati delle prove catalitiche.

Confrontando la conversione del glucosio tra la schiuma depositata e la schiuma Ni bare si può vedere che, nel caso in cui è presente dell'idrossido ricoprendo la superficie la selettività nei confronti dell'acido gluconico cala drasticamente con una più scarsa reattività in glucosio, infatti, si ottiene solo 41% di conversione.

Caratterizzazione chimico-fisica post-reazione

Le immagini SEM riportate in Figura 53, mostrano come lo strato di elettrodepositato è parzialmente staccato dalla superficie della schiuma. Essendo che lo strato superficiale di idrossido si è andato assottigliando per effetto della reazione, questo ha comportato la creazione di uno strato più uniforme rispetto alle analisi SEM pre-reazione.

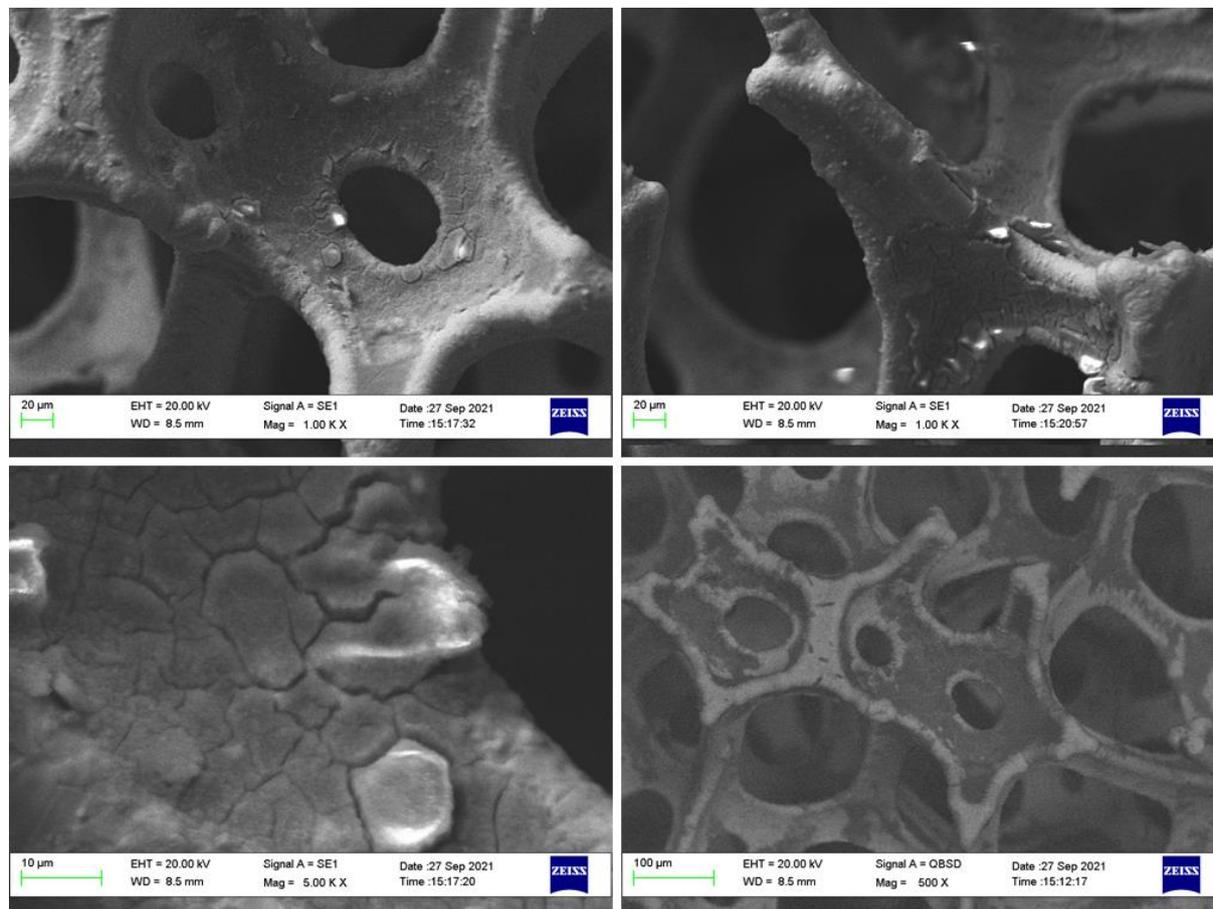


Figura 53-Immagini SEM della schiuma elettrodepositata Ni/Ni a pH=1,7, -1,2V e 50s di reazione.

Caratterizzazione elettrochimica post-reazione

Una volta svolta la reazione di ossidazione del glucosio attraverso crono-amperometria, si sono svolte delle caratterizzazioni elettrochimiche sulla schiuma. La CV2 in NaOH (Figura 54) fa vedere come la densità di corrente della scarica dell'OER rispetto alla ciclovoltammetria pre-reazione sia calata notevolmente. Anche le densità di corrente della coppia redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ sono calate nella CV2 ed entrambi i picchi si sono spostati a potenziali più anodici. Questo può essere dovuto al fatto che durante la reazione parte del ricoprimento si è staccato dalla superficie della schiuma.

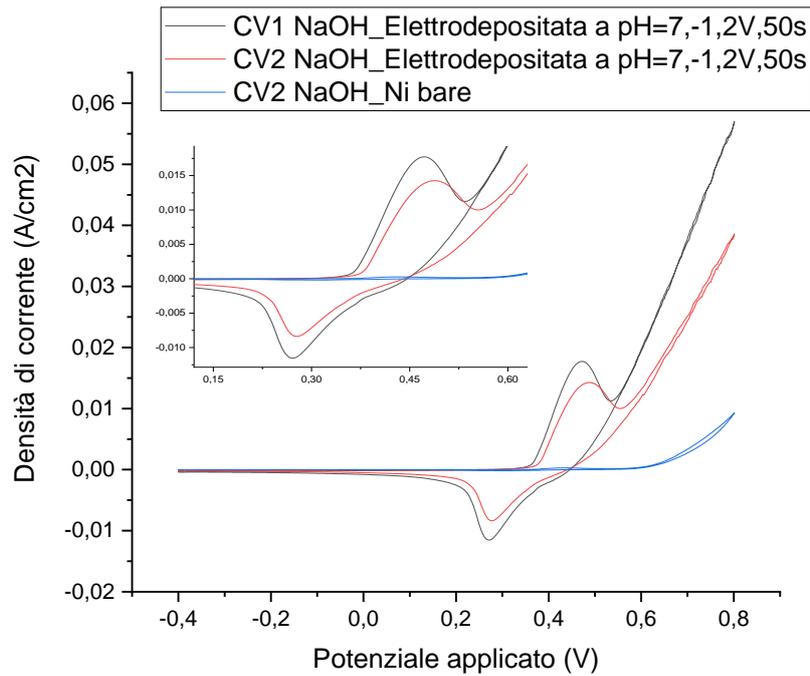


Figura 54- CV1 (in nero) e CV2 (in rosso) del catalizzatore elettrodepositato e (in blu) la CV2 di una schiuma Ni bare delle prove in NaOH.

La CV2 in glucosio raggiunge una densità di corrente maggiore rispetto alla CV1 mentre l'onset è rimasto praticamente invariato (Figura 55).

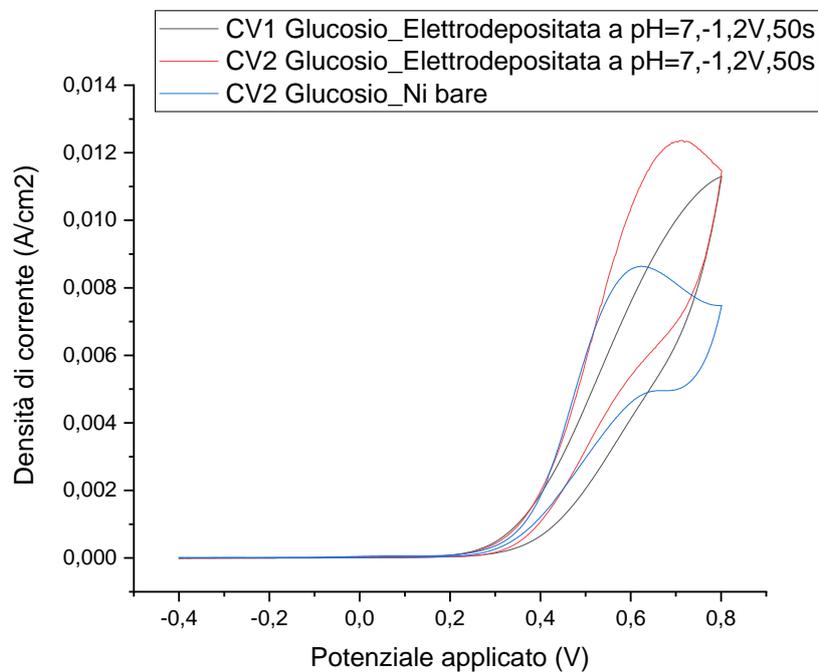


Figura 55- CV1 (in nero) e CV2 (in rosso) del catalizzatore elettrodepositato e (in blu) la CV2 di una schiuma Ni bare delle prove in Glucosio.

3.3.2 Idrossidi di Ferro/Ni

Caratterizzazione chimico-fisica pre-reazione

Il SEM della schiuma elettrodepositata con Ferro a pH=2,5, -1,2V e 75s di reazione riportato in Figura 56, mostra uno strato uniformemente distribuito sulla superficie della schiuma. In generale si ha la formazione di un monostrato con piccole crepe sulla superficie del depositato, sintomo di una deposizione avvenuta correttamente.

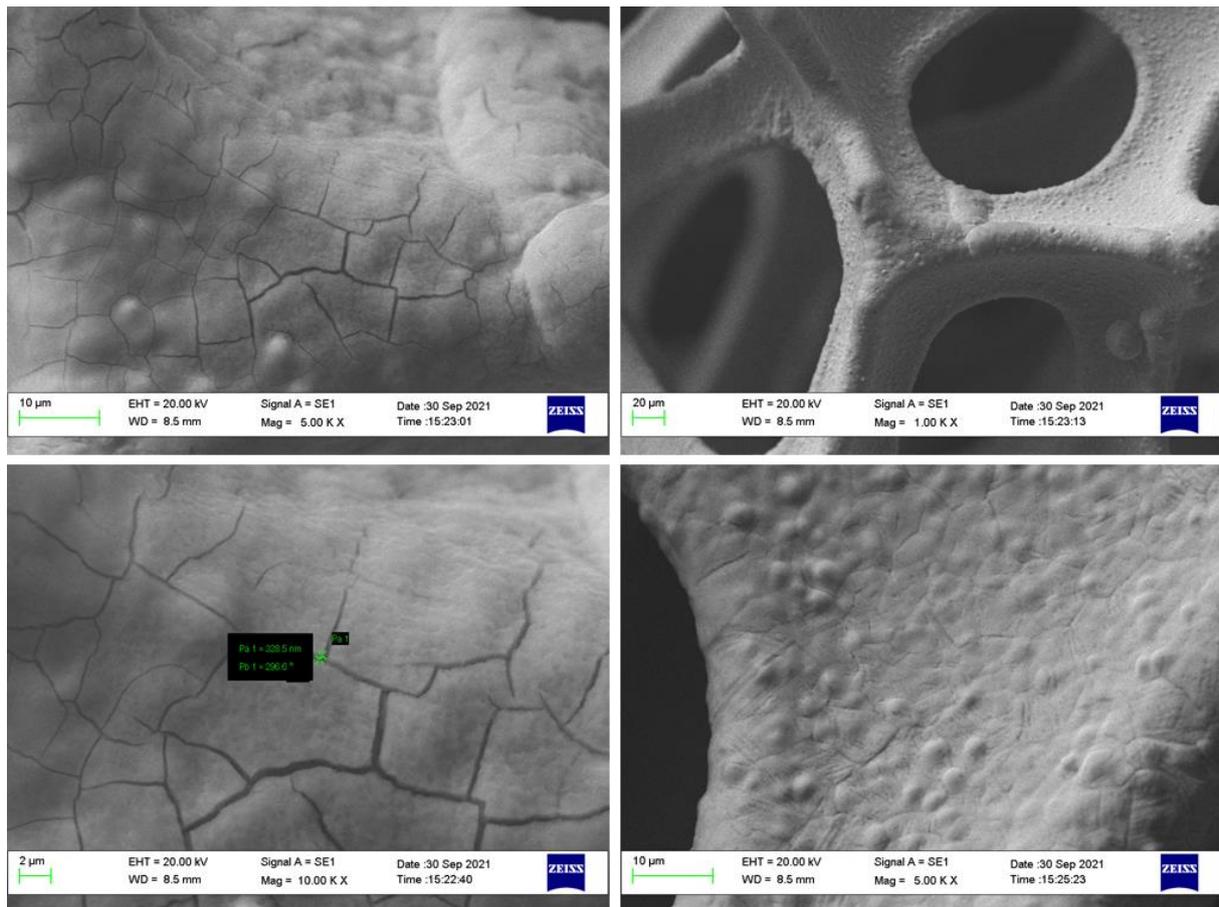


Figura 56- Immagini SEM della schiuma elettrodepositata di Fe/Ni a pH=2,5, -1,2V e 75s di reazione.

Caratterizzazione elettrochimica pre-reazione

Per quello che riguarda la sintesi di idrossidi di ferro, è stata analizzata una schiuma elettrodepositata attraverso l'utilizzo di una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ alla concentrazione di 0,06M avente pH=2,5. Nello specifico, è stato applicato un potenziale di -1,2V per un totale di 75s. La coppia redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ si trova a 0,40V per il picco anodico e 0,30 per il picco catodico.

L'effetto e la presenza del Ferro sul campione preso in esame, può essere visto attraverso lo spostamento del picco di ossidazione e riduzione del Nichel come riportato in letteratura.⁹⁷

La densità di corrente nella scarica dell'OER, raggiunge i $0,0325 \text{ A/cm}^2$. Effettuando un confronto con la CV1 di una schiuma Ni bare si può vedere anche in questo caso la presenza di un idrossido sulla superficie favorisce la reazione di evoluzione di ossigeno spostandola verso potenziali più bassi (Figura 57). La densità di corrente raggiunta è sicuramente più alta rispetto a quella ottenuta in per la schiuma Ni bare mentre, in confronto alla schiuma elettrodepositata con Nichel trattata in precedenza, l'elettrodepositata di Ferro ha una densità di corrente più bassa.

