POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Elettro-ossidazione di glicerolo per l'ottenimento di prodotti a valore aggiunto



Relatori

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde prof. Simelys Pris Hernandez Ribullen

Candidato

Cesare Miola

Dicembre 2020

Indice

1. I	ntro	duzione	1
1.1	Sos	tenibilità dell'industria chimica	1
1.2	Ene	ergie rinnovabili	2
1.3	Ele	ttrificazione dell'industria chimica	4
1.4	Glie	cerolo da produzione di biodiesel: stato attuale e prospettive future	5
1.5	Pro	cessi di conversione di glicerolo in composti a valore aggiunto	7
1.6	Pro	odotti da ossidazione parziale di glicerolo	9
2. (Carat	terizzazione glicerolo	. 11
2.1	Car	ratteristiche chimico-fisiche e classificazione	11
2.2	Car	ratterizzazione glicerolo commerciale e prezzo	. 12
2.3	Pro	cessi di purificazione del glicerolo	14
3. E	Elettr	o-ossidazione glicerolo	. 17
3.1	Ele	ttro-ossidazione di glicerolo in ambiente alcalino	. 17
3.2	Asp	etti termodinamici dell'ossidazione elettrochimica di glicerolo	20
3.	2.1	Generazione di energia elettrica da elettro-ossidazione totale di glicerolo	. 21
3.2	2.2	Elettro-sintesi di composti a valore aggiunto da elettro-ossidazione parziale glicerolo	: di . 22
3.3	Cat	alizzatori anodici per elettro-ossidazione di glicerolo	23
3.4	Sint	tesi e caratteristiche dei sistemi catalitici anodici selezionati	. 29
3.	4.1	Pd-Ru nanocages	. 29
3.4	4.2	$Pd_{(50,2)}Cu_{(38,4)}Pt_{(11,4)}$. 31
3.	4.3	Au(0,3%)-Ag/RGO	. 33
4. T	Геспі	che sperimentali di sintesi e caratterizzazione elettro-catalizzatori	. 35
4.1	Pro	odotti chimici utilizzati	35
4.2	Sint	tesi elettro-catalizzatori	35
4.	2.1	Sintesi elettro-catalizzatori Au/Ag/C	. 38
4.	2.2	Sintesi elettro-catalizzatori Pd/Cu/Pt/C	. 39
4.	2.3	Sintesi elettro-catalizzatori Pd/Cu/C	. 40
4.	2.4	Trattamento termico elettro-catalizzatori	. 41
4.	2.5	Sostituzione galvanica per elettro-catalizzatori Au/Ag/C	. 42
4.3	Car	ratterizzazione chimico-fisica elettro-catalizzatori	. 43
4.	3.1	XRD (X-Ray powder Diffraction)	. 43
4.4	Car	ratterizzazione elettrochimica elettro-catalizzatori	. 44
4.4	4.1	Preparazione ink elettro-catalizzatori	. 44
4.4	4.2	CV (Cyclic Voltammetry)	. 45
4.4	4.3	CA (Chronoamperometry) e CP (Chronopotenziometry)	. 47
4.	4.4	HPLC (High Performance Liquid Chromatography)	. 48
4.5	Rist	ultati e discussione	. 50

	4.5.1	Identificazione fasi attive superficiali	50
	4.5.2	Voltammetrie cicliche in elettrolita basico	55
	4.5.3	Area superficiale elettro-chimicamente attiva (ECSA)	62
	4.5.4	Voltammetrie cicliche in elettrolita basico in presenza di glicerolo	64
	4.5.5	Identificazione prodotti da elettro-ossidazione di glicerolo	76
5.	Sepa	razione prodotti da elettro-ossidazione di glicerolo	83
	5.1 SM	B (Simulated Moving Bed) Chromatography	83
	5.2 Est	terificazione e distillazione frazionata	87
	5.2.1	Processo continuo di esterificazione	88
	5.2.2	Elettrodialisi per la separazione di elettrolita alcalino (NaOH/KOH)	90
6.	Conc	lusioni	93
7.	Lista	dei simboli	95
8.	Rifer	imenti bibliografici	97
9.	Арре	ndici	107
			108
10	. Ring	raziamenti	115

1. Introduzione

1.1 Sostenibilità dell'industria chimica

Nella società contemporanea il concetto di sostenibilità si sta radicando sempre di più, fino a diventare un elemento fondamentale nella vita di tutti i giorni di ognuno di noi. Inevitabilmente anche l'industria chimica si sta muovendo in questa direzione, spinta da un nuovo modo di pensare, nuove tecnologie e soprattutto da nuovi processi maggiormente competitivi economicamente.

Risulta quindi necessario partire dalla definizione stessa di sostenibilità e come questa può essere misurata. Il concetto di sviluppo sostenibile fu introdotto nel 1987 ed è definito come sviluppo che soddisfa i bisogni della generazione presente senza compromettere la possibilità delle generazioni future di soddisfare i loro bisogni (Brundtland, 1987). La misura di sostenibilità è dipendente dalla velocità di consumo delle risorse e generazione di rifiuti, infatti una tecnologia sostenibile deve soddisfare due condizioni:

- I. Le risorse naturali devono essere sfruttate con un ritmo che non porta all'esaurimento delle riserve sul lungo termine.
- II. Il ritmo di generazione degli scarti/rifiuti non deve essere maggiore rispetto a quello con il quale possono essere assimilati dall'ambiente naturale.

Sostenibilità dell'industria chimica molto spesso risulta collegato al termine anglosassone Green Chemistry. L'essenza della Green Chemistry può essere sintetizzata attraverso due punti fondamentali (Sheldon, 2000):

- Utilizzo efficiente di materie prime (preferibilmente rinnovabili), includendo le risorse energetiche nella produzione e utilizzo di prodotti chimici.
- Eliminazione dei rifiuti e dell'utilizzo di solventi o reagenti tossici o nocivi nella produzione e utilizzo di prodotti chimici.

Particolare attenzione è stata portata sulla minimizzazione, virtualmente la completa eliminazione, della produzione di rifiuti da parte dell'industria di processo. La strada verso una consapevolezza ambientale più profonda e radicata nell'industria chimica è stata aperta dallo U. S. Pollution Prevention Act del 1990. Questo documento ufficiale infatti pone l'attenzione sulla necessità di processi che producano intrinsecamente meno scarti (e quindi meno inquinamento) piuttosto che trattamenti dei rifiuti cosiddetti end-of-pipe.

La misurazione della "greenness" di un processo risulta quindi fondamentale per confrontare diverse rotte processistiche per ottenere uno stesso prodotto ma anche la sostenibilità di un processo di nuova concezione. Per questo sono stati sviluppati dei parametri basati sulla massa, tra cui i più immediati ed utilizzati sono E factor (E) ed Atom Economy (AE). Di seguito la definizione di questi due fattori come riportano gli autori Sheldon (1992) e Trost (1991):

$$E = \frac{Massa \ totale \ di \ rifiuti}{Massa \ del \ prodotto \ finale}$$
(1.1)

$$AE (\%) = \frac{Peso \ molecolare \ del \ prodotto}{\sum Pesi \ molecolari \ dei \ reagenti} \cdot 100$$
(1.2)

In queste definizioni risulta quindi necessario definire i limiti del sistema considerato per il calcolo di questi fattori. Durante la concezione di questi valori i limiti sono stati fissati ai limiti di impianto, considerando che nell'impianto entrino le materie prime ed escano i prodotti finiti. Partendo infatti da intermedi di processo si andrà a trascurare una fase di produzione preliminare che può essere anche a più stadi.

Oltre ad i parametri basati sulla massa è necessario includere anche il fabbisogno energetico del processo in E factor, dato che il consumo energetico produce rifiuti, principalmente sotto forma di biossido di carbonio. È importante notare che gli impianti chimici cascami termici, derivanti principalmente da reazioni esotermiche, per scopi di riscaldamento. Quindi non sempre il processo di riscaldamento richiede una fornitura di energia "extra"; il contrario è sempre vero per i processi di raffreddamento, che vanno quindi minimizzati. Per tenere conto anche del fabbisogno energetico viene quindi definito il CED (Cumulative Energy Demand) come il totale di energia primaria utilizzata nel ciclo di produzione.

Un ultimo aspetto è quello riguardante le conseguenze sull'ambiente dei rifiuti, infatti non è sufficiente tenere in considerazione la massa di rifiuti prodotti ma anche il loro impatto sull'ecosistema. Questa caratteristica viene tenuta in considerazione con il termine "environmental quotient" Q, un fattore moltiplicativo che assegna la pericolosità di un rifiuto e moltiplica E factor formando il gruppo EQ. La quantificazione di Q viene fatta sulla base dei rischi per la salute, sicurezza e ambiente (SHE) dei reagenti utilizzati dal processo che saranno quindi contenuti nel rifiuto prodotto.