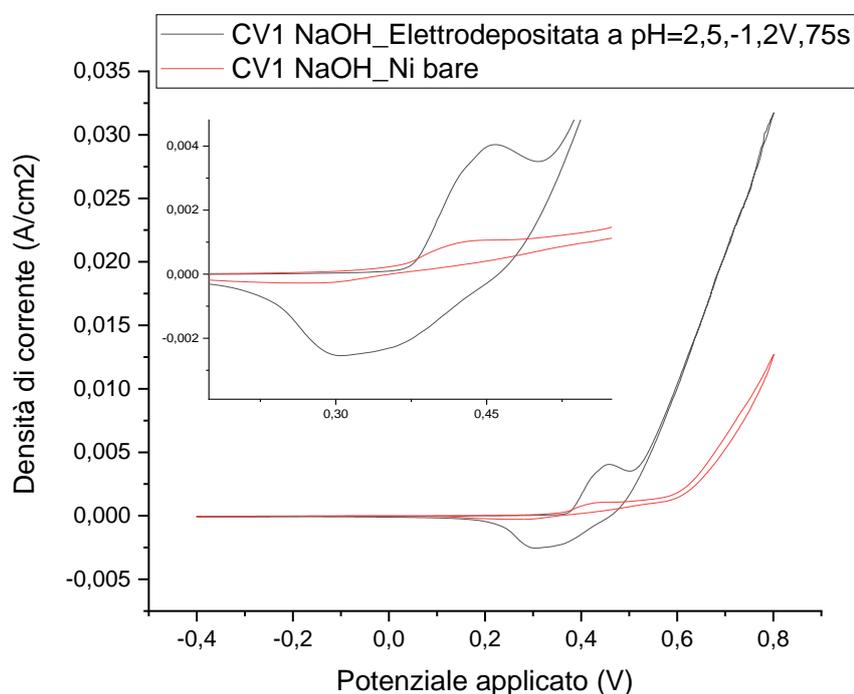


Figura 57- CV1 in NaOH per l'elettrodepositata di Fe/Ni a pH=2,5, -1,2v e 75s di reazione (in nero) e CV1 in NaOH di una schiuma Ni bare (in rosso).

La CV1 in glucosio riportata in Figura 58 mostra come l'onset rimanga a circa 0,2V per la GOR, mentre la densità di corrente massima raggiunta è di molto superiore rispetto alla CV1 in glucosio di una schiuma Ni nuda. Il valore di densità di corrente per la schiuma elettrodepositata con Ferro, $0,015 \text{ A/cm}^2$, è di molto superiore rispetto a quella ottenuta con l'elettrodepositato di Nichel precedentemente illustrato. Infatti, con gli idrossidi di Ni in superficie il ciclovoltammogramma ha il suo massimo a circa $0,011 \text{ A/cm}^2$.

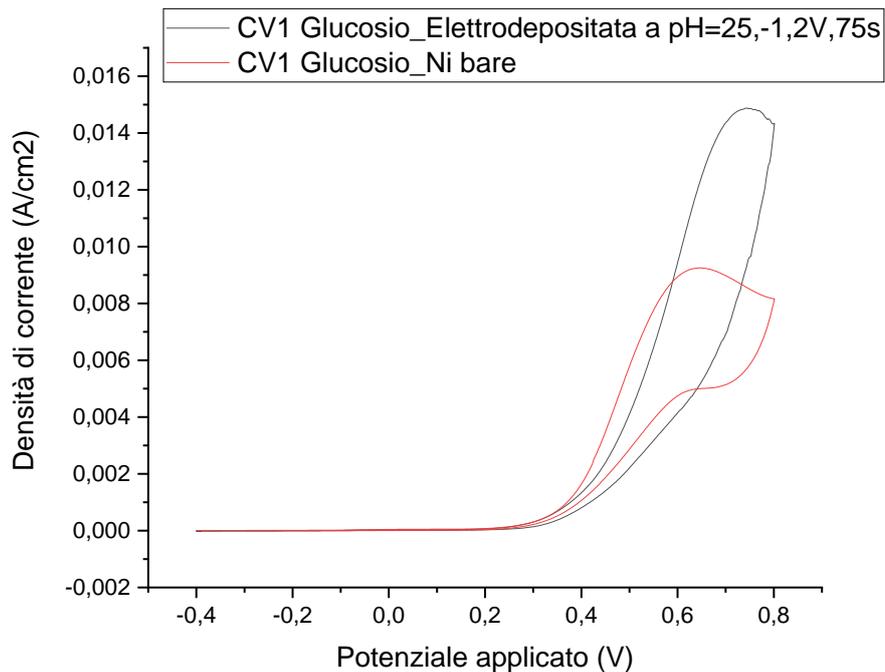


Figura 58- CV1 in glucosio per l'elettrodepositata di Fe/Ni a pH=2,5, -1,2v e 75s di reazione (in nero) e CV1 in glucosio di una schiuma Ni bare (in rosso).

Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del glucosio tramite cronoamperometria

La schiuma elettrodepositata con Ferro a pH=2,5 per 75 secondi ad un potenziale di -1,2V ha fornito i risultati in (Tabella 6):

	X _{glucosio} (%)	S _{Ac.Gluconico} (%)
Fe_dep. pH=2,5, -1,2V, 75s	36	9
Ni_bare	62	36

Tabella 6- Tabella riassuntiva dei risultati delle prove catalitiche.

La conversione del glucosio è ancora una volta maggiore per la schiuma nuda (62% contro il 36% dell'elettrodepositata); in aggiunta, la selettività della schiuma sintetizzata è bassa, infatti, non si supera il 9%.

Caratterizzazione chimico-fisica post-reazione

Dalle immagini SEM della schiuma utilizzata per la reazione di ossidazione del Glucosio (Figura 59), si può vedere come lo strato di depositato sia sensibilmente differente rispetto alle immagini pre-reazione (Figura 58). Lo strato di idrossido di ferro non è ben distribuito come

nelle immagini pre-reazione. Questo è quasi sicuramente dovuto al fatto che lo strato di elettrodepositato si è staccato durante l'arco della reazione.

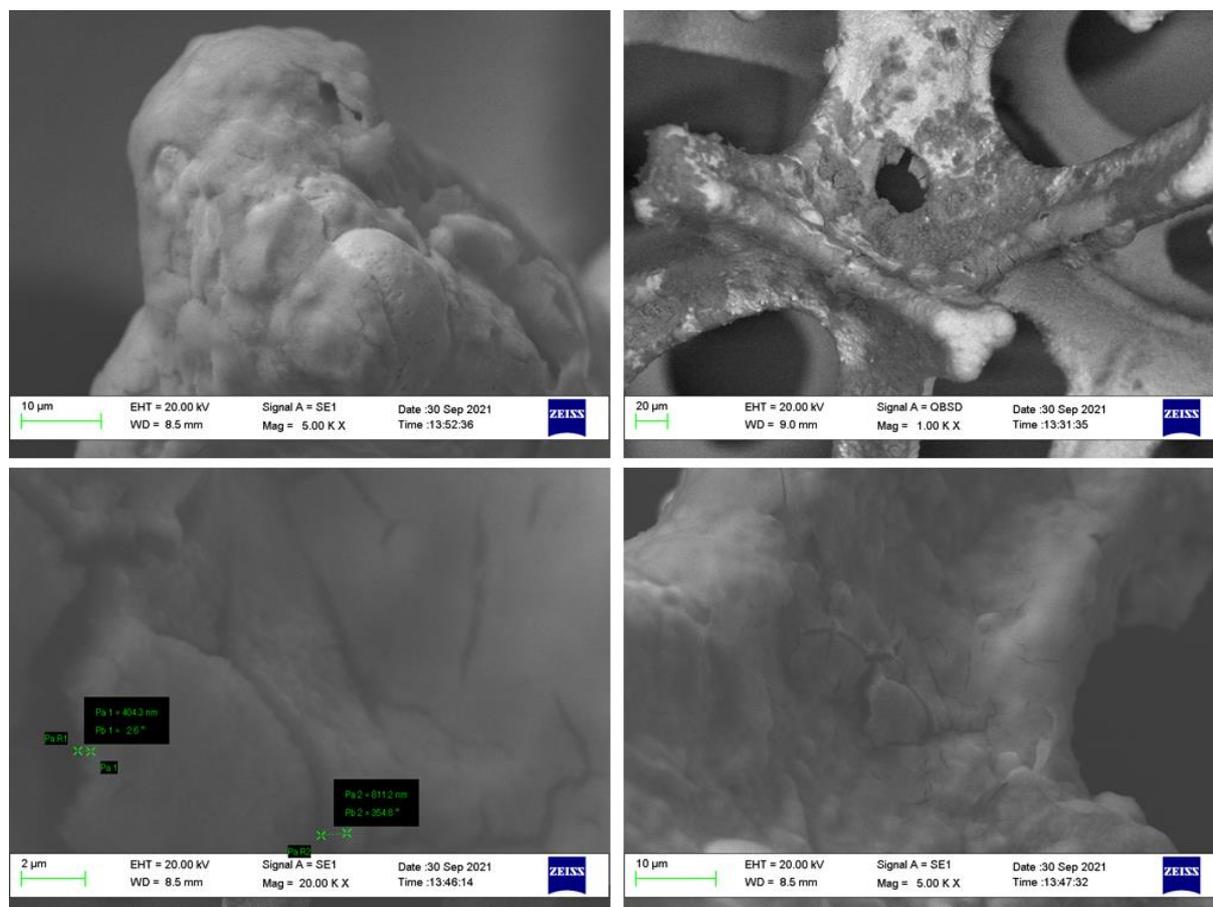


Figura 59- Immagini SEM della schiuma post-reazione dell'elettrodepositata di Fe/Ni a pH=2,5, -1,2v e 75s di reazione.

Caratterizzazione elettrochimica post-reazione

In Figura 60 sono riportate in NaOH: CV2 della schiuma elettrodepositata, la CV1 della stessa schiuma e la CV2 di una schiuma Ni bare, così da apprezzare al meglio eventuali cambiamenti.

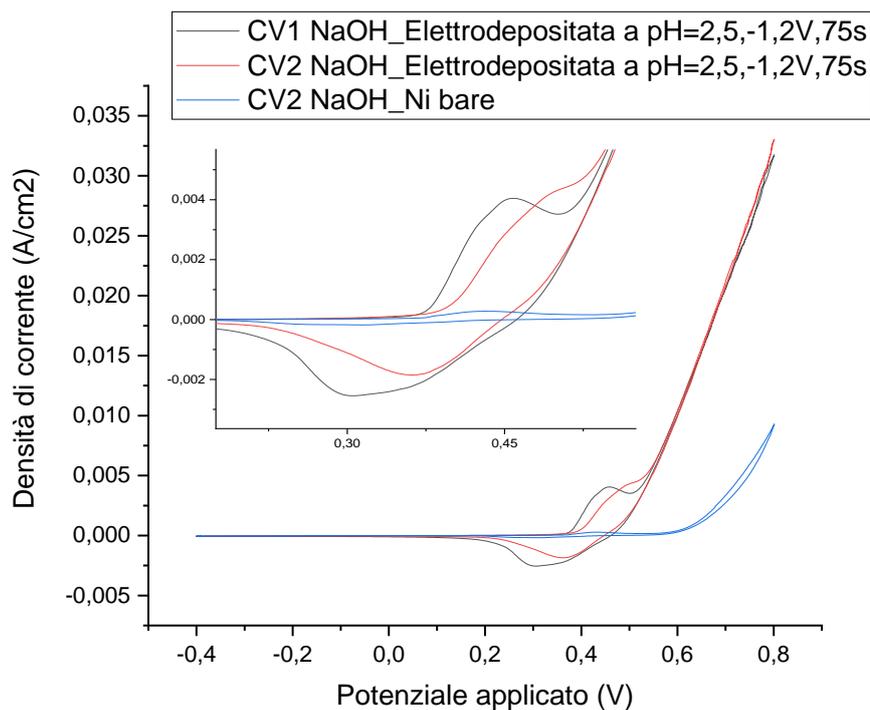


Figura 60- CV1 (in nero) e CV2 (in rosso) del catalizzatore elettrodepositato e (in blu) la CV2 di una schiuma Ni bare delle prove in NaOH.

Rispetto alla CV1, l'onset della OER e la densità di corrente raggiunta sono rimasti pressoché invariati. I picchi del Ni^{2+} e Ni^{3+} risultano essere meno intensi e spostati a potenziali maggiori.

Per quello che riguarda, invece, la CV2 in glucosio, in Figura 61 sono riportati i ciclovoltammogrammi. La CV2 evidenzia una minore attività per la reazione di ossidazione del glucosio per via di una densità di corrente inferiore rispetto alle prove pre-reazione. Anche l'onset della scarica della GOR in rosso è spostata verso potenziali maggiori, quindi sfavorisce la reazione.

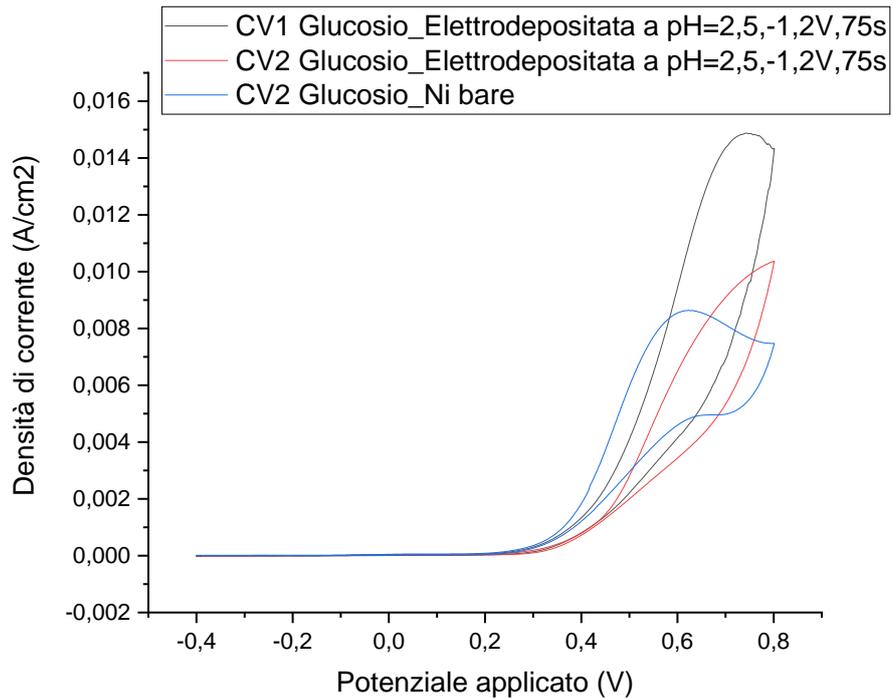


Figura 61- CV1 (in nero) e CV2 (in rosso) del catalizzatore elettrodepositato e (in blu) la CV2 di una schiuma Ni bare delle prove in Glucosio.

In generale, questo catalizzatore avente sulla superficie degli idrossidi di Ferro, ha delle caratteristiche elettrochimiche post-reazione molto simili a quelle pre-reazione per le prove in NaOH, mentre c'è un grande divario tra le due prove in glucosio.

3.3.3 Idrossidi di Nichel-Ferro/Ni

Caratterizzazione chimico-fisica pre-reaazione

L'analisi SEM del campione elettrodepositato a pH=1,6, -1,2V e 75s di reazione, riportata in Figura 62, mostra uno strato fortemente disomogeneo. Nello specifico, si crea un multistrato che attraverso l'analisi EDS si è dimostrato essere composto da un primo spessore che per la quasi totalità è risultato essere Nichel, mentre lo strato superficiale più spesso visibile nelle immagini SEM, è composto da una miscela di Nichel Ferro. Questo dimostra che durante la sintesi non si è riusciti ad ottenere un idrossido misto NiFe su tutta la superficie della schiuma di Nichel.