La sintesi di tutti questi aspetti, relativamente ad un prodotto è affidata al Life Cycle Assessment (LCA). Questo è uno strumento analitico che permette di assegnare l'impatto ambientale di un determinato prodotto, processo o attività umana dalla raccolta delle materie prime, alla produzione ed utilizzo, fino alla gestione dei rifiuti prodotti (Curran, 2013). La redazione dell'LCA attualmente è standardizzata da una norma ISO (ISO 14044:2006) e consiste in quattro fasi interconnesse:

- I. Definizione precisa dell'obiettivo e del sistema oggetto di studio (selezionando una unità funzionale);
- II. Redazione di una lista dei flussi in ingresso, rilevanti, di energia e materia e dei rilasci nell'ambiente (Life Cycle Inventory (LCI));
- III. Valutazione del potenziale impatto ambientale associato ai flussi in ingresso e ai rilasci identificati (Life Cycle Impact Assesment (LCIA));
- IV. Interpretazione dei risultati per consentire, in fase decisionale, una scelta con quante più informazioni possibili.

Questo strumento analitico è molto potente ma, ovviamente, possiede limitazioni come punti di forza. Come riporta l'autrice Curran (2013), senza questo pensiero sul ciclo completo si rischierebbe di concentrarsi sui problemi ambientali che richiedono attenzione immediata, ignorando o sottovalutando altri impatti che si possono avere in altri luoghi o altre forme.

Fortemente improntato verso la sostenibilità è questo lavoro di tesi, che si pone come obiettivo la trasformazione di un sottoprodotto in prodotti ad alto valore aggiunto con processi all'avanguardia per ridurre l'impatto che il processo di trasformazione può generare.

1.2 Energie rinnovabili

Seguendo il filo conduttore della sostenibilità risulta necessario trattare l'argomento di consumo e produzione di energia. Il consumo energetico globale è in continua crescita,

come dimostra l'incremento dalle 11705,1 Mtoe del 2008 fino alle 13864,9 Mtoe del 2018 (Mtoe = Milion tonnes oil equivalent = 11630 kWh) (BP Statistical Review of World Energy, 2019). Ad oggi la maggior parte di questo fabbisogno energetico è soddisfatto dalle fonti fossili che però risultano limitate, per questo si pone il problema di garantire una produzione energetica sufficiente a soddisfare il crescente fabbisogno mondiale.

L'alternativa alle fonti fossili per la generazione di energia sono le fonti rinnovabili. Queste fonti, per definizione, si possono rinnovare, quindi hanno un tempo di rigenerazione paragonabile a quello di consumo. Tra queste fonti rinnovabili, come riportato da Wee (2012), si annoverano:

- Idroelettrico ed energia di onde e maree: questa tecnologia è una delle più consolidate, e l'energia prodotta può essere utilizzata per fini industriali, agricoli e domestici. Oltre a generare energia elettrica l'acqua è utilizzata anche a scopo di raffreddamento in ambito industriale.
- Geotermico: questo termine, benché non esista una definizione precisa, viene utilizzato per indicare l'energia termica stoccata tra la superficie e una profondità specifica nella crosta terrestre (Dickson e Fanelli, 2004). Anche in questo caso l'energia termica, solitamente, non viene sfruttata direttamente, ma convertita in energia elettrica. Grazie ai sistemi a pompa di calore è possibile conservare l'energia geotermica, riuscendo a soddisfare diverse richieste energetiche dalla rete. Lo svantaggio è che questa forma di energia rinnovabile è limitata a pochi luoghi circoscritti.
- Eolico: questa tecnologia è largamente sfruttata per la generazione di energia elettrica. Per limitarne l'impatto ambientale e il consumo di suolo, spesso, le turbine vengono posizionate in mare al largo. L'aspetto negativo è l'imprevedibilità e la dinamicità delle correnti d'aria, che la rendono una fonte discontinua.
- Solare: l'energia solare è una fonte rinnovabile importante e largamente utilizzata. Questa fonte è la più flessibile e l'investimento iniziale è relativamente limitato, tuttavia la produzione è estremamente variabile quindi risulta necessario l'accoppiamento con un sistema di stoccaggio dell'energia.
- Biomasse: questa risorsa rinnovabile comprende una grande varietà di risorse provenienti come scarti di agricoltura, silvicoltura e industria. Attualmente sono disponibili diverse tecnologie per la conversione di questi rifiuti organici in carburanti o elettricità, inoltre, data l'ampia varietà delle biomasse, nel processo di conversione possono anche essere ottenuti prodotti a valore aggiunto.

A questa ultima tipologia di risorsa rinnovabile è strettamente collegato questo lavoro di tesi, infatti viene utilizzato come materia prima un sottoprodotto di un processo della conversione di biomassa in combustibili. Lo sfruttamento della biomassa è limitato da fattori ambientali e dalla possibile competizione, nell'utilizzo di suolo, con le colture alimentari, per questo ci si sta spingendo verso colture marginali e acquatiche (Roth *et al.*, 2018). L'energia ottenibile dalle biomasse terrestri risulta comunque un contributo molto importante per soddisfare il fabbisogno energetico mondiale, questa energia disponibile è stata calcolata in una proiezione per l'anno 2030 ed è compresa tra 33-39 EJ/anno a livello globale (EJ = Exajoule = 10^{19} joule) (Nakada *et al.*, 2014).

Risulta evidente che anche l'utilizzo delle biomasse presenta degli aspetti negativi come il consumo di acqua e soprattutto di suolo, da cui nasce il cosiddetto problema "food vs fuel" che verrà approfondito in seguito. Nonostante questi aspetti negativi, l'utilizzo delle

biomasse a fini energetici è, attualmente, un'applicazione consolidata ed in crescita, Seguendo uno sviluppo sostenibile di questa risorsa rinnovabile si aprono buone prospettive di crescita verso un futuro nel quale la quota di energia prodotta da fonti rinnovabili sia preponderante.

1.3 Elettrificazione dell'industria chimica

Come riportato nella sezione precedente (Sezione 1.3) le energie rinnovabili (tra cui si annoverano solare ed eolico) si stanno affermando sempre di più come metodi di produzione di energia prevalenti e questo porta verso una progressiva decarbonizzazione della produzione di energia elettrica. L'industria chimica di base è un settore ad alto consumo di energia e la sua decarbonizzazione potrebbe avere un forte impatto sulle emissioni globali di CO₂. L'elettrificazione dell'industria chimica utilizzando fonti rinnovabili è quindi un passo possibile verso la riduzione della carbon footprint dei produti chimici.

Decarbonizzazione significa ridurre le emissioni atmosferiche di diossido di carbonio e questo può essere anche ottenuto attraverso processi che permettano di ottenere prodotti utili e reagenti senza l'emissione di CO2. Un esempio in questo senso è la produzione di idrogeno da water splitting in opposizione all'utilizzo di steam reforming di metano e reazioni di water gas shift. Un approccio speculare al problema (Lewis e Nocera, 2006) è anch'esso altrettanto valido, infatti la conversione di energia elettrica in energia chimica permette lo stoccaggio di energia da fonti intermittenti, come il solare e l'eolico, in composti chimici che possono essere poi riconvertiti in energia per superare le limitazioni, in termini di continuità di produzione. Combustibili liquidi come ammoniaca e metanolo sono convenienti, rispetto all'idrogeno, per lo stoccaggio di energia data la loro alta densità volumetrica di energia e il costo relativamente basso di distribuzione potendo utilizzare infrastrutture già esistenti (Giddey et al., 2013).

Esistono molteplici possibilità per l'elettrificazione dei processi chimici, uno tra questi è la conversione diretta di energia elettrica in energia di legame chimico e questo metodo presenta alcuni vantaggi rispetto ai tradizionali metodi termochimici. L'energia elettrica, infatti, fornisce una forza spingente alternativa permettendo di portare avanti i processi a pressioni e temperature minori. In aggiunta la struttura stessa delle celle elettrochimiche permette una separazione naturale dei prodotti dato che è presente una membrana di separazione tra il comparto anodico e catodico di queste celle.