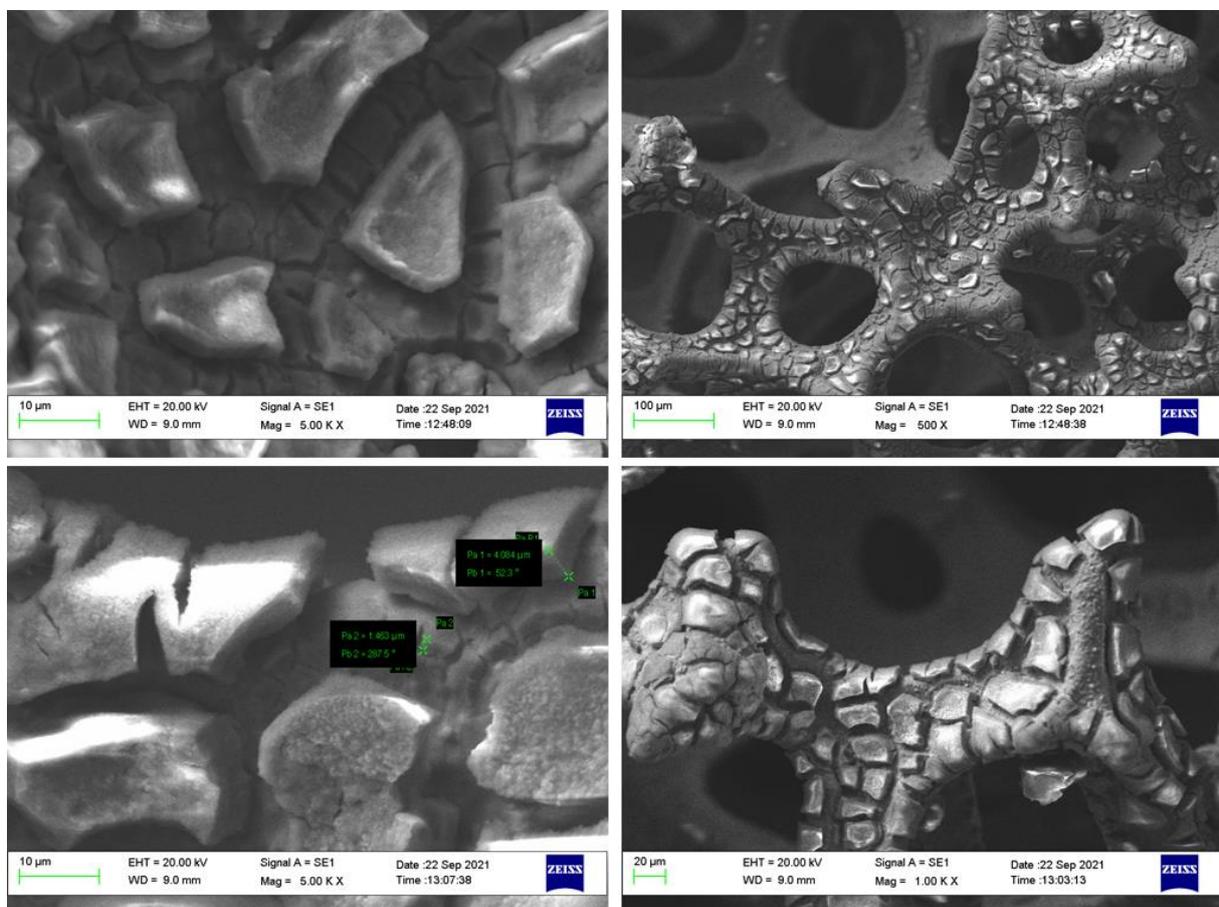


Figura 62- Immagini SEM della schiuma elettrodepositata NiFe/Ni a pH=1,6, -1,2V e 75s di reazione.

È stata provata anche una seconda schiuma elettrodepositata con NiFe. Si è pensato di verificare l'effetto del potenziale sulla sintesi, quindi, si è scelto di lavorare con pH=1,6, potenziale di -1,3V e 75s di reazione. Le immagini SEM di questa schiuma sono riportate in Figura 63.

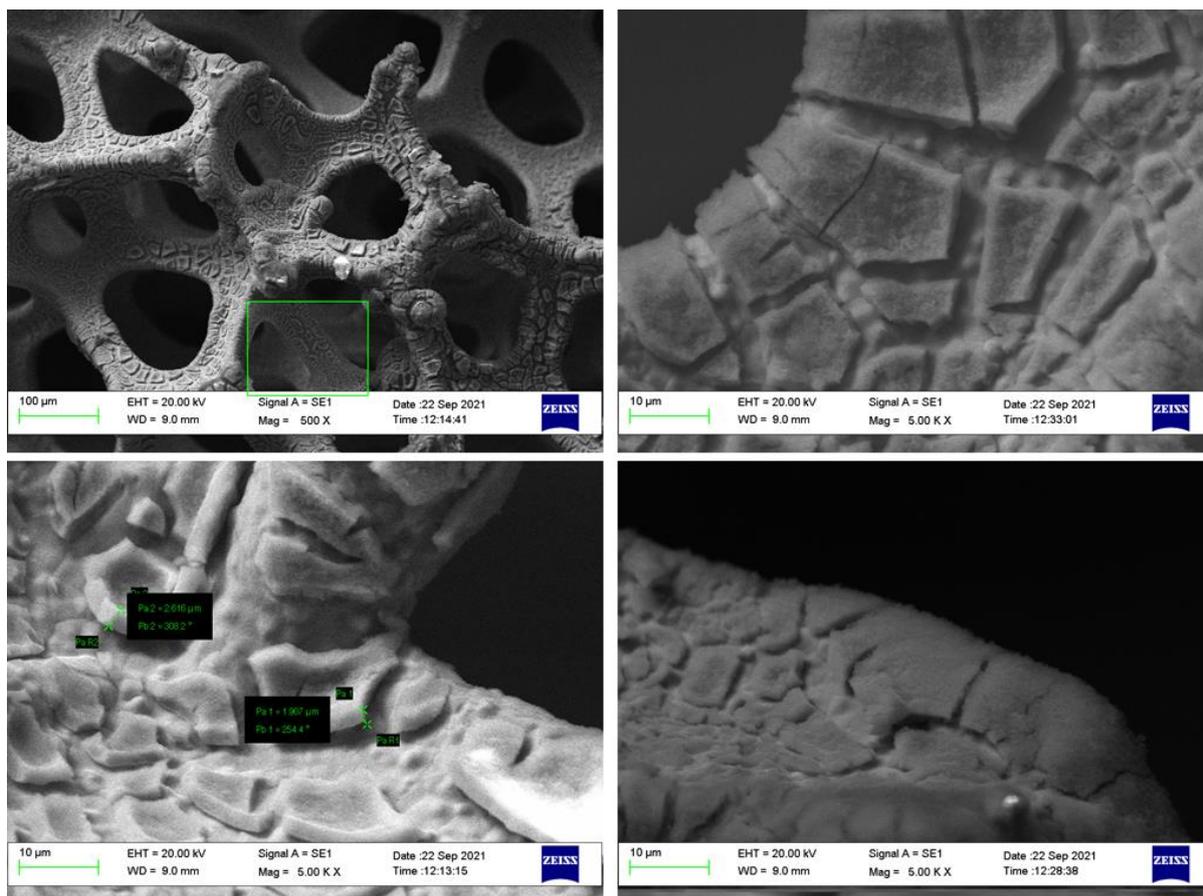


Figura 63- Immagini SEM della schiuma elettrodepositata NiFe/Ni a pH=1,6, -1,3V e 75s di reazione.

Dalle immagini SEM, si può vedere che la schiuma elettrodepositata a -1,3V ha uno strato più sottile rispetto a quella sintetizzata a -1,2V. Non si ha la formazione di un multistrato e i cluster che si sono formati per la rottura dello strato di depositato che comunque sono presenti hanno uno spessore omogeneo e costante su tutta la superficie. Le analisi EDS evidenziano come ci sia una prevalenza di idrossido di nichel sulla superficie della schiuma rispetto all'idrossido di ferro. Rispetto all'elettrodepositato a -1,2V, però, l'analisi EDS mostra una migliore omogeneità sulla superficie del campione.

Caratterizzazione elettrochimica pre-reazione

I due elettrocatalizzatori sintetizzati a -1,2V e -1,3V con idrossidi di Nichel-Ferro in superficie sono stati provati elettrochimicamente; la CV1 è riportata in Figura 64. Entrambi i catalizzatori hanno un comportamento molto simile e raggiungono la stessa densità di corrente. I picchi anodici sono coperti dalla scarica dell'OER formando così una linea più larga, mentre i picchi catodici sono molto intensi e rispettivamente a circa 0,38V e 0,23V per la schiuma sintetizzata a -1,2V e per quella a -1,3V.

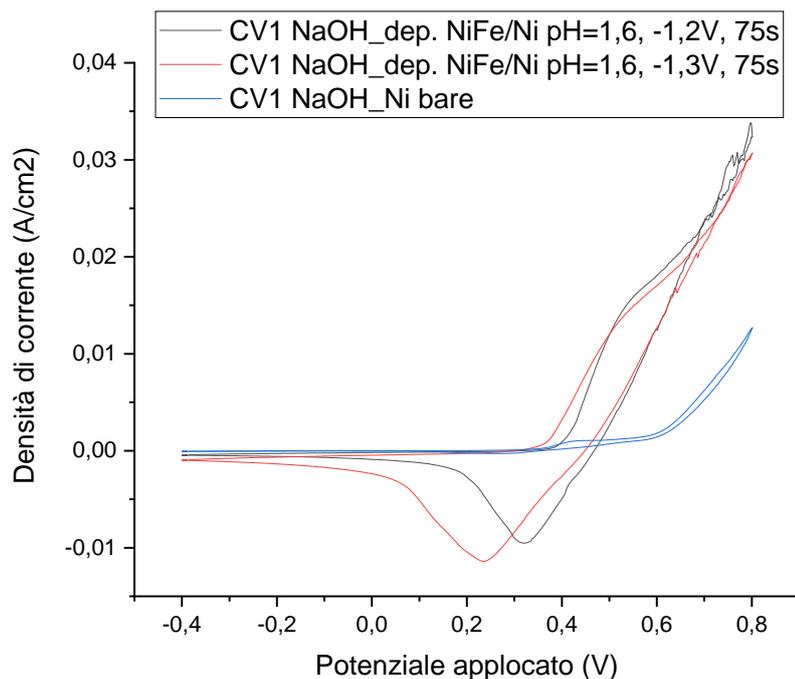


Figura 64- CV1 della schiuma depositata di NiFe a -1,2V (in nero) e CV2 della schiuma depositata di NiFe a -1,3V (in rosso) in NaOH.

Le CV in glucosio differiscono sia dal punto di vista della densità di corrente massima raggiunta ma anche per l'onset a cui si ha il picco della GOR. Infatti, la sintesi effettuata a -1,3V ha un onset a circa 0,2V e una densità di corrente superiore a 0,013 A/cm². Il picco della GOR per l'elettrodepositata a -1,2V è spostato a potenziali maggiori (0,3V) e raggiunge una densità di corrente di 0,011 A/cm².

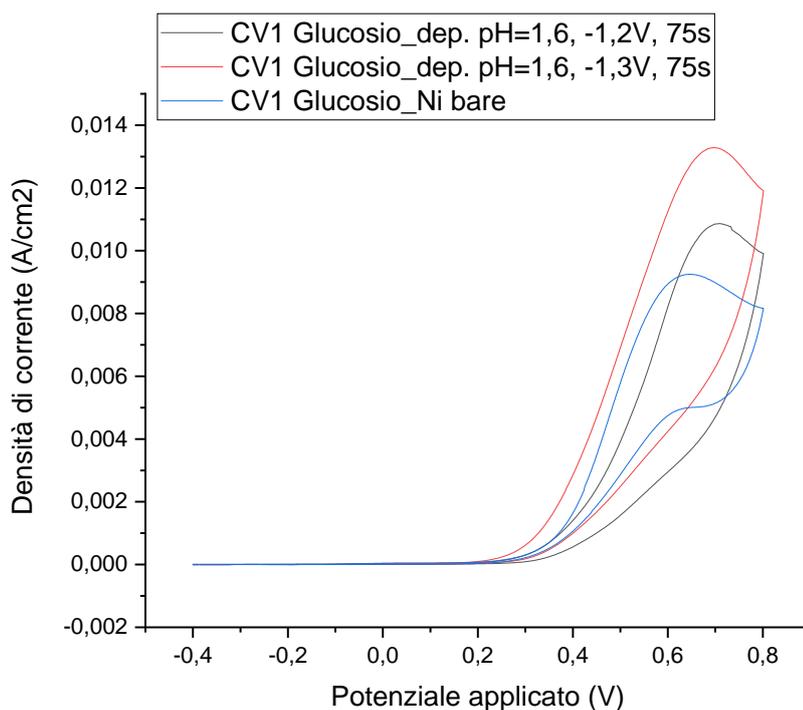


Figura 65- CV1 della schiuma depositata di NiFe a -1,2V (in nero) e CV1 della schiuma depositata di NiFe a -1,3V (in rosso) in glucosio ed in blu una CV1 di una Ni bare.

Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del glucosio tramite cronoamperometria

I dati HPLC hanno fornito i risultati in Tabella 7 per quello che riguarda l'analisi del prodotto di reazione. I due catalizzatori hanno raggiunto la stessa conversione e la stessa selettività in acido gluconico (41% e 7%). Ad una conversione maggiore corrisponde una scarsa selettività per via dell'eccessiva attività catalitica.

	X _{glucosio} (%)	S _{Ac.Gluconico} (%)
NiFe_dep. pH=1,6, -1,2V, 75s	41	7
NiFe_dep. pH=1,6, -1,3V, 75s	41	7
Ni_bare	62	36

Tabella 7- Tabella riassuntiva dei risultati delle prove catalitiche.

Caratterizzazione chimico-fisica post-reazione

In Figura 66 sono riportate le analisi SEM della schiuma elettrodepositata NiFe a pH=1,6 con un potenziale di -1,2V per 75s. Rispetto all'analisi della schiuma pre-reazione (Figura 62) si nota una diminuzione dello spessore di elettrodepositato sulla superficie, in cui però persiste un film multi-strato sulla quasi totalità della schiuma. La schiuma è andata quindi incontro a disattivazione se pur meno rispetto ad altri elettrodepositati per via della grande quantità di idrossidi presenti prima della reazione.