Un caso studio viene riportato nell'articolo di Schiffer e Manthiram (2017) ed è quello di produzione di ammoniaca. Il processo termochimico tradizionale è il processo Haber-Bosch nel quale, nonostante la conversione di azoto e idrogeno ad ammoniaca sia elevata a basse temperature (ma elevate pressioni), sono necessarie elevate temperature per favorire la cinetica e ottenere una conversione accettabile. Le condizioni operative standard per questo processo risultano essere quindi 450°C e 200 bar. Sostituendo la differenza di potenziale alla pressione come forza spingente si ottiene un processo termodinamicamente favorito senza l'uso di pressioni elevate; la cinetica può anche essere favorita applicando un potenziale elettrico con un catalizzatore opportunamente progettato. Per ottenere un processo a basso impatto in termini di carbon footprint può essere utilizzato idrogeno proveniente dal water splitting per via elettrochimica.

Un processo termochimico di questo tipo, il quale utilizza elevate pressioni e temperature, per essere economicamente sostenibile richiede impianti centralizzati di grande scala. Questa centralizzazione della produzione comporta dei costi di distribuzione e trasporto maggiori. Il processo elettrificato, al contrario, utilizzando temperature e pressioni minori porta ad avere reattori di sintesi di ammoniaca più contenuti e i siti produttivi possono essere collocati accanto agli impianti di produzione di energia rinnovabile. La riduzione della scala del reattore si esplica in una modularità del processo: piccoli impianti di produzione collocati opportunamente riducono i costi di stoccaggio e distribuzione, oltre a poter essere posizionati in zone geografiche dove l'infrastruttura di trasporto non è presente o è inadeguata.

Come riportato in precedenza (Schiffer e Manthiram, 2017), un processo di tipo elettrochimico permette, per la struttura dei reattori utilizzati, una separazione dei vari prodotti riducendo quindi le operazioni unitarie di separazione a valle della reazione. La riduzione dei processi di separazione comporta una diminuzione importante delle emissioni di gas serra, dato che questi sono tipicamente fasi del processo ad elevata richiesta energetica. L'esempio riportato è appunto quello di produzione elettrochimica di ammoniaca nel quale, da reazione di idrogeno ed acqua, si ha la produzione di ossigeno ed ammoniaca in comparti separati eliminando ulteriori step di separazione.

1.4 Glicerolo da produzione di biodiesel: stato attuale e prospettive future

Tra le fonti di energia rinnovabile raccolte nella Sezione 1.3 sono presenti le biomasse. L'importanza di questa fonte rinnovabile è da ricercarsi, oltre che nella quantità di energia che viene rinnovata periodicamente, nel basso costo per la produzione e la raccolta di questa materia prima. L'utilizzo principale consiste nella produzione di biocombustibili, vettori energetici provenienti dalle biomasse che possono essere utilizzati per produrre energia, sfruttando le tecnologie già sviluppate e diffuse che sfruttano i combustibili fossili.

Tra i biocombustibili un ruolo importante è occupato dal biodiesel. La caratterizzazione chimica di questo biocombustibile è quella di un insieme di esteri monoalchilici di acidi grassi a catena lunga (FAME). Come evidenzia la Figura 1.1, che mostra l'andamento di produzione di biodiesel nell'Unione Europea, si può apprezzare una tendenza a crescere pressoché costante nel tempo dei volumi di produzione di questo biocombustibile. Attualmente la produzione europea di attesta a 3737 milioni di galloni che equivalgono a 14,1 milioni di metri cubi.



Biodiesel production in the European Union from 2010 to 2025 (in million gallons)*

Figura 1.1: Produzione europea di biodiesel da 2010 a 2025. Figura tratta da FAPRI, 2011, Biodiesel production in the European Union from 2010 to 2025 (in million gallons). Statista, Statista Inc. (Accessed: August 22, 2020)

Uno degli aspetti positivi che rende la produzione di biodiesel di interesse a livello industriale risulta essere quello per cui, attualmente, è l'unico vettore energetico rinnovabile che può sostituire direttamente il combustibile ottenuto da fonti fossili nei motori a combustione interna ad accensione per compressione (Tabatabaei *et al.* 2015). Lo stesso autore riporta anche altre caratteristiche interessanti di questo biocombustibile che includono: riduzione dei principali inquinanti emessi in confronto al diesel proveniente da petrolio, numero di cetano maggiore, biodegradabilità, esiguo contenuto di zolfo, potere lubrificante intrinseco, bilancio energetico positivo su LCA (life cycle analysis), punto di flash più alto rispetto al diesel tradizionale, compatibilità con l'infrastruttura esistente di distribuzione di combustibile, rinnovabilità e origine domestica della materia prima.

Allo stato attuale il biodiesel prodotto è il cosiddetto biodiesel di prima generazione. Questa categoria del biocombustibile di interesse ha la caratteristica di derivare da materie prime come l'olio di girasole e colza in Europa, l'olio di semi di soia negli Stati Uniti e l'olio di palma nelle regioni tropicali (Bušić *et al.*, 2018). Tutti questi oli vegetali hanno la caratteristica di essere anche destinati al consumo come beni alimentari, creando il cosiddetto problema "food vs fuel", portando al progressivo abbandono di queste fonti come materia prima. Subentra quindi il biodiesel di seconda generazione le cui materie prime sono colture marginali o comunque non destinate all'uso alimentare come le piante di pongamia e jatropha oltre a microalghe e altri microorganismi. La seconda generazione di biodiesel andrà a soppiantare gradualmente la prima anche per una maggiore convenienza economica, infatti il costo delle materie prime incide per il 60-80% sul costo finale del prodotto (Bušić *et al.*, 2018) quindi l'utilizzo di materie prime di minor valore si ripercuoterà sul minor costo del biodiesel stesso.

Il processo produttivo del biodiesel genera, come prodotto secondario, glicerolo in quantità pari al 10% in massa rispetto al biodiesel prodotto (Pagliaro *et al.*, 2007). Le caratteristiche chimiche di questo prodotto secondario variano in base alle materie prime utilizzate nel processo di transestrificazione, inoltre il glicerolo conterrà una quota variabile di metanolo: in base al prezzo di mercato di questo prodotto varierà la quantità che verrà recuperata (con processi downstream) dai produttori di biodiesel e quindi la quantità presente nel glicerolo stesso. Nonostante il glicerolo abbia applicazioni nell'industria alimentare, cosmetica, farmaceutica e chimica (produzione polioli) (Pagliaro *et al.*, 2007) la crescita repentina della produzione di biocarburanti ha introdotto un surplus di glicerolo sul mercato facendo calare i prezzi di questo composto a valori di 500 usd/ton in Europa e 600 usd/ton negli Stati Uniti nell'anno 2010 (Rodrigues *et al.*, 2017). Attualmente i prezzi del glicerolo sono stabili a livelli leggermente maggiori a quelli raggiunti nel 2010 ma risulta comunque essere un sottoprodotto molto interessante da valorizzare avendo comunque un costo contenuto.

Altra fonte importante di glicerolo è data dalla produzione di bioetanolo. Anche da questa produzione si ottiene glicerolo come prodotto secondario, in quantità pari al 10% in massa rispetto agli zuccheri utilizzati come materia prima (Quispe *et al.*, 2013). Queste due produzioni di biocarburanti quindi possono garantire una produzione di glicerolo che può essere valorizzato attraverso diversi processi per ottenere molteplici prodotti a valore aggiunto, come verrà discusso nella sezione 1.6.

1.5 Processi di conversione di glicerolo in composti a valore aggiunto

Il glicerolo può essere utilizzato come materia prima per una grande varietà di processi che consentono di ottenere dei prodotti a valore aggiunto. La valorizzazione del glicerolo si basa quindi sulla produzione di composti che abbiano un elevato valore sul mercato, dato che il glicerolo come sottoprodotto dalla produzione di biodiesel permette di mantenere il costo operativo per le materie prime limitato. I processi di maggiore interesse sono quelli continui, in quanto questi sono maggiormente competitivi sul mercato (assenza di tempi morti) e riducono il consumo di alcune materie prime, come i solventi, che risultano essere scarti del processo da smaltire opportunamente. Di seguito vengono riportati una serie di processi continui per la valorizzazione di glicerolo, corredati di condizioni operative, prodotti ottenuti e utilizzi di questi prodotti (Len, 2014):

• Disidratazione glicerolo

I due step di disidratazione di questo composto possono essere ottenuti utilizzando acqua come mezzo di reazione in condizioni subcritiche o supercritiche (pressione e temperatura critica dell'acqua sono, rispettivamente, 220 bar e 374°C). Questa reazione viene portata avanti in un reattore tubolare per l'ottenimento di prodotti di decomposizione di glicerolo come acetaldeide e formaldeide ma il prodotto principale è l'acroleina. Le condizioni ottimizzate per la produzione di questo composto sono 356°C, 450 bar e 50 secondi di tempo di reazione. La resa, in condizioni ottimizzate, risulta comunque limitata al 27%, questo può essere dovuto all'assenza di catalizzatori o additivi che rendano il processo maggiormente competitivo. L'utilizzo di un catalizzatore omogeneo come acido solforico aumenta le rese del processo (74% in condizioni supercritiche) pur portando all'insorgenza di problemi di corrosione delle apparecchiature. Il prodotto acroleina è un importante precursore di acido acrilico che, insieme al suo nitrile e i suoi esteri, viene utilizzato nella produzione di polimeri (Mingalev *et al.*, 2019).