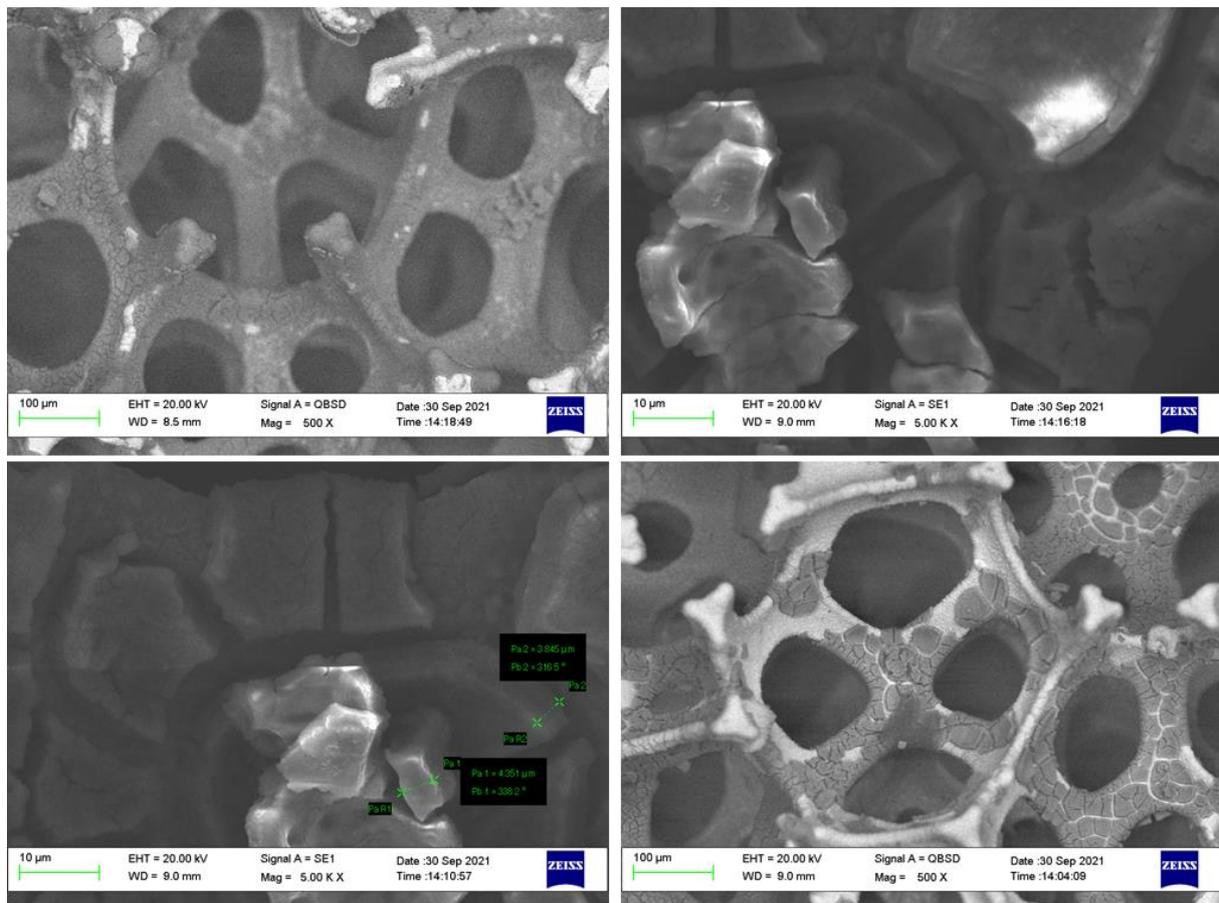


Figura 66- Immagini SEM della schiuma post-reazione dell'elettrodepositata NiFe/Ni a pH=1,6, -1,2V e 75s di reazione.

Gli idrossidi di Nichel Ferro sintetizzati con un potenziale di $-1,3V$, nelle immagini Sem post-reazione in Figura 67, mostrano uno strato molto simile a quello pre-reazione (Figura 63). Lo strato è rimasto quasi completamente intatto dopo la reazione con la formazione di qualche crepa superficiale in più.

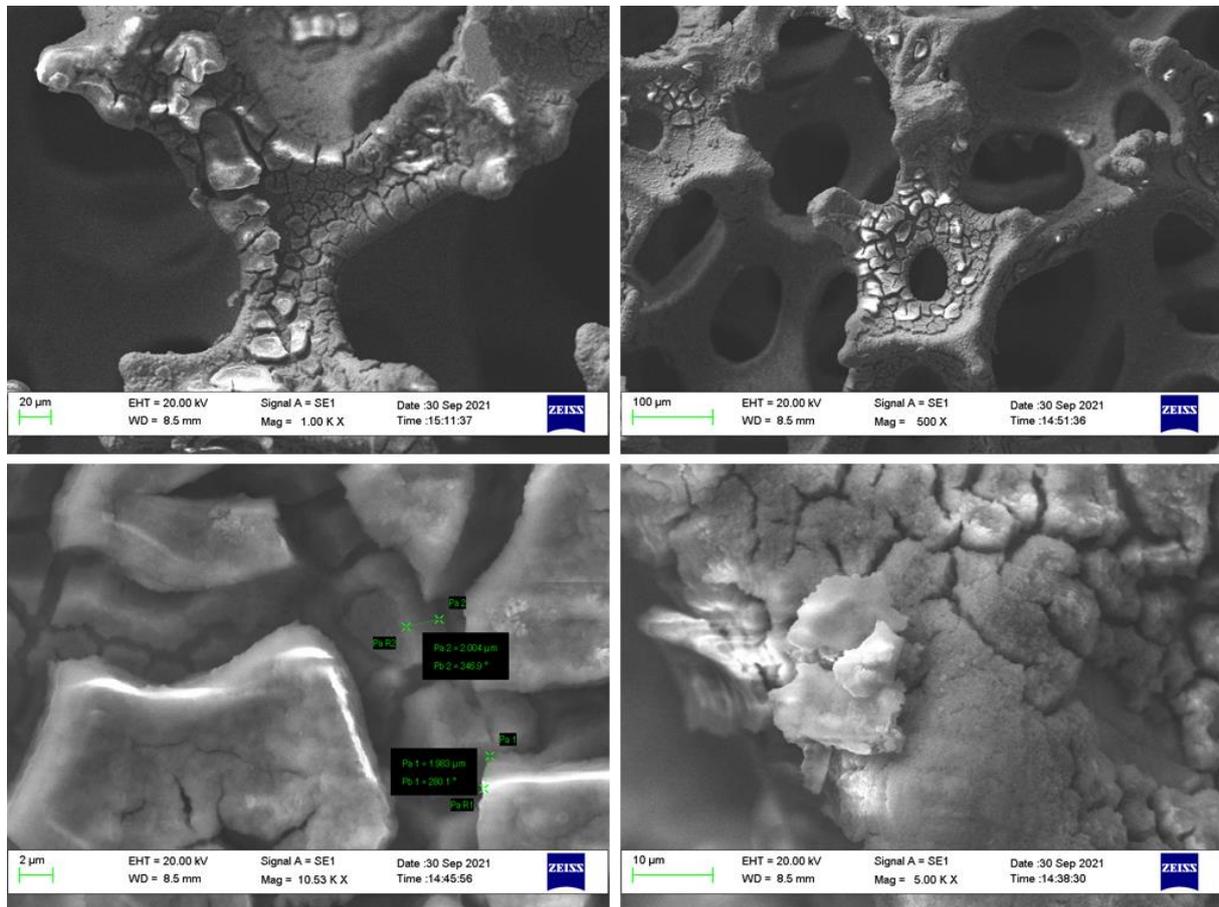


Figura 67- Immagini SEM della schiuma post-reazione dell'elettrodepositata NiFe/Ni a pH=1,6, $-1,3V$ e 75s di reazione.

Caratterizzazione elettrochimica post-reazione

Le CV2 in NaOH e in Glucosio dei due elettrocatalizzatori sono riportate nella Figura 68 e Figura 69:

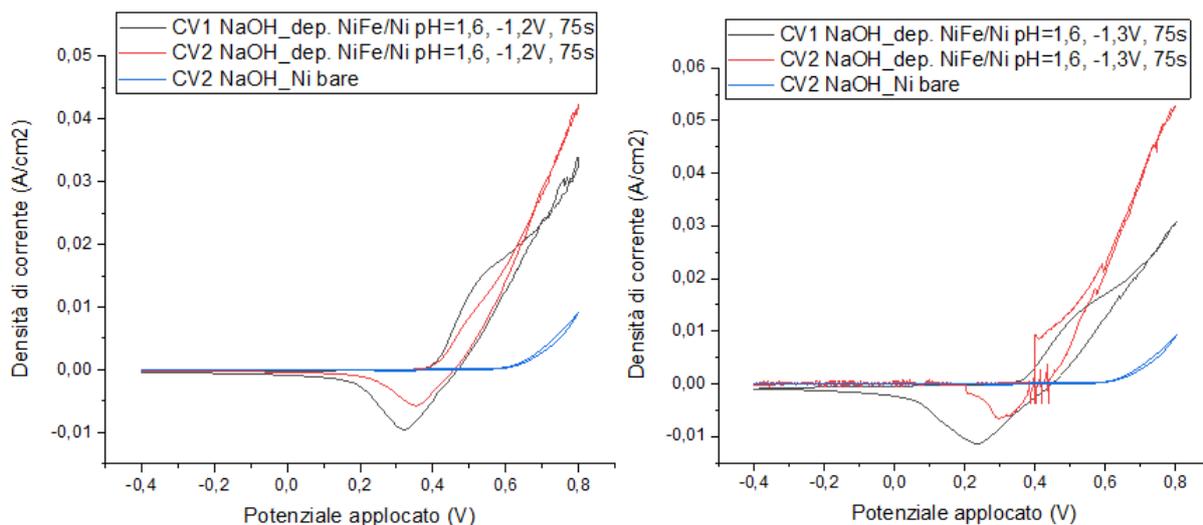


Figura 68- CV1 (in nero) e CV2 (in rosso) per le due elettrodepositate in NaOH e in blu CV2 Ni bare.

Le densità di corrente nelle CV2 sono più elevate per entrambe le condizioni di sintesi. I picchi di ossidazione e riduzione del Ni sono pressoché identici se non per la sintesi svolta a -1,3V in cui si osserva una densità di corrente più bassa.

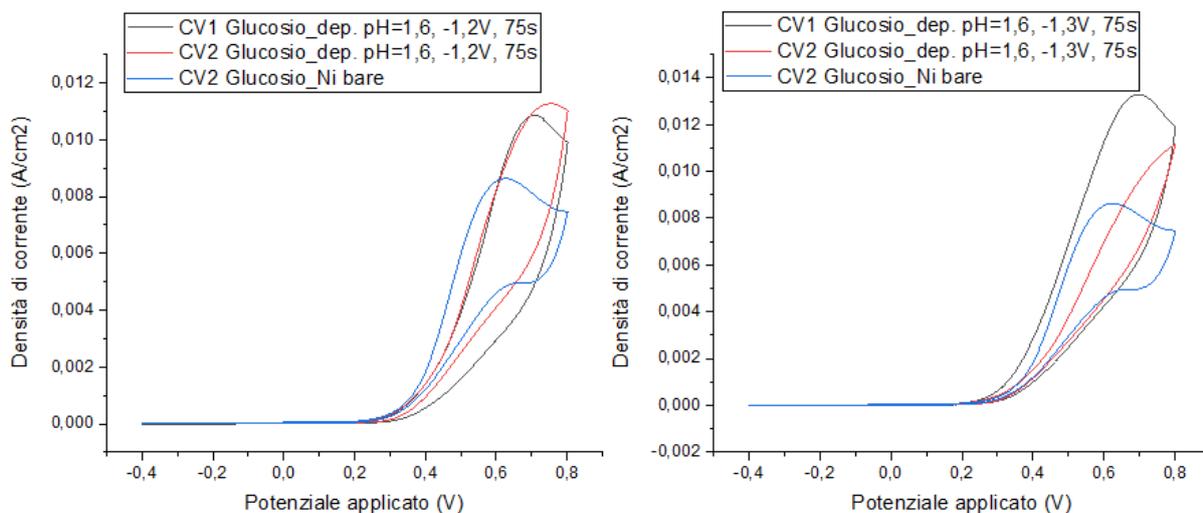


Figura 69- CV1 (in nero) e CV2 (in rosso) per le due elettrodepositate in Glucosio e in blu CV2 Ni bare.

Le differenze più marcate tra la CV1 e la CV2 sono attribuibili alla deposizione svolta a -1,3V. La scarica per la GOR è meno intensa e tende ad avere un onset spostato a potenziali più alti rispetto alla CV1. Per quello che riguarda la sintesi svoltasi a -1,2V la densità di corrente è leggermente più elevata rispetto a quella della CV1.

3.4 Elettrocatalizzatori impregnati in diverse condizioni con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Le schiume di Nichel sono state impregnate con una soluzione acquosa di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dopo essere state calcinate a 550°C per 1 ora. In questo capitolo si confrontano diverse condizioni di impregnazione, infatti, si studierà l'effetto della concentrazione della soluzione impregnante, il numero di impregnazioni effettuate sulla stessa schiuma e, infine, l'effetto della calcinazione post impregnazione. Nella sono riportate le impregnazioni svolte.

Conc. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (M)	Tempo impregnazione (min)	N° Impregnazioni	Calc. Post-impregnazione
0,30	60	1	SI
	60	3	SI
0,10	60	1	SI
	60	3	SI
0,05	60	1	SI
	60	3	SI
	60	3	NO

Tabella 8- Tabella riassuntiva delle impregnazioni svolte.

3.4.1 Confronto impregnate con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M

Caratterizzazione chimico-fisica pre-reakzione

L'analisi SEM della schiuma impregnata per tre volte con una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M, prima della seconda calcinazione, sono riportate nella Figura 70. Si può notare come sia presente uno strato sottile di depositato sulla superficie della schiuma ma che non è uniformemente distribuito. In generale, si vede come l'impregnazione sia stata più efficace nei punti più accessibili della schiuma (Figura 70 in basso a destra) essendo presente una maggiore quantità di deposito. L'analisi EDS conferma la presenza di Ferro sotto forma di idrossido sulla superficie della schiuma con una percentuale compresa tra l'1 e il 24% a seconda del punto di analisi.

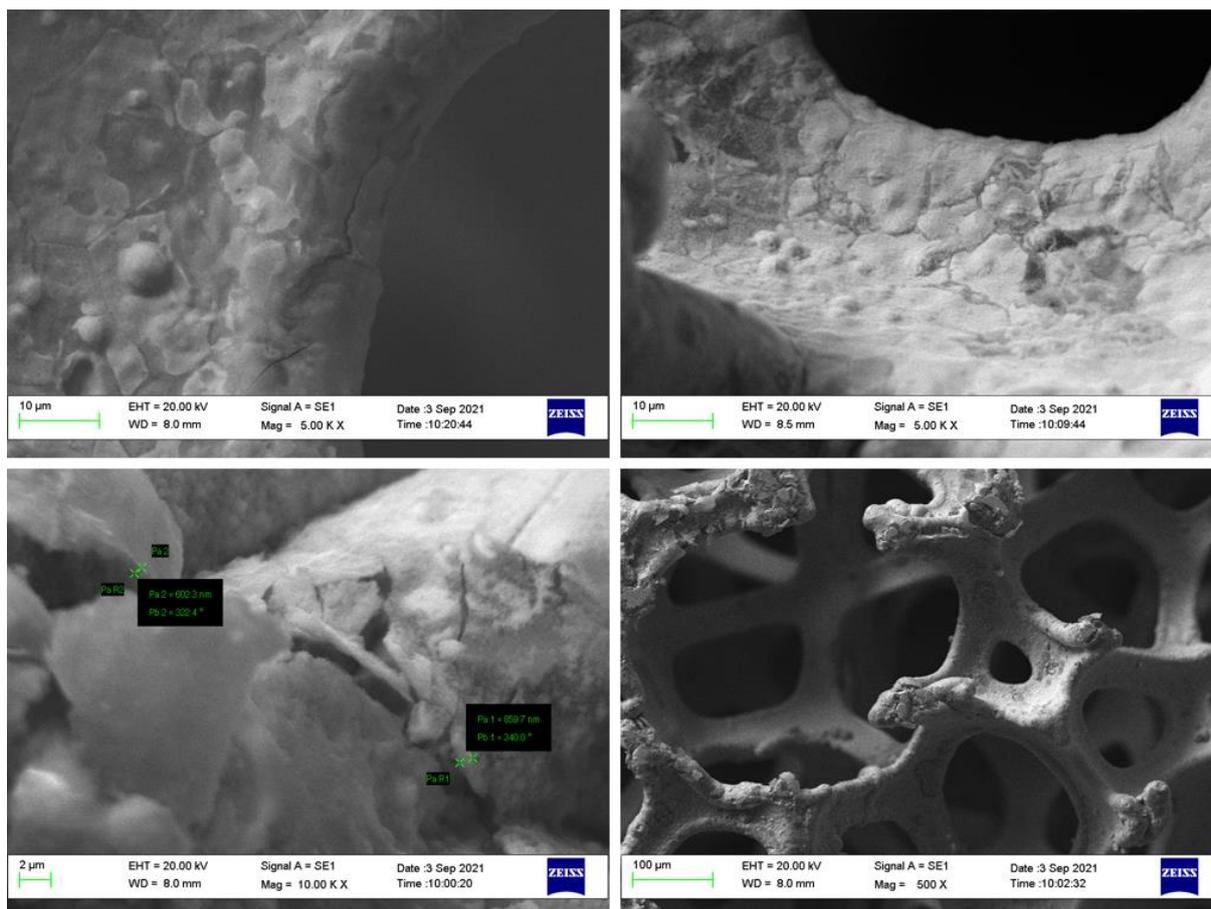


Figura 70- Immagini SEM della schiuma impregnata 3 volte con una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M prima della calcinazione.

Caratterizzazione elettrochimica pre-reazione

Le schiume impregnate con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M, dopo calcinazione, sono state caratterizzate elettrochimicamente; le CVI in NaOH e in Glucosio sono riportate in Figura 71. Si può notare come in NaOH entrambi i campioni (impregnati 1 o 3 volte) mostrino un onset a 0,51V mentre la schiuma calcinata a 500°C per un'ora ha l'onset a 0,55V. La densità di corrente più alta è attribuibile alla schiuma impregnata una sola volta (in nero), in quanto raggiunge i 0,0157 A/cm^2 . La schiuma impregnata per tre volte, invece, mostra una densità di corrente paragonabile alla schiuma calcinata.

Per le prove in Glucosio, riportate in Figura 71, si può dire che la schiuma più attiva nei confronti della GOR è la Ni calcinata. I campioni impregnati, infatti, mostrano un onset più spostato a destra verso cioè dei valori di potenziale più sfavoriti.

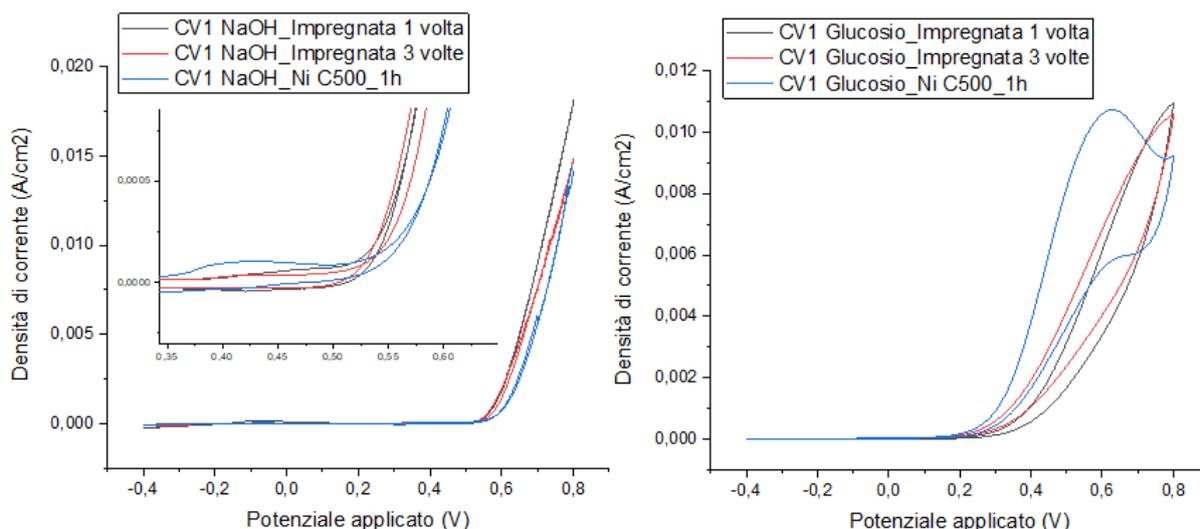


Figura 71- CV1 in NaOH e Glucosio per la schiuma impregnata 1 volta (nero), 3 volte (rosso) con una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M e una schiuma calcinata a 500°C per 1h (in blu).

Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del glucosio tramite cronoamperometria

La miscela di reazione è stata analizzata al raggiungimento dei 241C di carica accumulata a con un potenziale di 0,8V, attraverso un'analisi HPLC. I risultati sono riportati in Tabella 9 in termini di conversione di Glucosio e selettività in Acido Gluconico.

	X _{glucosio} (%)	S _{Ac.Gluconico} (%)
Impregnata 0,1M 1 volta	54	17
Impregnata 0,1M 3 volte	47	8
Ni_C500_1h	58	39

Tabella 9- Tabella riassuntiva dei risultati delle prove catalitiche.

Si nota come, quasi a parità di Glucosio convertito, la Ni calcinata ottenga il 39% di selettività in Acido Gluconico contro il 17% della schiuma impregnata una volta. Anche con l'impregnata per tre volte si ottiene una buona conversione (47%) che però porta all'ottenimento di solo l'8% di prodotto. In generale, quindi, queste schiume impregnate con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M sono attive per l'ossidazione del Glucosio, ma non selettive per i nostri scopi.

Caratterizzazione chimico-fisica post-reazione

L'analisi SEM (Figura 72) mostrano una schiuma dall'aspetto completamente diverso rispetto all'analisi chimico-fisica pre-reazione. Si può notare come la schiuma sia stata corrosa, andando

a perdere la caratteristica superficie liscia del Nichel. In alcuni punti i bracci che formano la cella del Nichel si sono addirittura spezzati o comunque bucati disattivando in maniera irreversibile il catalizzatore.

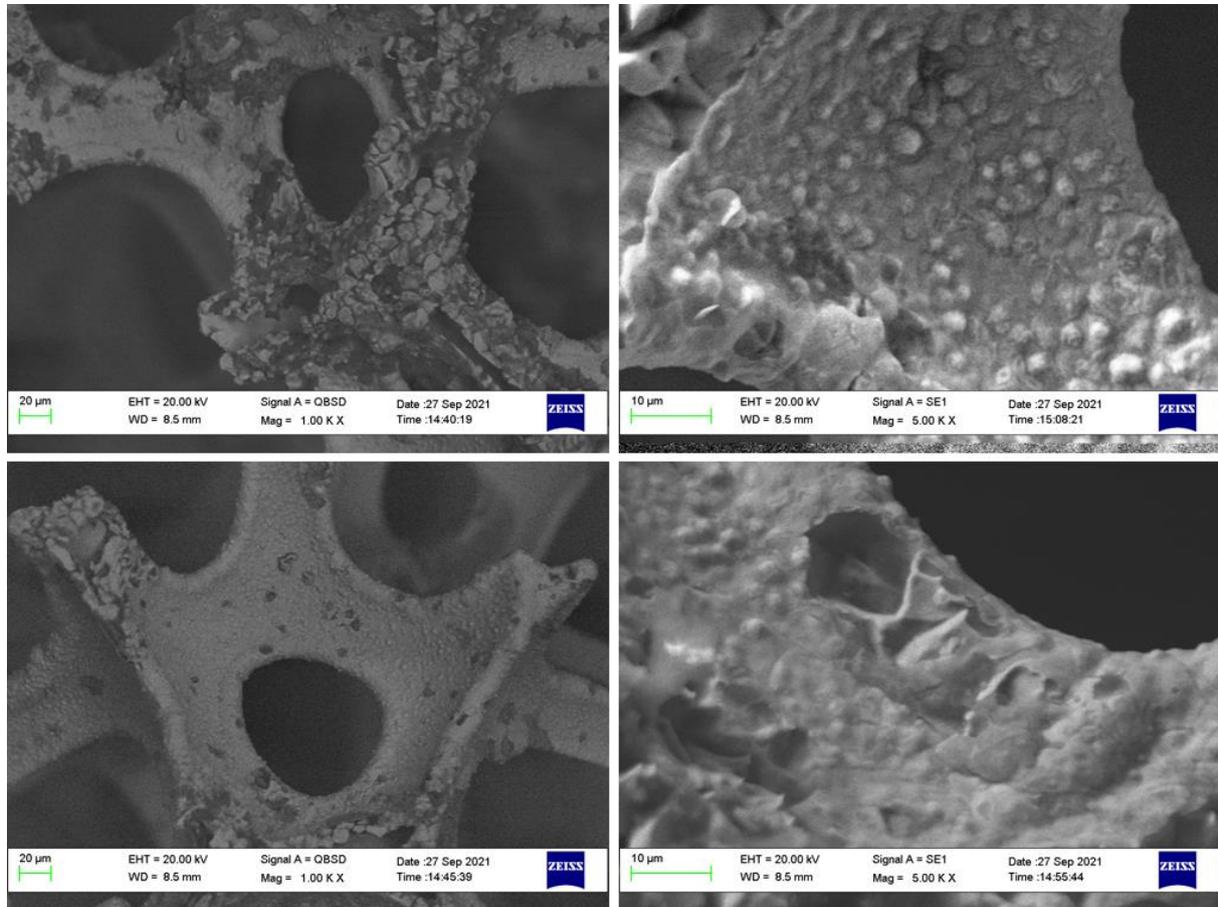
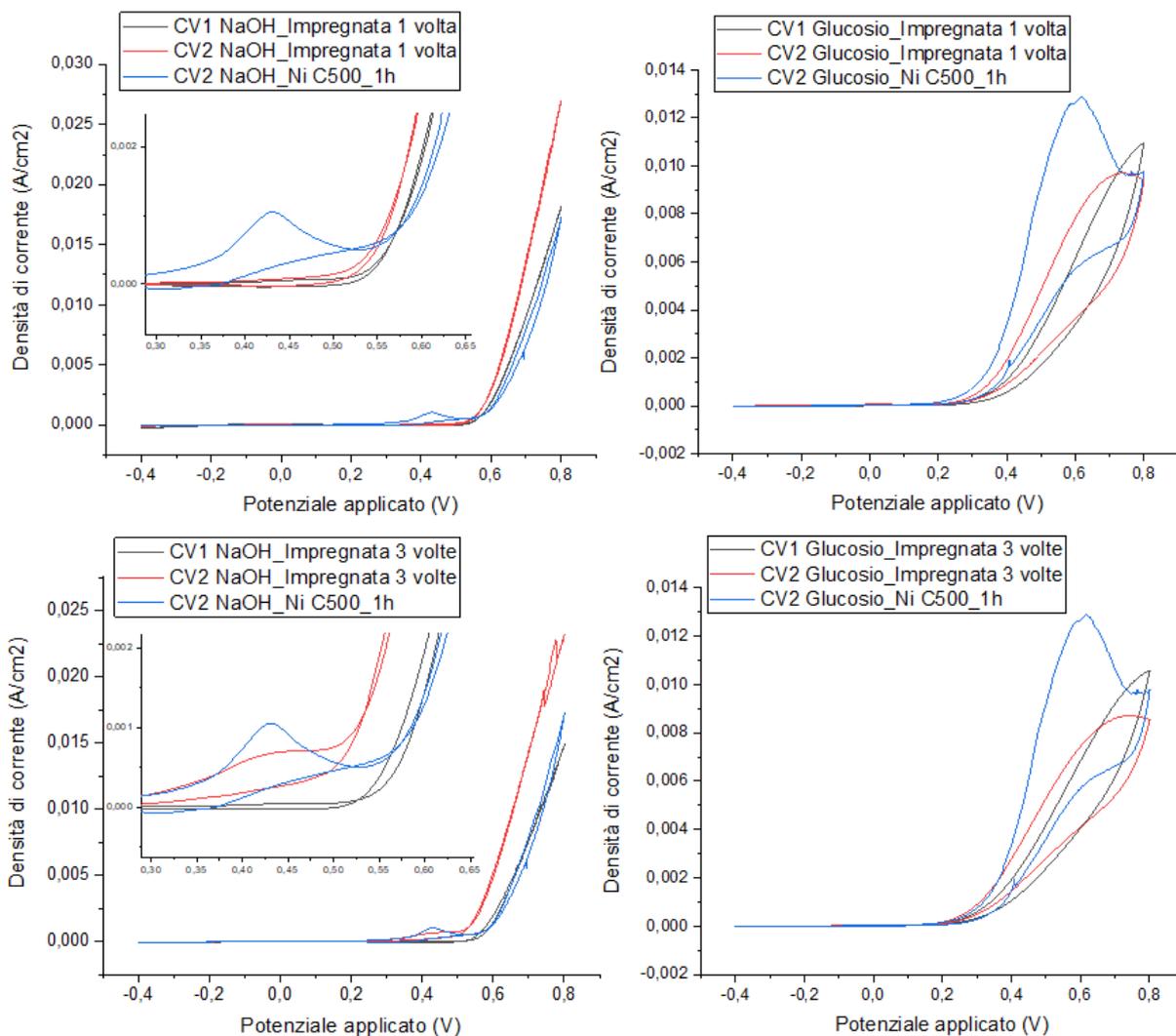


Figura 72- Immagini SEM della schiuma impregnata 3 volte con una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M post-reazione.

Caratterizzazione elettrochimica post-reazione

Le CV2 in NaOH riportate in Figura 73, mostrano come entrambe le schiume impregnate abbiano una maggiore attività nei confronti dell'Oxygen Evolution Reaction in quanto l'onset della scarica riferita a questa reazione si sposta di 0,05V per entrambe le schiume. In aggiunta, le schiume in esame, mostrano una densità di corrente più elevata rispetto alla CV1. Per le CV2 in Glucosio, invece, vi è disattivazione per entrambe le schiume.



3.4.2 Confronto impregnate con $Fe(NO_3)_3$ 0,3M

Caratterizzazione elettrochimica pre-reazione

Le due schiume prese in esame sono state trattate in modo diverso; una è stata impregnata una sola volta mentre l'altra ha subito un totale di tre impregnazioni prima di essere calcinata a 500°C per 1h. Le analisi elettrochimiche pre-reazione in NaOH e glucosio (Figura 73) hanno fornito dei risultati pressoché identici per le due schiume. Infatti, per quello che riguarda le CV1 in NaOH, in entrambe le schiume non sono presenti i picchi di ossidazione e riduzione del Ni^{2+}/Ni^{3+} , l'onset del picco attribuibile all'OER è a 0,50V, a potenziali più bassi rispetto alla schiuma calcinata. Le densità di corrente raggiunte sono di circa 0,0155 A/cm² per entrambe le schiume impregnate.