• Ciclizzazione glicerolo

Il glicerolo carbonato (GC) e glicerolo bicarbonato (GDC) sono due composti importanti nell'industria dei polimeri come intermedi. Il processo di sintesi continua di questi due composti avviene con l'utilizzo di idrotalcite supportata su Al₂O₃ (nella forma $\gamma \circ \alpha$) e, grazie al contributo del catalizzatore, è possibile ottenere selettività molto elevate (77% a GC) insieme ad una conversione quasi completa di glicerolo.

• Esterificazione glicerolo

Acetati di glicerolo (GA) possono essere sintetizzati tramite esterificazione con acido acetico o anidride acetica. In letteratura sono riportati processi continui con l'utilizzo di Amberlyst 15 come catalizzatore con l'utilizzo CO_2 condizioni supercritiche con una resa a triacetina del 41%. Sono stati inoltre sviluppati processi enzimatici con Novozyme 435 che però portano ad una resa massima in diacetina del 37% utilizzando alte portate nel sistema. La diacetina ha una serie di applicazioni tra cui quella di solvente per resine e derivati cellulosici, agente plasticizzante e ammorbidente. La triacetina ha applicazioni come solvente, agente emulsionante e antimicrobico (Hu *et al.*, 2015).

• Idrogenolisi glicerolo

Questo processo consiste in un reforming in fase acquosa e una idrogenolisi del glicerolo per ottenere 1,2-propandiolo. Questo processo viene portato avanti in un reattore continuo a letto fisso, senza aggiunta di idrogeno, con un catalizzatore a base di Zn, Mo e Ni ma ha una selettività solo del 53% a fronte di una conversione totale di glicerolo. Un processo analogo è stato sviluppato per la produzione di 1,3-propandiolo, anche questo con una resa limitata al 32% e 24h di tempo di permanenza. Questi composti comprendono nel loro range di applicazioni quelle nell'industria della plastica, cosmetica, nutraceutica e medicinale, oltre a quello come liquido antigelo e detergente (Siebert e Wendisch, 2015).

• Ossidazione glicerolo

Un processo innovativo di questo tipo è la decomposizione idrotermale elettrolitica in reattori a flusso continuo equipaggiati con elettrodi al titanio (come catodo e anodo). In questo processo è necessario applicare una corrente continua in quanto la molecola glicerolo risulta stabile ad alta temperatura ed alta pressione. Con l'applicazione di 1 A di corrente continua, con soluzione 50 mM di NaOH e temperatura pari a 280°C, è possibile ottenere glicolaldeide, acido formico e acido lattico con rese inferiori al 25%. In questo processo è anche possibile l'utilizzo di catalizzatori bimetallici per migliorare la selettività ad un determinato prodotto, come nel caso del catalizzatore supportato Pt-Bi (5% wt Pt, 5,4 % wt Bi) che premette di ottenere una selettività del 40-50% a diidrossiacetone a fronte di una conversione competa di glicerolo (120°C e 1 bar O_2). Configurazioni reattoristiche a letto fisso sono state anche implementate per l'ossidazione continua di glicerolo. Un esempio è un reattore a letto

fisso continuo con flusso ascendente nel quale il catalizzatore formato da nanoparticelle di Au è supportato su carbone e biossido di titanio (TiO₂) che costituiscono il riempimento fisso. Con l'aggiunta di NaOH (in rapporto 2:1 mol con glicerolo) e O₂ a 11 bar è possibile ottenere come prodotto principale acido glicerico (resa 40-50%) oltre ad altri acidi carbossilici. La descrizione delle applicazioni di questi prodotti verrà approfondita nella sezione successiva (Sezione 1.6), è comunque possibile circoscrivere l'utilizzo di questi prodotti al campo dei polimeri, nell'industria farmaceutica e all'utilizzo come detergenti ed additivi in ambito industriale.

In questo lavoro, in particolare, verrà trattato il processo di ossidazione parziale del glicerolo. I prodotti ottenibili da questa ossidazione parziale hanno utilizzi diversificati in ambito industriale e non, rendendoli dei prodotti commercializzabili ad alto valore sul mercato. Per questo motivo si rende necessaria un'analisi più approfondita sui prodotti ottenibili dall'ossidazione parziale di glicerolo e i loro utilizzi.

1.6 Prodotti da ossidazione parziale di glicerolo

La reazione di ossidazione di glicerolo porta alla liberazione di acqua e alla formazione prima di aldeidi e chetoni e poi di acidi carbossilici. A questa ossidazione è accoppiata anche una scissione del legame C-C che porta ad ottenere prodotti con un numero di atomi di carbonio sempre minore, per arrivare al prodotto di ossidazione completa di glicerolo che è il biossido di carbonio (CO2). I composti considerati sono i prodotti dell'ossidazione parziale di glicerolo, in particolare dell'elettro-ossidazione che è l'argomento di questa tesi. Vengono quindi di seguito riportati, unitamente al loro utilizzo (Rahim *et al.*, 2020):

- Gliceraldeide: questa aldeide è un prodotto intermedio dell'ossidazione di glicerolo ed è anche indicata come glicerale. Gli utilizzi sono come agente antietà nella produzione di prodotti finali della glicazione avanzata (AGEs) oppure come metabolita e modificatore delle proteine (Bijvoet *et al.*, 1951; Pinter *et al.*, 1967; Clough, 2014).
- **Diidrossiacetone**: chetone, elemento più semplice della classe dei chetosi è un intermedio versatile per la produzione di altri composti organici e come agente abbronzante nell'industria cosmetica. Utilizzato anche come materia prima per produrre l'amminoacido D o L-serina o come monomero per materiali biopolimerici (Petersen *et al.*, 2003; Bagheri *et al.*, 2015).
- Acido glicolico: si presenta in forma di solido cristallino inodore, incolore e igroscopico, estremamente solubile in acqua. Utilizzato come agente antiossidante oppure come composto chimico esfoliante nell'industria cosmetica. Precursore nella



ĊH₂OH



sintesi di materiali biopolimerici, come acido poli(glicolico) (PGA) utilizzabile per la produzione di imballaggi oppure come acido poli(lattico-co-glicolico) (PLGA) per applicazioni mediche (Hua *et al.*, 2018).

- Acido glicerico: utilizzato solitamente come intermedio per ossidazione ulteriore ad acido tartronico oppure mesossalico. Possiede proprietà utili per il controllo del livello di colesterolo HO e gli esteri di questo composto hanno proprietà anti-tripsina (Katryniok et al., 2011; Hirasawa et al., 2013; Coelho et al., 2018).
- Acido tartronico: l'utilizzo in ambito farmaceutico è quello • come agente di trasporto per molecole medicinali nel trattamento di diabete e osteoporosi. Ha anche applicazione come agente protettivo e anticorrosivo, dato il ruolo di HO scavenger (letteralmente "spazzino", è un composto chimico che viene addizionato alla fase reattiva per rimuovere le

impurità presenti o disattivare intermedi indesiderati) per l'ossigeno aiuta a prevenire la decomposizione per ossidazione nell'industria alimentare e la corrosione in ribollitori o altre apparecchiature ad alta temperatura {Caselli et al., 1997: Tian et al., 2016; Coelho et al., 2018).

- Acido mesossalico: utilizzato come precursore nella sintesi di acido 4-clorofenilidrazone mesossalico, con applicazione nel trattamento clinico di HIV (Davis et al., 2000; Ciriminna e HO Pagliaro, 2004).
- Acido ossalico: tra i molteplici usi ci sono quello come agente • pulente per la sterilizzazione di ambienti domestici, mobilia e sanitari. Altri usi sono come detergente e additivo sbiancante nell'industria tessile e nei processi dell'industria mineraria, oltre che per la purificazione e diluizione di agenti chimici (Simoneit, 2004; Önal, 2011).
- Acido lattico: convenzionalmente ottenuto tramite sintesi chimica o tramite fermentazione di carboidrati. Viene utilizzato largamente nell'industria alimentare come conservante, acidificante ed inibitore del deterioramento casato da batteri degli alimenti. Altri usi sono come materia prima nell'industria cosmetica, farmaceutica, tessile e produzione di bioplastiche (PLA) (Zhang et al., 2016; Arcanjo et al., 2017; Oberhauser et al., 2018).



ΟH

OH









HO

OH

2. Caratterizzazione glicerolo

2.1 *Caratteristiche chimico-fisiche e classificazione*

Glicerolo è il componente principale della classe dei trigliceridi che è possibile trovare in grassi animali, oli vegetali o all'interno del greggio (crude oil). La scoperta di questa molecola viene attribuita al farmacista svizzero K. W. Scheele, il quale fu il primo ad isolare questo composto riscaldando una miscela di litargirio (PbO) e olio d'oliva nel 1779 (Quispe *et al.*, 2013).

La formula bruta di questo composto organico è C3H8O3, appartiene alla categoria alcoli come triolo, infatti la molecola è caratterizzata dalla presenza di tre gruppi ossidrile (-OH) dei quali due primari ed uno secondario. Nella classificazione IUPAC è denominato come 1,2,3-propantriolo (numero CAS: 56-81-5) ed è anche noto commercialmente come glicerina, 1,2,3-propantriolo, triidrossipropano, gliceritolo o alcol glucidico (Rahmat et al., 2010). Si presenta come un liquido oleoso ad alta viscosità ed inoltre è incolore e inodore.

Dal punto di vista della solubilità il glicerolo è completamente solubile in acqua, questa caratteristica è data dai gruppi ossidrile che sono idrofilici e spiega anche la igroscopia di questo composto quando è puro. Risulta inoltre completamente miscibile con: alcoli (metilico, etilico, isopropilico, n-butilico, isobutilico), etilen glicole, propilen glicole e fenolo (Maloney, 2008). L'elevata viscosità della glicerina permette che questa sostanza rimanga liquida anche a concentrazioni del 100% senza cristallizzare, infatti si ha la transizione a solido vetroso a 184 K. A basse temperature la sostanza tende a sottoraffreddarsi invece di cristallizzare e questo ne giustifica l'utilizzo come antigelo negli impianti di raffreddamento. Dal punto di vista ossidativo, questa molecola non si ossida a contatto con l'ossigeno atmosferico in condizioni normali ma può essere facilmente ossidata da altri agenti ossidanti (SDA, 1990). Il glicerolo ha una bassa volatilità e bassa tensione di vapore, queste due caratteristiche sono legate alle sue proprietà igroscopiche. La tensione di vapore inferiore a quella deducibile dal peso molecolare è legata alla natura alcolica della molecola: essendo questa polare tende ad associarsi con molecole simili riducendo appunto la tensione di vapore. In aggiunta, la glicerina causa una riduzione della tensione di vapore nelle soluzioni acquose, comportamento spiegabile attraverso la contrazione molecolare data dalla formazione di idrati (SDA, 1990).

Il potere calorifico del glicerolo è stato studiato approfonditamente in quanto la prima forma di utilizzo di questo composto, originato come sottoprodotto, è stata la valorizzazione energetica. In letteratura è riportato il valore di LHV (Low Heating Value) del glicerolo puro con il valore di 17,96 MJ/kg (Lide, 1999). In generale quando questo composto non è puro si ha che il valore calorifico dipende dalla materia prima dal quale è stato ottenuto, assume dei valori compresi fra 16,07 MJ/kg e 19,2 MJ/kg (Da Silva e Müller, 2010; Thamsiriroj e Murphy 2010). Questi valori elevati giustificano l'utilizzo come co-combustibile in caso di valorizzazione energetica essendo maggiori rispetto a quello del combustibile fossile. Sono però paragonabili con quelli delle biomasse dalle quali il glicerolo è ottenuto per cui la valorizzazione energetica non si è rivelata conveniente come metodo (Stelmachowski, 2011).

Di seguito, nella Tabella 2.1 sono riportate le caratteristiche chimico-fisiche del glicerolo puro.

Proprietà	Unità	Valore
Formula molecolare		$C_3H_8O_3$
Massa molare	g/mol	92,09382
Densità (a 20°C)	kg/m ³	1260 - 1261
Viscosità dinamica (a 20°C)	Pa·s	1,41 - 1,5
Tensione di vapore (a 25°C)	Pa	0,106
Punto di fusione	°C	18,0 - 18,2
Punto di ebollizione (a 101,3 kPa)	°C	290
Punto di flash	°C	160 (closed cup) - 177
Calore specifico (a 25°C)	kJ/kg	2435
Entalpia di formazione	kJ/mol	667,8
Calore latente di evaporazione	kJ/kmol	82,12
Conducibilità termica	W/(m·K)	0,28
pH (soluzioni)		7

Tabella 2.1 Proprietà fisico-chimiche del glicerolo (OECD-SIDS, 2002; Pagliaro e Rossi,
2008)

2.2 Caratterizzazione glicerolo commerciale e prezzo

Il glicerolo disponibile a livello commerciale non è ovviamente glicerolo (o glicerina) puro ma contiene una serie di impurità che comprendono acqua, polveri, metalli pesanti, acidi grassi ed esteri. Tra questi acidi grassi ed esteri sono compresi i FAME (Fatty Acid Methyl Esters) che sono appunto esteri di acidi grassi, questi derivano sostanzialmente dalle tracce di biodiesel che risultano presenti in crude glycerol originato come sottoprodotto dalla produzione di questo biocarburante (ETIP, 2020).

Sul mercato si possono trovare sostanzialmente tre diverse tipologie di glicerolo, caratterizzate da diverse purezze. Il diverso grado di purezza ne caratterizza sia la modalità e il campo di utilizzo, sia il valore commerciale di queste sostanze. Per integrare la descrizione con un riscontro visivo, viene riportata la Figura 2.1 che rappresenta le tre tipologie di prodotto. Questa classificazione divide il glicerolo in (SRS,2013):

- **Crude glycerol**: è la tipologia che non viene sottoposta a processi di separazione/purificazione. Sottoprodotto generato durante il processo di produzione di biodiesel, in particolare nella fase di transesterificazione. In questo prodotto il contenuto di glicerolo varia tra 40 e 88% wt, è presente inoltre una quota elevata di metanolo, acqua, acidi grassi e sali.
- **Technical grade glycerol**: glicerolo raffinato e ad elevata purezza. Caratterizzato da un colore quasi trasparente ha subito processi per la rimozione di metanolo, acidi grassi, acqua e sali che rimangono presenti solamente in tracce. Questo tipo di glicerolo ha applicazioni industriali come "building block" nella sintesi di molecole a valore aggiunto maggiore ma non può essere utilizzato per applicazioni alimentari o farmaceutiche.
- USP Grade Glycerol: l'acronimo USP (United States Pharmacopedia) indica il glicerolo derivato da grassi animali oppure oli vegetali utilizzabile in prodotti alimentari e farmaceutici. Esiste una sottocategoria di questo glicerolo USP che è FCC Grade Glycerol. In questo caso l'acronimo FCC (Food Chemical Codex) indica un glicerolo con una purezza adatta solamente ad uso alimentare, ma non farmaceutico. La produzione di glicerolo USP è strettamente regolata: negli Stati Uniti, ad esempio, la produzione è

regolamentata dalla FDA (U. S. Food and Drug Administration) su un numero di produttori ristretto e registrato dall'ente governativo (Hu *et al.*, 2012). L'equivalente europeo di questa glicerina ad alta purezza viene indicata come PH.EUR., notazione alla quale succede un valore percentuale il contenuto di glicerolo (a titolo di esempio una tipologia di glicerolo puro al 99,7% viene denominato PH.EUR.99,5%). Anche in questo caso il glicerolo per ricevere questa denominazione deve rispettare gli standard qualitativi definiti nel documento European Pharmacopoeia II (1986) e determinati con tecniche analitiche prescritte nello stesso compendio (SDA, 1990).



Figura 2.1: Glicerolo a diverso grado di purezza: (a) Crude Glycerol, (b) Technical Grade Glycerol e (c) USP Grade Glycerol. Figura tratta da SRS, 2013 con modifiche.

Nella Tabella 2.2 vengono riportati alcuni parametri e relativi valori, legati alla composizione delle diverse tipologie di glicerolo presenti sul mercato.