Una leggera differenza tra le due impregnate può essere, invece, individuata nelle CV1 in glucosio. Nello specifico la densità di corrente raggiunta e la forma delle due ciclovoltammetrie sono diverse.

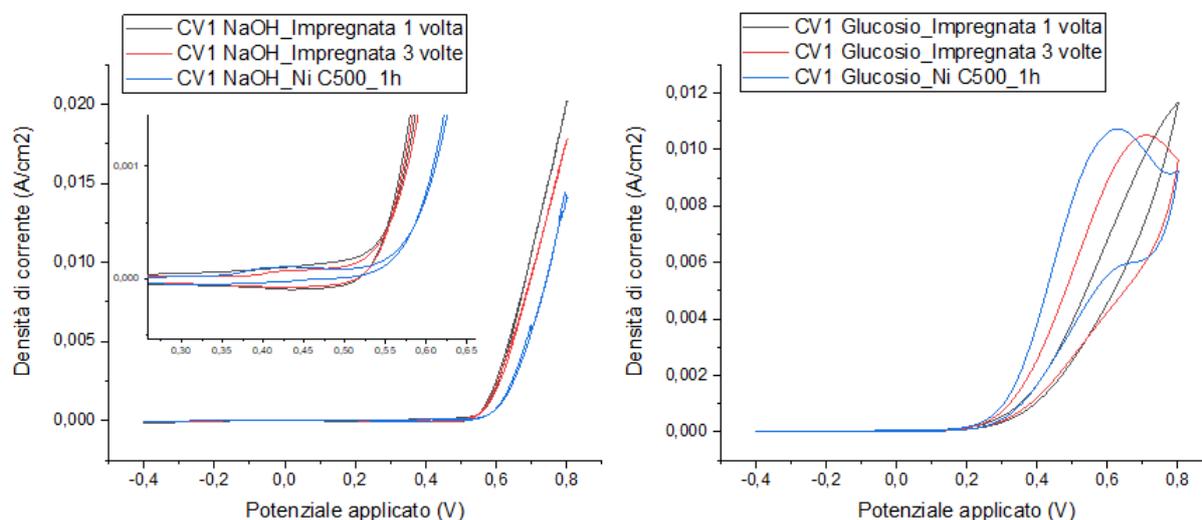


Figura 73- CV1 in NaOH e Glucosio per la schiuma impregnata 1 volta (nero), 3 volte (rosso) con una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,3M e una schiuma calcinata a 500°C per 1h (in blu).

Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del glucosio tramite cronoamperometria

Dalle analisi HPLC si è visto che la schiuma impregnata una volta ha raggiunto una conversione del 45% con una selettività del 4% in Acido Gluconico. La schiuma impregnata 3 volte, invece, ha raggiunto una conversione di glucosio di molto superiore: 60%. Anche in questo caso la selettività risulta essere molto bassa (4%) (Tabella 10).

	$X_{\text{glucosio}} (\%)$	$S_{\text{Ac.Gluconico}} (\%)$
Impregnata 0,3M 1 volta	45	4
Impregnata 0,3M 3 volte	60	4
Ni_C500_1h	58	39

Tabella 10- Tabella riassuntiva dei risultati delle prove catalitiche.

Caratterizzazione elettrochimica post-reazione

Le CV2 in NaOH per la schiuma impregnata una volta è del tutto identica alla CV1 della stessa schiuma se non per un lieve spostamento dell'onset della OER verso potenziali più bassi. Per la schiuma impregnata tre volte si ha lo stesso comportamento riscontrato nell'impregnata una volta. Anche in questo caso si può notare un lieve spostamento dell'onset della scarica della Oxygen Evolution Reaction verso sinistra (Figura 1Figura 74).

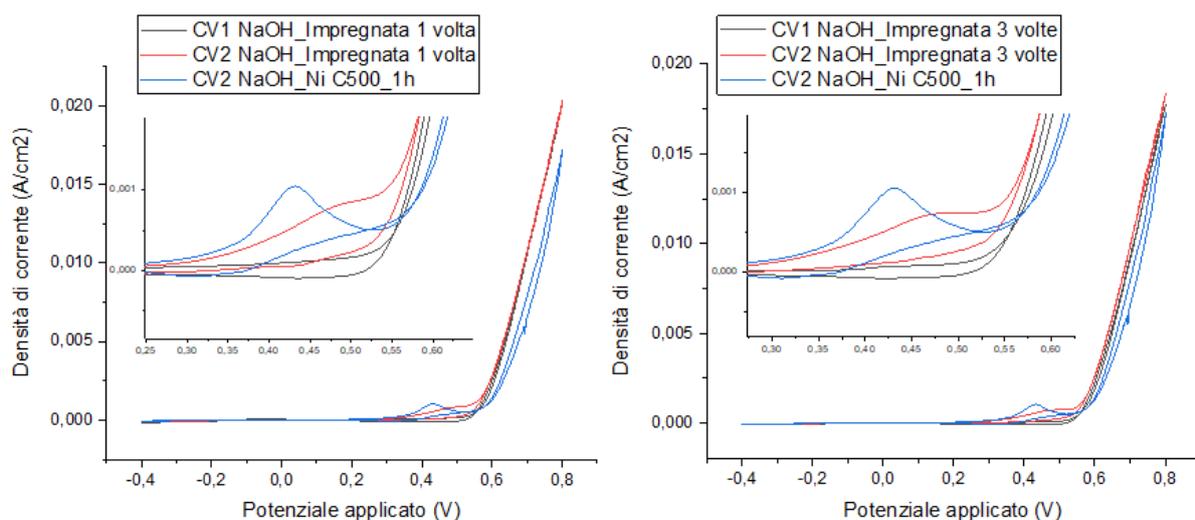


Figura 74- CV1 (in nero), CV2 (in rosso) delle schiume impregnate con una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,3M e CV2 di una schiuma calcinata a 500°C per 1h in NaOH (in blu).

I confronti per le prove in glucosio sono riportati in Figura 75. Entrambe le schiume impregnate si sono disattivate di più rispetto ad alla schiuma calcinata. Infatti, mentre le schiume impregnate sembrano disattivarsi per via dell'onset dell'OER spostato a destra e della densità di corrente più bassa, la schiuma calcinata mantiene gli stessi valori pre-reazione.

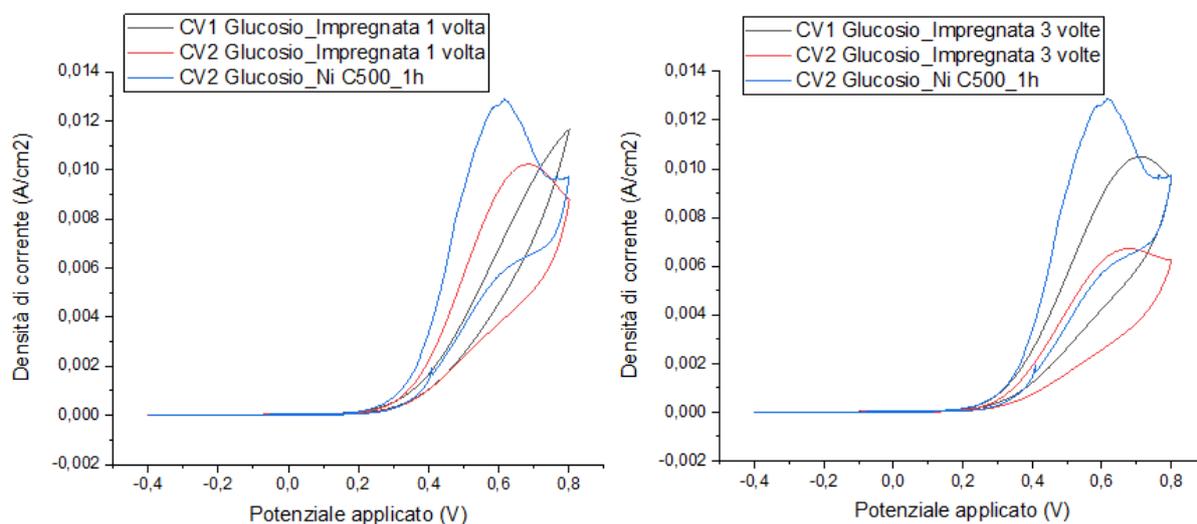


Figura 75- CV1 (in nero), CV2 (in rosso) delle schiume impregnate con una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,3M e CV2 di una schiuma calcinata a 500°C per 1h in Glucosio (in blu).

3.4.3 Confronto impregnate con $Fe(NO_3)_3$ 0,05M

Le schiume impregnate con una soluzione di $Fe(NO_3)_3$ 0,05M hanno fornito le CV1 in Figura 76. Si può notare come l'impregnata per tre volte ha la densità di corrente maggiore nelle prove in NaOH, mentre il ciclovoltammogramma della schiuma trattata una sola volta è quasi totalmente sovrapponibile alla schiuma calcinata.

Le CV1 in glucosio mostrano un onset di poco maggiore rispetto alla schiuma di Nichel calcinata pur raggiungendo delle densità di corrente più elevate.

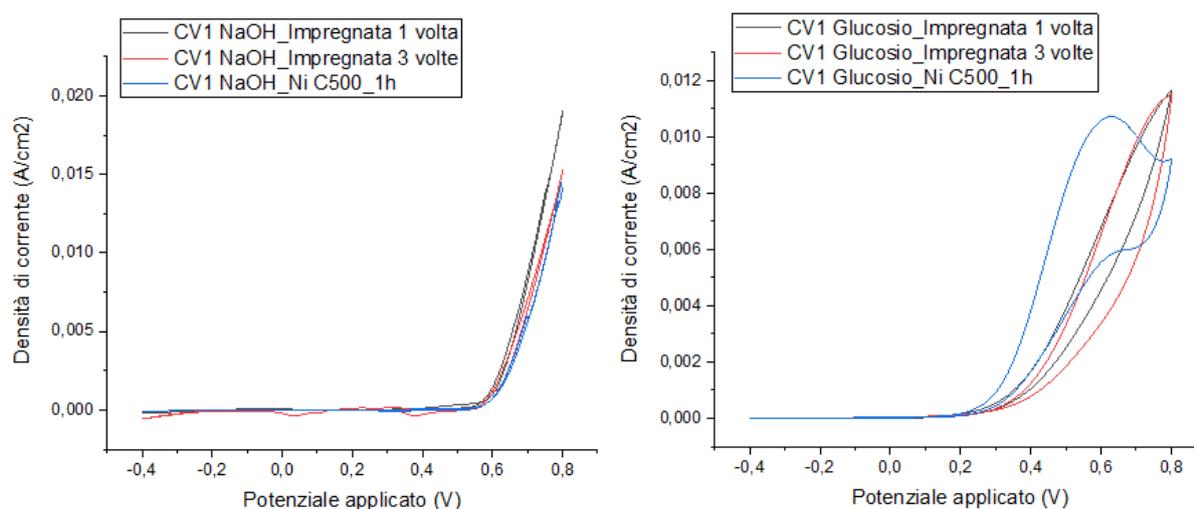


Figura 76- CV1 in NaOH e Glucosio per la schiuma impregnata 1 volta (nero), 3 volte (rosso) con una soluzione di $Fe(NO_3)_3$ 0,05M e una schiuma calcinata a 500°C per 1h (in blu).

Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del glucosio tramite cronoamperometria

I due catalizzatori impregnati raggiungono all'incirca la stessa conversione di glucosio (52-53%) ma hanno delle selettività diverse uno dall'altro. Infatti, come si può vedere dalla Tabella 11, la schiuma impregnata una volta raggiunge il 13% di selettività nei confronti dell'acido gluconico mentre quella trattata tre volte si ferma praticamente alla metà della selettività (7%).

	$X_{\text{glucosio}} (\%)$	$S_{\text{Ac.Gluconico}} (\%)$
Impregnata 0,05M 1 volta	52	13
Impregnata 0,05M 3 volte	53	7
Ni_C500_1h	58	39

Tabella 11- Tabella riassuntiva dei risultati delle prove catalitiche.

Caratterizzazione elettrochimica post-reazione

La CV2 della schiuma impregnata una volta, mostrata in alto a sinistra della Figura 77 mostra come post-reazione il catalizzatore è più attivo per la reazione di Oxygen Evolution Reaction in quanto l'onset si è spostato di molto verso sinistra. Tutte le altre CV2, sia in NaOH che in Glucosio, hanno dato i risultati già visti precedentemente con le schiume impregnate con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M e 0,3M, cioè, un ciclovoltammogramma post reazione molto simile in NaOH e con una forte disattivazione per la reazione di ossidazione del glucosio.

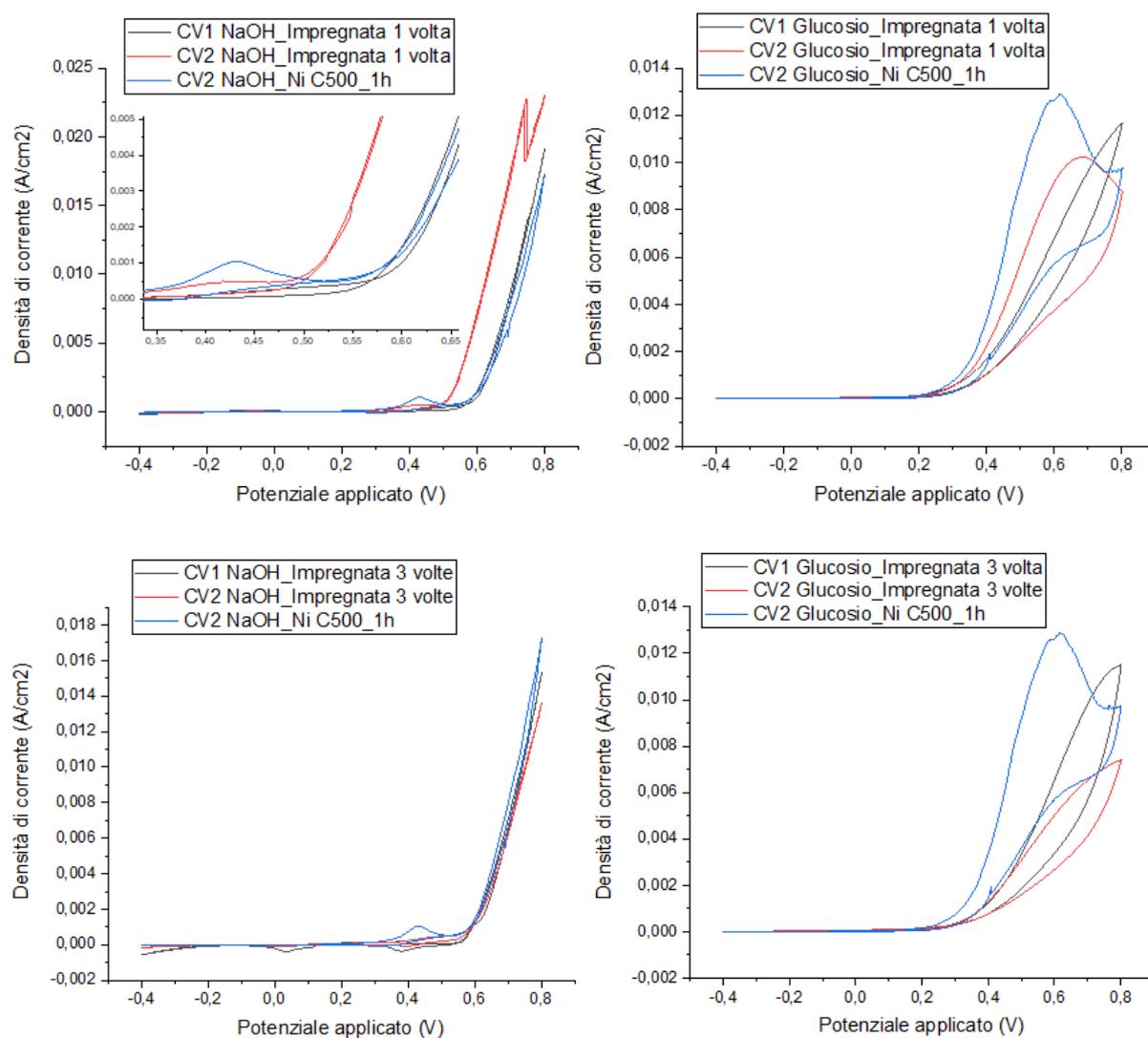


Figura 77- CV1 (in nero), CV2 (in rosso) delle schiume impregnate con una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,05M e CV2 di una schiuma calcinata a 500°C per 1h in NaOH e Glucosio (in blu).