Proprietà	Crude Glycerol	Technical Grade Glycerol	USP Grade Glycerol – 99,7
Contenuto glicerolo, % wt	40,0 - 88,0	> 98,0	99,7
Polveri, % wt	2,7-5,7	N/D	N/D
Contenuto umidità, % wt	N/D	< 2,0	< 0,3
Densità (a 25°C), kg/m ³	1010 - 1200	1262	> 12612
Colore	N/D	< 40 (Pt-Co)	< 10 (APHA)
Cloruri, ppm	N/D	< 10,0	< 10,0
Solfati, ppm	N/D	N/D	< 20
Metalli pesanti, ppm	N/D	< 5,0	< 5,0
Composti clorinati, ppm	N/D	< 30,0	< 30,0
Acidi grassi ed esteri, % wt	0,5-31,8	< 1,0	< 1,0
Acqua, % wt	1,0-28,7	< 5,0	< 0,5
Residuo organico, % wt	< 2,0	<2,0	N/D
pH (soluzione 10% wt)	4,0-9,0	4,0-9,1	N/D
Test DEG e relativi composti	N/D	N/D	Superato
Test Impurità Organiche Volatili (VOCs)	N/D	N/D	Superato

Tabella 2.2 Specifiche qualitative glicerolo disponibile commercialmente (Hu *et al.*, 2012;SRS, 2013)

ppm – parti per milione, N/D – dato non disponibile

Dal punto di vista del prezzo di questo composto è necessario allargare la visione nel tempo per capire l'andamento del mercato che influenza il valore attuale del glicerolo. Il punto di svolta si attesta all'anno 2005; dagli anni '70 del secolo scorso fino al 2004 il mercato e la produzione di glicerina erano sostanzialmente stabili, con il valore della tipologia ad alta purezza che si attestava tra i 1200 e 1800 usd/ton (tra 1016 e 1525 €/ton). Questa stabilità del mercato permetteva ai produttori di utilizzare alternative come la glicerina di sintesi oppure il sorbitolo quando il prezzo si alzava, mentre quando il prezzo di abbassava la glicerina poteva essere venduta come sostituto di altri prodotti petrolchimici (Miller-Klein, 2006).

Nell'anno 2005, come conseguenza alle politiche di Stati Uniti ed Unione Europea sui combustibili per i trasporti, la produzione di biodiesel è aumentata e di conseguenza quella del suo sottoprodotto glicerolo. Grandi quantità di questo prodotto vennero immessi in un mercato stabile portando ad una vertiginosa caduta dei prezzi nello stesso anno. In pochi anni di è passati dal prezzo di 1200 usd/ton del 2003 per la glicerina raffinata, fino al valore di 600 usd/ton (480 €/ton) del 2006 (Quispe *et al.*, 2013). Lo stesso andamento ha caratterizzato il mercato di crude glycerol che è passato da 156 usd/ton (125 €/ton) ad un valore compreso tra 0 e 70 usd/ton (56 €/ton). Ancora nel 2011 il prezzo del glicerolo grezzo era così basso, da 40 a 110 €/ton, da costringere i produttori a stoccarlo in attesa che assumesse un valore più alto (Werpy e Petersen, 2004).

Successivamente a questo crollo nei prezzi della glicerina sul mercato, si è vista una ripresa graduale con conseguente aumento dei prezzi. La spinta di questa ripresa è stata data dallo sviluppo di processi competitivi per la valorizzazione del glicerolo in eccesso che era stato immesso sul mercato. Alla fine di dicembre 2010 il prezzo di mercato di crude glycerol, infatti, aveva assunto un valore di 330 usd/ton (264 €/ton) (Sims, 2011). A partire dal 2012, anno nel quale il glicerolo grezzo e USP grade glycerine assunsero un valore di mercato pari a 500-571 usd/ton e 1410-1565 usd/ton rispettivamente (400-457 €/ton e 1128-1252 €/ton), il mercato ha un andamento piuttosto stabile (al netto di alcune oscillazioni fisiologiche) (Quispe *et al.*, 2013).

Attualmente (gennaio 2020) i prezzi di mercato si attestano a 250 €/ton per crude glycerol e 425-450 €/ton per il technical grade glycerol (Wright, 2020). Questi prezzi sono stati appositamente estratti dal primo trimestre dell'anno corrente, in quanto il forte impatto sull'industria dei carburanti dato dallo scoppio dell'epidemia di Covid-19 ha portato un aumento vertiginoso del valore di questa sostanza. Questa decisa oscillazione è destinata ad essere assorbita dal mercato nel tempo, con il ripristino della produzione. Allo stato attuale, pur non essendo al minimo storico raggiunto dal mercato, il prezzo della glicerina e particolarmente del glicerolo grezzo, risultano interessanti per una valorizzazione di questa sostanza ottenendo dei composti a valore aggiunto: a parità di prezzo di vendita dei prodotti ottenuti, un minor costo della materia prima (in questo caso glicerolo) porta ad un aumento della profittabilità del processo, parametro sostanziale per lo sviluppo di un processo chimico innovativo.

2.3 Processi di purificazione del glicerolo

Dopo aver definito nella sezione precedente (Sezione 2.2) le diverse purezze alle quali è possibile ottenere il glicerolo, in questa sezione risulta necessario un approfondimento sulle tecniche adottate per ottenere diverse tipologie di glicerolo.

La tipologia di glicerolo di interesse per questo lavoro di tesi, come già indicato in precedenza, è quella proveniente dal processo di produzione di biodiesel. Da questo processo deriva il sottoprodotto crude glycerol o glicerolo grezzo che è caratterizzato da una discreta quantità di impurità le quali sono presenti (Marchetti *et al.*, 2005):

- Alcoli: principalmente metanolo ed etanolo. Questi due composti sono i reagenti utilizzati nella reazione di transesterificazione di oli e grassi, stadio fondamentale nel processo di produzione di biodiesel. Siccome questa reazione è limitata dall'equilibrio per incrementare la conversione nel prodotto desiderato si procede operando in forte eccesso di reagenti che, non venendo convertiti in prodotti, si ritrovano anche nel sottoprodotto del processo ovvero crude glycerol.
- Acidi grassi: composti sostanzialmente dalla parte di reagenti che non è stata convertita durante la reazione e quindi una quota rimane inevitabilmente nel glicerolo grezzo estratto dal processo.
- **Catalizzatore**: nei processi tradizionali si utilizza un catalizzatore omogeneo che consiste in un catalizzatore di natura basica (come KOH oppure NaOH) o in catalizzatore di natura acida (Kongjao *et al.*, 2010).
- Acqua: inserita nello step di neutralizzazione e lavaggio, viene ritrovata in crude glycerol anche per la natura igroscopica del glicerolo che tende assorbire umidità nel processo (Raman *et al.*, 2019).
- **Esteri**: sostanzialmente estere etilico o etilico che compongono il biodiesel presenti in tracce anche nel glicerolo che possono reagire con il catalizzatore in eccesso formando saponi.

I processi riportati in letteratura nella purificazione del glicerolo sono vari e comprendono distillazione, resine a scambio ionico, tecnologie di separazione con membrane, acidificazione seguiti da neutralizzazione ed estrazione di solvente (Hájek e Skopal, 2010). Tra questi il processo meno efficiente risulta essere la distillazione, come riportato da Sdrula (2010). Per questo motivo, nell'ottica di ottenere un prodotto ad elevata purezza tramite un processo di purificazione a più step (Xiao *et al.*, 2013), in letteratura viene riportato un processo di purificazione a due step come una valida rotta processistica. La purificazione in due step prevede i processi di acidificazione e scambio ionico seguiti poi dall'evaporazione dell'alcol residuo (metanolo o etanolo). La procedura operativa e la descrizione di ogni step sono riportati di seguito (Raman, 2019):

I. Primo step: Acidificazione

In questa prima fase il glicerolo grezzo viene acidificato utilizzando acido fosforico (H₃PO₄) portando la soluzione al pH indicato in un reattore batch miscelato. Le condizioni ottimizzate per questo step sono pH pari a 2, temperatura di 70°C e tempo di residenza pari a 40 minuti. Dopo interruzione della miscelazione per permettere la separazione delle fasi la soluzione risulta divisa in tre fasi: free fatty acids, glicerolo e sali inorganici, disposti su tre strati. Lo strato superiore ricco in acidi grassi viene separato per decantazione mentre i sali inorganici vengono rimossi grazie ad una filtrazione. Una ulteriore filtrazione risulta essere necessaria dopo la neutralizzazione di glicerolo per la rimozione dei sali formati dalla neutralizzazione (pH 7) ottenuta aggiungendo NaOH alla fase glicerolo.

II. Secondo step: Scambio ionico

Per questo step il glicerolo pretrattato viene inserito in un reattore a letto fisso riempito con resina a scambio ionico e un'essiccante solido (particelle di silice colloidale) per rimuovere l'umidità in eccesso. Come resina a scambio ionico viene scelta una Amberlyst 15, pretrattata con metanolo (soluzione 25% wt), per la rimozione degli ioni liberi presenti nella fase glicerolo. Per questo step le condizioni ottimizzate sono pari a temperatura di 22°C e un rapporto glicerolo/solvente pari al 60%.