3.4.3 Confronto impregnate con $Fe(NO_3)_3$ 0,05M senza calcinazione post impregnazione

In questo capitolo si indaga l'effetto della calcinazione post impregnazione sulle schiume di Nichel. Nello specifico, si confronteranno due schiume impregnate tre volte mediante una soluzione di $Fe(NO_3)_3$ 0,05M; le CV1 in NaOH e Glucosio sono riportate in Figura 78.

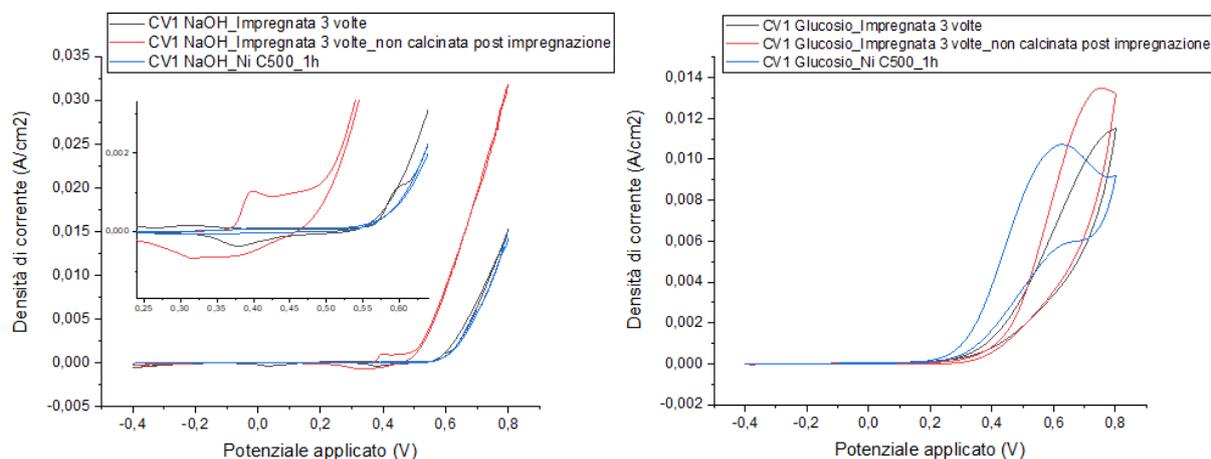


Figura 78- CV1 in NaOH e Glucosio per le schiume impregnate 3 con una soluzione di $Fe(NO_3)_3$ 0,05M calcinata (nero), non calcinata (rosso) e una schiuma calcinata a 500°C per 1h (in blu).

Si può notare che in NaOH l'onset dell'OER più spostato a potenziali minori (0,45V) si ha per la schiuma impregnata ma non ri-calcinata. Questa schiuma mostra anche una densità di corrente di poco inferiore a 0,035 A/cm² mentre il comportamento del catalizzatore impregnato e calcinato è praticamente identico alla schiuma calcinata in blu.

Per le CV1 in Glucosio il catalizzatore che mostra la migliore reattività per la GOR è la Nichel calcinata. Le due impregnate, invece, hanno lo stesso onset ma densità di corrente leggermente diverse.

Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del glucosio tramite cronoamperometria

Confrontando i dati HPLC in Tabella 12 si nota come ri-calcinare dopo l'impregnazione porta ad una conversione del 53% con una selettività in acido gluconico del 7%. La schiuma che non è stata calcinata post impregnazione fornisce una selettività del 9% con una conversione più bassa di quasi il 10% rispetto alla calcinata.

	X _{glucosio} (%)	S _{Ac.Gluconico} (%)
Impregnata 0,05M 3 volte	53	7
Impregnata 0,05M 3 volte_no calc.	42	9
Ni_C500_1h	58	39

Tabella 12- Tabella riassuntiva dei risultati delle prove catalitiche.

Caratterizzazione elettrochimica post-reazione

L'andamento delle prove effettuate con la schiuma calcinata post impregnazione è identico a quello mostrato nella CV1. In questo caso si può notare una piccola diminuzione della densità di corrente nella scarica dell'OER. Per questa schiuma, le prove in glucosio mostrano un calo di reattività. La schiuma non calcinata, invece, nella CV2 mostra una spiccata attività per la OER con l'onset spostato a 0,45V rispetto che 0,50 della CV1. La densità di corrente registrata è molto elevata e raggiunge il plateau a 0,06 A/cm² (Figura 79).

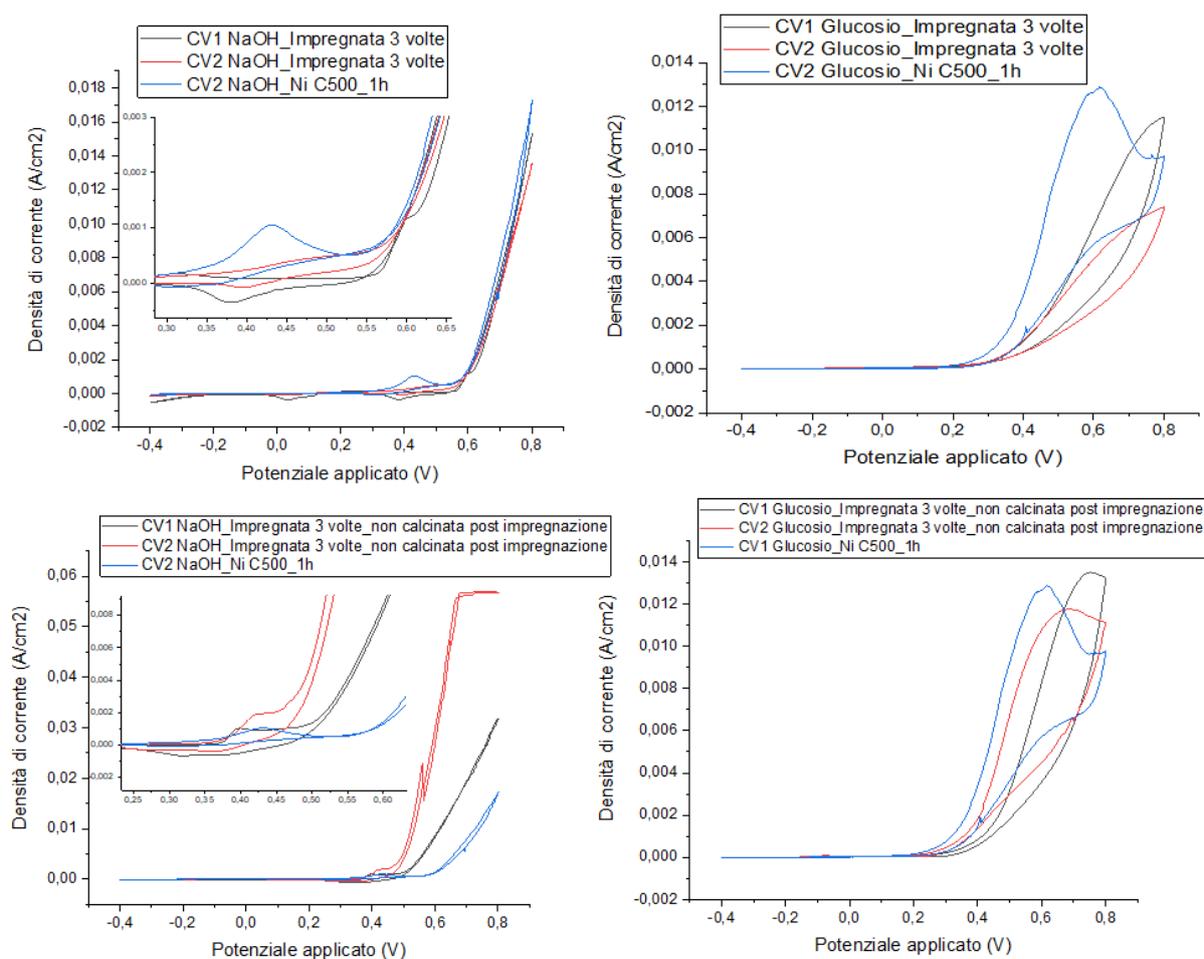


Figura 79- CV1 (in nero), CV2 (in rosso) delle schiume impregnate con una soluzione di Fe(NO₃)₃ 0,05M e CV2 di una schiuma calcinata a 500°C per 1h in NaOH e Glucosio (in blu).

4. Conclusioni

In questo lavoro è stata studiata la reazione di ossidazione elettrocatalitica del Glucosio su schiume di Ni tal quali e calcinate, con diverse porosità oppure utilizzate come supporto per la deposizione di fase attiva. Nello specifico si sono confrontate le prestazioni delle schiume di Nichel con diversi elettroliti (Na_2CO_3 , NaHCO_3 e NaOH 0,1M) mostrando come l' NaOH sia il mezzo migliore per effettuare la reazione di interesse.

Si è verificato l'effetto della porosità di due schiume commerciali con una dimensione di cella di $450\ \mu\text{m}$ e diametro dei pori di $400\ \mu\text{m}$. I risultati migliori sono stati ottenuti dalla schiuma con cella di $450\ \mu\text{m}$ e per questa ragione successivamente si è utilizzata questa schiuma per confrontare elettrocatalizzatori Fe/Ni preparati tramite elettrodeposizione o impregnazione modificando le condizioni di sintesi.

Le elettrodeposizioni hanno mostrato in quasi tutte le prove elettrochimiche svolte dei valori di potenziale e densità di corrente migliori rispetto alla schiuma di Nichel nuda, soprattutto per la Reazione di Evoluzione di Ossigeno (OER). I dati HPLC forniti in termini di conversione di Glucosio e selettività in Acido Gluconico, hanno però mostrato delle prestazioni inferiori alla schiuma nuda in quanto, a parità di conversione, le selettività sono risultate più basse di almeno il 20%.

Le schiume impregnate sono state, infine, confrontate con delle schiume di Ni calcinate a 500°C per un'ora. I risultati mostrano un incremento di reattività per la OER ma, generalmente, questo non avviene per la Reazione di Ossidazione del Glucosio (GOR). Le prestazioni dei catalizzatori provati tramite cronoamperometria sono risultate migliori per i catalizzatori calcinati sia in termini di conversione di Glucosio che selettività in Acido Gluconico.

In generale, quindi, si può dire che le schiume che hanno dato i risultati migliori sono la Nichel nuda e la Nichel calcinata. L'utilizzo delle schiume come supporto può portare all'aumento delle prestazioni della reazione di ossidazione del glucosio ma è necessario aumentare la selettività in Acido Gluconico, magari abbassando la reattività così da limitare il più possibile le reazioni indesiderate. In futuro, si proverà ad effettuare la reazione in cronoamperometria a potenziali più bassi.

5. Bibliografia

1. Armaroli, N. & Balzani, V. The legacy of fossil fuels. *Chem. - An Asian J.* **6**, 768–784 (2011).
2. IEA (2020), World Energy Outlook 2020, IEA, Paris. (2020). Available at: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>.
3. IEA (2020), CO2 Emissions from Fuel Combustion: Overview, IEA, Paris. (2020). Available at: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-from-fuel-combustion-overview>.
4. Al., L. Q. et. Nature Climate Change. (2020).
5. ecotricity-when will fossil fuels run out. Available at: <https://www.ecotricity.co.uk/our-green-energy/energy-independence/the-end-of-fossil-fuels>.
6. Caminiti, N. M. & La Motta, S. L'Accordo di Parigi. *Dopo la COP21, nuove Propos. sul clima* 18–23 (2016). doi:10.12910/EAI2016-002
7. Schöpe, M. Renewable energy directive. *Eur. Wind Energy Conf. Exhib. 2008* **1**, 32–38 (2008).
8. BP. Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy The Statistical Review world of World Energy and data on world energy markets from is The Review has been providing. 66 (2020).
9. Mancini, A. M. *et al.* Biomasse ed energia. (2011).
10. IEA (2019), World Energy Outlook 2019, IEA, Paris. (2019).
11. Álvarez, A., Pizarro, C., García, R. & Bueno, J. L. Spanish biofuels heating value estimation based on structural analysis. *Ind. Crops Prod.* **77**, 983–991 (2015).
12. M. T. Holtzapple, «CELLULOSE», in Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition), B. Caballero, A c. di Oxford: Academic Press, 2003, pagg. 998–1007.
13. Lu, Y. *et al.* Structural characterization of lignin and its degradation products with spectroscopic methods. *J. Spectrosc.* **2017**, (2017).
14. Qiao, Z. *et al.* PVAm–PIP/PS composite membrane with high performance for CO₂/N₂ separation. *AIChE J.* **59**, 215–228 (2012).
15. Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., Pereira, H. & Hinterstoisser, B. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vib. Spectrosc.* **36**, 23–40 (2004).