In seguito a questi due step è necessario un passaggio di evaporazione per la rimozione del metanolo rimasto nel glicerolo purificato. Questo ultimo processo è particolarmente interessante per i produttori di biodiesel in quanto permette di recuperare parte del glicerolo e quindi risparmiare sui costi delle materie prime. Tuttavia, essendo il metanolo un composto con un ridotto costo di bulk è possibile che questo step venga omesso dagli stessi perché non risulta conveniente. Per questo è possibile dividere ulteriormente il glicerolo purificato in metilato e demetilato (Quispe *et al.*, 2013).

Questo capitolo restituisce quindi un panorama generale sul glicerolo come sottoprodotto della produzione di biodiesel, evidenziando alcuni aspetti fondamentali per poter poi trattare la valorizzazione di questo composto nei successivi capitoli.

3. Elettro-ossidazione glicerolo

3.1 Elettro-ossidazione di glicerolo in ambiente alcalino

Nel capitolo introduttivo di questo lavoro sono stati elencati diversi processi che permettono di ottenere diversi prodotti a valore aggiunto, partendo da un sottoprodotto come il glicerolo. La maggior parte dei composti ottenibili dall'ossidazione di glicerolo risultano essere utili intermedi per l'industria chimica, alimentare e farmaceutica oppure veri e propri prodotti ad elevato valore aggiunto, collocabili direttamente sul mercato (come riportato nella Sezione 1.6). Purtuttavia questi prodotti hanno ancora un impatto limitato sul mercato dato principalmente dai processi di produzione onerosi (Behr *et al.*, 2008). Principalmente le reazioni di ossidazione di glicerolo adottano condizioni operative che richiedono l'utilizzo di ossidanti in quantità stechiometriche (ad esempio permanganati, acido nitrico o acido cromico), inoltre queste metodologie di sintesi non sono selettive quindi in una reazione di una notevole quantità di composti non desiderati.

Processi enzimatici oppure microbici possono essere adatti per incrementare la selettività durante la reazione di ossidazione. Un esempio è rappresentato dalla produzione di diidrossiacetone (DHA) tramite l'utilizzo di un processo microbico, come riportato nella review di da Silva (2009). Questi processi microbici presentano però una velocità di conversione molto ridotta, la quale si ripercuote sui costi di processo. Per questo motivo l'utilizzo di questa tecnologia su scala industriale risulta ancora limitato.

La conversione di glicerolo in composti ossigenati ad alto valore aggiunto può anche essere portata avanti con l'utilizzo di reattori elettrochimici. Questa tecnologia presenta una serie di vantaggi per quanto riguarda la reazione di interesse. I più rilevanti risultano essere la non necessità di attivazione termica della reazione che consente un controllo maggiore sulla selettività oltre alle ridotte pressioni e temperature alle quali la reazione viene condotta in fase acquosa (Simões et al., 2012). Attraverso il controllo del potenziale applicato, il pH dell'elettrolita, la concentrazione di glicerolo e la portata alimentata al sistema (direttamente collegata al tempo di residenza) così come la formulazione del catalizzatore è possibile controllare efficacemente la velocità di reazione e la selettività verso i prodotti desiderati ottenibili dal processo. Una caratteristica peculiare dei reattori elettrochimici è quella di poter essere utilizzati sia come celle a combustibile sia come elettrolizzatori mantenendo sostanzialmente la stessa struttura. Utilizzando il reattore come cella elettrolitica è possibile ottenere la cogenerazione di composti a valore aggiunto ed idrogeno dall'ossidazione diretta di glicerolo all'anodo e la riduzione di acqua al catodo. La configurazione come cella a combustibile permette di ottenere la cogenerazione di prodotti a valore aggiunto e di energia elettrica tramite l'ossidazione diretta di glicerolo al lato anodico della cella, mentre al lato catodico avviene la riduzione dell'ossigeno. Per questo lavoro di tesi è stato scelto di approfondire l'applicazione di un reattore elettrochimico funzionante come cella a combustibile per l'ossidazione elettrochimica del glicerolo per due aspetti fondamentali:

• Il primo aspetto è legato proprio all'utilizzo di un processo elettrochimico che consenta di sviluppare la reazione desiderata, con la possibilità di controllare con più facilità la selettività della reazione, agendo su alcuni parametri caratteristici di una configurazione reattoristica di questo tipo (come già indicato nel parametro precedente: potenziale applicato, pH elettrolita, concentrazione e portata del combustibile, tipologia di catalizzatore).

• Il secondo aspetto considerato è stato la scelta di una configurazione a cella a combustibile perché garantisce la produzione di energia elettrica, imponendo una differenza di potenziale ai capi di ogni cella (poi raggruppate in stack per andare a formare il reattore elettrochimico). In questo modo è possibile unire la produzione di energia elettrica subito disponibile per la richiesta energetica operativa del processo oppure per essere immessa in rete, un'infrastruttura distribuita e strutturata. In contrapposizione, l'utilizzo di un elettrolizzatore avrebbe portato comunque alla produzione di composti a valore aggiunto da elettro-ossidazione di glicerolo ma in cogenerazione di idrogeno. Questo vettore energetico necessita però di ulteriori processi a valle del reattore (come disidratazione e compressione) per poter essere distribuito attraverso una rete che però non risulta ancora capillare come la rete elettrica.

Un'importante caratteristica dei reattori elettrochimici è la loro modularità. Questa tipologia di reattori risulta composta da un insieme di celle, nelle quali avviene effettivamente la reazione elettrochimica. Ogni cella risulta composta da: un collettore di corrente, un gas diffusion layer (contraddistinto dall'abbreviazione GDL) e una MEA (Membrane Electrode Assembly); sono presenti una coppia di collettori di corrente e gas diffusion layers ognuno relativo al lato anodico o catodico della cella. Un discorso diverso vale per la MEA che comprende il sistema catalitico anodico, il materiale che permette la conduzione ionica (in questo caso una membrana) e il sistema catalitico catodico, il tutto compreso fra i GDL e i collettori di corrente. In un reattore quindi le celle elettrochimiche risultano disposte in serie a formare uno stack. La differenza di potenziale applicata allo stack sarà la sommatoria delle differenze di potenziale applicate alle singole celle, mentre i reagenti (e di conseguenza i prodotti) vengono alimentati (ed estratti) parzializzando il flusso in ingresso (ed in uscita) al reattore per gestire correttamente ogni singola cella.

Ogni componente di una cella elettrochimica ricopre una precisa funzione che permette il corretto funzionamento della cella stessa. Di seguito viene riportata una breve descrizione della funzione delle varie parti, con riferimenti alla Figura 3.1 che riporta una rappresentazione schematica di una cella elettrochimica utilizzata come cella a combustibile. Partendo dalle estremità e muovendosi verso il centro della cella sono collocati:

- **Collettore di corrente**: svolge la funzione di collettore degli elettroni generati dalla reazione di ossidazione che avviene al lato anodico e li convoglia verso il circuito esterno. Il collettore posizionato al lato anodico permette invece che gli elettroni raggiungano il catalizzatore per portare avanti la reazione di riduzione.
- GDL (Gas Diffusion Layer): è formato da uno strato di materiale poroso e conduttivo, per questo solitamente è formato da fibre di carbonio in forma di foglio oppure tessuto. La doppia funzione di questo componente risulta connessa alla necessità di condurre elettroni da e verso lo strato catalitico (sul quale vengono prodotti o utilizzati) e, contemporaneamente, favorire la diffusione di reagenti e prodotti da e verso lo strato catalitico. Tenendo conto che i reagenti e i prodotti possono essere in fase diversa, per questa sezione della cella risulta fondamentale la scelta del materiale ma anche la struttura stessa di questo strato. Recentemente, infatti, la ricerca si sta spingendo verso GDL a più strati per assicurare la massima efficienza durante il funzionamento (Park *et al.*, 2012). Il GDL è identificato come "Porous C" in Figura 3.1.

• MEA (Membrane Electrode Assembly): rappresenta il "cuore" della cella infatti comprende sia il sistema catalitico (lato catodo e anodo) sia la membrana a scambio ionico. I sistemi catalitici elettrodici sono formati da una specie attiva (solitamente un metallo nobile) supportata su un supporto poroso a base carbonio. Questo supporto garantisce sia la conducibilità elettronica sia una elevata dispersione della specie attiva per renderla disponibile ai reagenti (dato che il supporto carbonioso è caratterizzato da una elevata porosità). Al lato catodico come specie attiva di solito viene utilizzato il platino (come evidenziato in Figura 3.1) dato che risulta essere il metallo nobile più attivo per la reazione di riduzione dell'ossigeno; mentre al lato anodico il catalizzatore utilizzato è solitamente a base di metallo nobile e deve essere molto attivo nei confronti della reazione di ossidazione, portata avanti a questo elettrodo (in questo caso il sistema catalitico anodico viene identificato come "Cata/C" in Figura 3.1) (Coutanceau *et al*, 2019).