16. Yabushita, M., Kobayashi, H., Hara, K. & Fukuoka, A. Quantitative evaluation of ball-milling effects on the hydrolysis of cellulose catalysed by activated carbon. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 2312–2317 (2014).
17. Bocek, A. M. Effect of hydrogen bonding on cellulose solubility in aqueous and nonaqueous solvents. *Russ. J. Appl. Chem.* **76**, 1711–1719 (2003).
18. M. Galbe e G. Zacchi, «Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production», in *Biofuels*, L. Olsson, A c. di Berlin, Heidelberg: Springer, 2007, pagg. 41–65.
19. Muzamal, M., Jedvert, K., Theliander, H. & Rasmuson, A. Structural changes in spruce wood during different steps of steam explosion pretreatment. *Holzforschung* **69**, 61–66 (2015).
20. K. Jedvert, A. Saltberg, H. Theliander, Y. Wang, G. Henriksson, e M. E. Lindström, «BIOREFINERY: Mild steam explosion: A way to activate wood for enzymatic treatment, chemical pulping and biorefinery processes», *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 27, n. 5, pag.
21. I. Ballesteros, M. J. Negro, J. M. Oliva, A. Cabañas, P. Manzanares, e M. Ballesteros, «Ethanol production from steam-explosion pretreated wheat straw», *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 130, n. 1, pagg. 496–508, mar. 2006, doi: 10.1385/ABAB:130:1:496.
22. M. T. Holtzapple, A. E. Humphrey and J. D. Taylor, *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 33, pp. 207-210, 1989.
23. Chundawat, S. P. S., Venkatesh, B. & Dale, B. E. Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. *Biotechnol. Bioeng.* **96**, 219–231 (2007).
24. Brodeur, G. *et al.* Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review. *Enzyme Res.* **2011**, (2011).
25. Yu, G. *et al.* Pretreatment of rice straw by a hot-compressed water process for enzymatic hydrolysis. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **160**, 539–551 (2010).
26. Mes-Hartree, M., Dale, B. E. & Craig, W. K. Comparison of steam and ammonia pretreatment for enzymatic hydrolysis of cellulose. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **29**, 462–468 (1988).
27. da Costa Sousa, L., Chundawat, S. P., Balan, V. & Dale, B. E. ‘Cradle-to-grave’ assessment of existing lignocellulose pretreatment technologies. *Curr. Opin. Biotechnol.* **20**, 339–347 (2009).
28. Zhang, Y. H. P. *et al.* Fractionating recalcitrant lignocellulose at modest reaction conditions. *Biotechnol. Bioeng.* **97**, 214–223 (2007).
29. Samayam, I. P. & Schall, C. A. Saccharification of ionic liquid pretreated biomass with commercial enzyme mixtures. *Bioresour. Technol.* **101**, 3561–3566 (2010).

30. Sills, D. L. & Gossett, J. M. Assessment of commercial hemicellulases for saccharification of alkaline pretreated perennial biomass. *Bioresour. Technol.* **102**, 1389–1398 (2011).
31. Martín, C., Klinke, H. B. & Thomsen, A. B. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. *Enzyme Microb. Technol.* **40**, 426–432 (2007).
32. Bjerre, A. B., Olesen, A. B., Fernqvist, T., Plöger, A. & Schmidt, A. S. Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose. *Biotechnol. Bioeng.* **49**, 568–577 (1996).
33. Le Barc, N., Gossel, J. M., Looten, P. & Mathlouthi, M. Kinetic study of the mutarotation of D-glucose in concentrated aqueous solution by gas-liquid chromatography. *Food Chem.* **74**, 119–124 (2001).
34. Hwang, D. W., Lee, S., Seo, M. & Chung, T. D. Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensors – A review. *Anal. Chim. Acta* **1033**, 1–34 (2018).
35. Shaffer, P. A. & Friedemann, T. E. Sugar Activation By Alkali. *J. Biol. Chem.* **86**, 345–374 (1930).
36. Sugar: World Markets and Trade. *United States Dep. Agric.* (2015).
37. Frieder W. Lichtenthaler. Carbohydrates as Organic Raw Materials. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* 584 (2010).
38. Pal, P., Kumar, R. & Banerjee, S. Purification and concentration of gluconic acid from an integrated fermentation and membrane process using response surface optimized conditions. *Front. Chem. Sci. Eng.* **13**, 152–163 (2019).
39. Ramachandran, S., Fontanille, P., Pandey, A. & Larroche, C. Fed-batch production of gluconic acid by terpene-treated aspergillus niger spores. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **151**, 413–423 (2008).
40. Glucaric Acid Market Size, Share | Global Industry Trends Report, 2025». <https://www.grandviewresearch.com>.
41. Kapanji, K. K., Farzad, S. & Görgens, J. F. Life cycle and sustainability assessments of biorefineries producing glucaric acid, sorbitol or levulinic acid annexed to a sugar mill. *J. Clean. Prod.* **295**, (2021).
42. Z. Walaszek, «Potential use of d-glucaric acid derivatives in cancer prevention», *Cancer Lett.*, vol. 54, n. 1, pagg. 1–8, ott. 1990, doi: 10.1016/0304-3835(90)90083-A.
43. Smith, T. N. *et al.* Modifications in the nitric acid oxidation of d-glucose. *Carbohydr. Res.* **350**, 6–13 (2012).
44. Pal, P., Kumar, R. & Banerjee, S. Manufacture of gluconic acid: A review towards process intensification

- for green production. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **104**, 160–171 (2016).
45. Biella, S., Castiglioni, G. L., Fumagalli, C., Prati, L. & Rossi, M. Application of gold catalysts to selective liquid phase oxidation. *Catal. Today* **72**, 43–49 (2002).
 46. Sandu, M. P., Sidelnikov, V. S., Geraskin, A. A., Chernyavskii, A. V. & Kurzina, I. A. Influence of the method of preparation of the Pd-Bi/Al₂O₃ catalyst on catalytic properties in the reaction of liquid-phase oxidation of glucose into gluconic acid. *Catalysts* **10**, (2020).
 47. Gros, P. & Bergel, A. Electrochemically enhanced biosynthesis of gluconic acid. *AIChE J.* **51**, 989–997 (2005).
 48. H. Roper. Selective Oxidation of Glucose. *Starch/Starke* **42**, 346 (1990).
 49. Zamai, C. A., Bavoso, D., Rodrigues, A. A. & Barbosa, J. A. S. STRATEGIES FOR THE SCALE-UP OF THE U.S. CELLULOSIC BIOFUELS INDUSTRY: INTEGRATED BIOREFINERY & BUYER-SUPPLIER RELATIONSHIPS. *Resma* **3**, 13–22 (2016).
 50. Acres, J. Trickle Column Reactors. *Platin. Met. Rev.* **11**, 86–91 (1967).
 51. H. Shi, P. Thapa, B. Subramaniam, & R. C. Oxidation of Glucose using Mono and Bimetallic Catalysts in Base Free Conditions. **22**, (2018).
 52. All., T. R. B. et. *Application of High Throughput Experiment to the Production of Commodity Chemicals from Renewable Feedstocks.* (2010).
 53. Thaburet, J. F., Merbouh, N., Ibert, M., Marsais, F. & Queguiner, G. TEMPO-mediated oxidation of maltodextrins and D-glucose: Effect of pH on the selectivity and sequestering ability of the resulting polycarboxylates. *Carbohydr. Res.* **330**, 21–29 (2001).
 54. Colmenares, J. C., Magdziarz, A. & Bielejewska, A. High-value chemicals obtained from selective photo-oxidation of glucose in the presence of nanostructured titanium photocatalysts. *Bioresour. Technol.* **102**, 11254–11257 (2011).
 55. Fu, W. et al. Identifying the rate-determining step of the electrocatalytic hydrodechlorination reaction on palladium nanoparticles. *Nanoscale* **11**, 15892–15899 (2019).
 56. Julie V. Macpherson, Mark A. Beeston, P. R. E. Imaging local mass-transfer rates within an impinging jet and studies of fast heterogeneous electron-transfer kinetics using the microjet electrode. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **66**, 2175–2179 (1995).
 57. L. M. Moretto, R. S. Controlled Potential Techniques in Amperometric Sensing in Environmental Analysis

- by Electrochemical Sensors and Biosensors. *Springer New York* 239–282 (2014).
58. Marcus, R. A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Rev. Mod. Phys* **65**, 599–610 (1993).
 59. N. M. Marković, R. Adžić, B. D. C. and E. B. Y. Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* **377**, 249–259 (1994).
 60. Kolb, M. J., Wermink, J., Calle-Vallejo, F., Juurlink, L. B. F. & Koper, M. T. M. Initial stages of water solvation of stepped platinum surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 3416–3422 (2016).
 61. Wang, M., Wang, X., Feng, S., He, D. & Jiang, P. Amorphous Ni-P nanoparticles anchoring on nickel foam as an efficient integrated anode for glucose sensing and oxygen evolution. *Nanotechnology* **31**, (2020).
 62. Liu, C. *et al.* Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a non-precious electrocatalyst – CuO. *Appl. Catal. B Environ.* **265**, 118543 (2020).
 63. Streckova, M. *et al.* Novel electrocatalysts for hydrogen evolution based on carbon fibers modified by cobalt phosphides. *Appl. Surf. Sci.* **507**, (2020).
 64. Terra, S. Della. Alma Mater Studiorum – Università di Bologna in cotutela con University of Iceland
DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA. (2016).
 65. Liu, Y., Teng, H., Hou, H. & You, T. Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode. *Biosens. Bioelectron.* **24**, 3329–3334 (2009).
 66. Huang, J. F. Facile preparation of an ultrathin nickel film coated nanoporous gold electrode with the unique catalytic activity to oxidation of glucose. *Chem. Commun.* 1270–1272 (2009). doi:10.1039/b819658c
 67. Toghiani, K. E., Xiao, L., Phillips, M. A. & Compton, R. G. The non-enzymatic determination of glucose using an electrolytically fabricated nickel microparticle modified boron-doped diamond electrode or nickel foil electrode. *Sensors Actuators, B Chem.* **147**, 642–652 (2010).
 68. Suen, N. T. *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 337–365 (2017).
 69. de Mele, M. F. L., Videla, H. A. & Arví, A. J. Potentiodynamic Study of Glucose Electro-Oxidation at Bright Platinum Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **129**, 2207–2213 (1982).
 70. Toghiani, K. E. & Compton, R. G. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: A perspective and an

- evaluation. *Int. J. Electrochem. Sci.* **5**, 1246–1301 (2010).
71. Li, Z. *et al.* Facile synthesis of single-crystal and controllable sized silver nanoparticles on the surfaces of polyacrylonitrile nanofibres. *Nanotechnology* **17**, 917–920 (2006).
72. Repubblica Italiana. Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152. *Gazz. Uff.* 172 (2006).
73. Feldman-Maggor, Y., Rom, A. & Tuvi-Arad, I. Integration of open educational resources in undergraduate chemistry teaching-a mapping tool and lecturers' considerations. *Chem. Educ. Res. Pract.* **17**, 283–295 (2016).
74. Toghill, K. E., Xiao, L., Stradiotto, N. R. & Compton, R. G. The determination of methanol using an electrolytically fabricated nickel microparticle modified boron doped diamond electrode. *Electroanalysis* **22**, 491–500 (2010).
75. Kerzenmacher, S., Ducreé, J., Zengerle, R. & von Stetten, F. An abiotically catalyzed glucose fuel cell for powering medical implants: Reconstructed manufacturing protocol and analysis of performance. *J. Power Sources* **182**, 66–75 (2008).
76. Alfred Stitz, W. B. Studies on electrochemical reactions at metal-oxide electrodes for combination with high-performance liquid chromatography. *Electroanalysis* **6**, 251–258 (1994).
77. R. R. Adzic, M. W. Hsiao, e E. B. Y. Electrochemical oxidation of glucose on single crystal gold surfaces. *R. R. Adzic, M. W. Hsiao, e E. B. Yeager* **260**, 475–485 (1989).
78. Yu. B. Vassilyev, O. A. Khazova, e N. N. N. Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode-catalysts: Part II. Effect of the nature of the electrode and the electrooxidation mechanism. *Yu. B. Vassilyev, O. A. Khazova, e N. N. Nikolaeva* **196**, 127–144 (1985).
79. Brouzgou, A., Podias, A. & Tsiakaras, P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: A current status comparative review. *J. Appl. Electrochem.* **43**, 119–136 (2013).
80. Brouzgou, A., Yan, L. L., Song, S. Q. & Tsiakaras, P. Glucose electrooxidation over Pd_xRh/C electrocatalysts in alkaline medium. *Appl. Catal. B Environ.* **147**, 481–489 (2014).
81. Elouarzaki, K., Le Goff, A., Holzinger, M., They, J. & Cosnier, S. Electrocatalytic oxidation of glucose by rhodium porphyrin-functionalized MWCNT electrodes: Application to a fully molecular catalyst-based glucose/O₂ fuel cell. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14078–14085 (2012).
82. Zhao, C. X., Wang, K., Yan, H. & Xu, G. Output Current Increase in Alkaline Glucose Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **158**, B1055 (2011).

83. Schechner, P., Kroll, E., Bubis, E., Chervinsky, S. & Zussman, E. Silver-Plated Electrospun Fibrous Anode for Glucose Alkaline Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **154**, B942 (2007).
84. Prilutsky, S. *et al.* Anodes for glucose fuel cells based on carbonized nanofibers with embedded carbon nanotubes. *Electrochim. Acta* **55**, 3694–3702 (2010).
85. Apblett, C. A., Ingersoll, D., Sarangapani, S., Kelly, M. & Atanassov, P. Direct Glucose Fuel Cell: Noble Metal Catalyst Anode Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell with Glucose Fuel. *J. Electrochem. Soc.* **157**, B86 (2010).
86. Bin, D. *et al.* Controllable oxidation of glucose to gluconic acid and glucaric acid using an electrocatalytic reactor. *Electrochim. Acta* **130**, 170–178 (2014).
87. T. Rafaïdeen, S. Baranton, e C. C. Highly efficient and selective electrooxidation of glucose and xylose in alkaline medium at carbon supported alloyed PdAu nanocatalysts. *Appl. Catal. B Env.* **243**, 641–656 (2019).
88. G. Moggia, T. Kenis, N. Daems, e T. B. «Electrochemical Oxidation of d-Glucose in Alkaline Medium: Impact of Oxidation Potential and Chemical Side Reactions on the Selectivity to d-Gluconic and d-Glucaric Acid. *ChemElectroChem* **7**, 86–95 (2020).
89. N. Neha, B. S. R. Kouamé, T. Rafaïdeen, S. Baranton, e C. C. Remarkably Efficient Carbon-Supported Nanostructured Platinum-Bismuth 97 Catalysts for the Selective Electrooxidation of Glucose and Methyl-Glucoside. *Electrocatalysis* (2020).
90. Holder, C. F. & Schaak, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano* **13**, 7359–7365 (2019).
91. Jones, R. R., Hooper, D. C., Zhang, L., Wolverson, D. & Valev, V. K. Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. *Nanoscale Res. Lett.* **14**, (2019).
92. S.r.l, B. Spettroscopia raman.
93. Huang, M. *et al.* Facile synthesis of single-crystalline NiO nanosheet arrays on Ni foam for high-performance supercapacitors. *CrystEngComm* **16**, 2878–2884 (2014).
94. Mironova-Ulmane, N. *et al.* Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO. *J. Phys. Conf. Ser.* **93**, (2007).
95. Koshel', N. D. & Kostyrya, M. V. Cyclic voltammetry of a nickel hydroxide electrode with a homogeneous two-phase structure. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **48**, 161–166 (2012).

96. Huang, L. F., Hutchison, M. J., Santucci, R. J., Scully, J. R. & Rondinelli, J. M. Improved Electrochemical Phase Diagrams from Theory and Experiment: The Ni-Water System and Its Complex Compounds. *J. Phys. Chem. C* **121**, 9782–9789 (2017).
97. Anantharaj, S., Kundu, S. & Noda, S. “The Fe Effect”: A review unveiling the critical roles of Fe in enhancing OER activity of Ni and Co based catalysts. *Nano Energy* **80**, 105514 (2021).