La sezione centrale della cella è occupata dalla membrana a scambio ionico. Il ruolo di guesta membrana è quello di traferire ioni tra i compartimenti anodico e catodico, in questo modo permette di trasferire cationi o anioni dall'elettrodo nel quale sono generati a quello nel quale andranno a reagire (insieme anche agli elettroni provenienti dal circuito esterno). Nel caso di una membrana a scambio protonico (PEM - Proton Exchange Membranes) la membrana è in grado di trasferire protoni (H⁺) dall'anodo al catodo. Questa tipologia di membrana viene utilizzata quando l'elettro-ossidazione avviene in ambiente acido e solitamente sono realizzate in polimeri a base Nafion[®], poliammide sulfonata (SPI) o polibenzilimidazole (PBI) che subiscono impregnazione in soluzione acida per garantire la conducibilità protonica (Bai e Ho, 2010). In una membrana a scambio anionico (AEM – Anion Exchange Membrane) si ha un trasferimento di anioni (OH-) dal catodo all'anodo. Utilizzata per l'ossidazione elettrochimica in ambiente alcalino, è di solito realizzata in polipropilene, poliammide, alcol polivinilico (PVA) oppure, più recentemente, in politetrafluoroetilene (PTFE) trattati con soluzioni basiche per assicurare la conduttività anionica (Benipal et al., 2017). In Figura 3.1 la membrana è indicata come "Ion conductive membrane".



Figura 3.1: Cella elettrochimica per l'elettro-ossidazione di glicerolo in configurazione cella a combustibile, figura tratta da Coutanceau *et al.* (2019) con modifiche.

Non rappresentate in Figura 3.1 ma parte integrante della cella elettrochimica quando organizzata in stack sono le piastre bipolari (BPP – Bi-Polar Plates). Si posizionano tra le celle e posseggono una doppia funzione come collettori di corrente e come distributori/collettori del flusso di reagenti/prodotti in ingresso/uscita. Queste piastre devono essere composte di un materiale metallico per garantire la conducibilità elettronica, sono infatti queste i collettori di corrente, a contatto da un lato con il comparto anodico di una cella e dall'altro con il comparto catodico della cella successiva. Altra importante funzione che ricoprono le piastre bipolari è quella di distributori dei vari flussi in ogni comparto della cella, infatti devono assicurare una corretta distribuzione dei fluidi (in diverse fasi) su tutta la superficie catalitica degli elettrodi. Per fare questo vengono ricavati dei canali, tramite asportazione di materiale, i quali risultano organizzati in modo tale da assicurare una distribuzione omogenea dei flussi.

In letteratura scientifica sono presenti molti articoli, a partire dagli articoli di Wang et al. (2003) e Yang (2004), nei quali viene riportato che la cinetica dei processi elettrodici (ossidazione all'anodo e riduzione al catodo) è maggiore in mezzo alcalino rispetto a quanto avvenga in mezzo acido. Partendo da questa evidenza ci si è mossi nella direzione dello studio di questa reazione elettrochimica portata avanti in ambiente alcalino. Inoltre, dagli articoli di Fukuta et al. (2010) ed Ilie et al. (2011), risulta che già da diversi anni sono disponibili a livello commerciale delle membrane a scambio anionico, componente fondamentale nello sviluppo di un reattore elettrochimico adatto all'elettro-ossidazione di glicerolo in ambiente alcalino. Queste membrane non hanno ancora raggiunto un grado di sviluppo che ne permette la commercializzazione su larga scala ma, come discusso in precedenza e riportato da Benipal et al. (2017), si stanno facendo enormi passi avanti rispetto alla loro stabilità insieme alla riduzione del costo. Un altro aspetto di interesse per portare avanti questo processo in mezzo basico è quello per cui il flusso di anioni verso l'anodo, quindi in direzione opposta rispetto alle membrane a scambio cationico, porta ad un notevole aumento della conversione di combustibile (dato anche dalla maggiore cinetica) da cui si ha una minimizzazione del fenomeno di crossover. Questo avviene attraverso le membrane a scambio cationico (PEM) posizionate nelle celle a combustibili funzionanti ad alcoli: si ha che una parte del combustibile tende ad attraversare la membrana andando sia ad avvelenare il catalizzatore lato catodo sia causando una perdita di efficienza data dal combustibile non convertito nella reazione elettrochimica. Questi sono alcuni motivi che hanno portato alla scelta di sviluppare in questo lavoro di tesi un processo di elettroossidazione di glicerina in ambiente alcalino, rispetto al corrispettivo in ambiente acido.

3.2 Aspetti termodinamici dell'ossidazione elettrochimica di glicerolo

In un reattore elettrochimico avvengono delle reazioni di ossidoriduzione, in corrispondenza dei due elettrodi, catodo ed anodo. La tipologia di reazione che avviene ai due elettrodi è la riduzione al catodo e l'ossidazione all'anodo, rispettivamente. In configurazione cella a combustibile, come riportato in precedenza, il glicerolo viene ossidato al lato anodico, mentre a lato catodo dovrà essere alimentato un reagente per la reazione di riduzione. Il reagente catodico risulta essere ossigeno che, soprattutto a livello di ricerca, viene alimentato come gas puro (per ridurre eventuali limitazioni diffusive). Sono però in corso di sviluppo delle celle che utilizzano l'ossigeno contenuto nell'aria atmosferica come combustibile catodico, un esempio è riportato dal lavoro di Maya-Cornejo *et al.* (2016).

Un aspetto fondamentale da considerare quando si tratta di reazioni elettrochimiche è il potenziale standard di reazione. In generale, ogni reazione è caratterizzata da due parametri termodinamici: l'entalpia di reazione (ΔH_r) che definisce se una reazione è esotermica oppure endotermica e la variazione di energia libera di Gibbs (ΔG_r) che indica invece se una reazione avviene spontaneamente o meno. Queste due grandezze sono comunemente espresse in condizioni standard (273,15 K e 10⁵ Pa) e contraddistinte da un apice zero (ΔH_r^0 e ΔG_r^0). Dall'energia libera di Gibbs è possibile calcolare il potenziale standard di una reazione elettrochimica che rappresenta il potenziale termodinamico da applicare ad una cella (o semi-cella) affinché la reazione avvenga. La formula per calcolare il potenziale standard viene riportata di seguito (Equazione 3.1):

$$E^0 = \frac{-\Delta G_r^0}{n \cdot F} \tag{3.1}$$

Questa formula quindi lega la variazione di energia libera di Gibbs al potenziale standard di reazione attraverso due membri, presenti al denominatore: n rappresenta il numero di elettroni scambiati durante la reazione elettrochimica mentre F è la costante di Faraday che rappresenta la carica elettrica di una mole di cariche elementari (96485 C/mol).

In una cella elettrochimica nella quale la reazione avviene in ambiente alcalino, al lato catodico si ha la produzione di anioni (OH⁻) che poi vengono trasferiti al lato anodico dalla membrana a scambio ionico. Questi gruppi ossidrile sono generati dalla reazione di riduzione dell'ossigeno, in presenza di acqua, come indicato nella reazione 3.2:

Reazione di riduzione (lato catodo):

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \to 2OH^- \tag{3.2}$$

Questa reazione è caratterizzata da un valore di $\Delta H_r^0 = -217,97$ kJ/mol ed una variazione di energia libera di Gibbs associata alla reazione $\Delta G_r^0 = -77,21$ kJ/mol. Applicando quindi la equazione 3.1 è possibile ottenere il potenziale standard per questa semi reazione $E^0_{catodo} = -0,4$ V vs SHE. Come è possibile notare la variazione di energia libera di Gibbs per questa reazione è negativa, quindi la reazione è termodinamicamente favorita e non necessita di fornitura esterna di energia per avvenire ($\Delta G_r^0 < 0$).

Per quanto riguarda la reazione al lato anodico, questa non risulta essere univoca per tutte le celle a combustibile che utilizzano glicerolo. Infatti, una cella a combustibile di questo tipo può essere utilizzata sia per la produzione preponderante di energia elettrica (elettro-ossidazione totale di glicerolo) oppure per la produzione di composti a valore aggiunto e un'aliquota ridotta di energia elettrica (elettro-sintesi per riduzione parziale di glicerolo).

3.2.1 Generazione di energia elettrica da elettro-ossidazione totale di glicerolo

In una cella di questo tipo il prodotto desiderato è energia elettrica. Per massimizzare la quantità di energia elettrica ottenibile si procede verso un'ossidazione completa di glicerolo a biossido di carbonio. Così facendo, infatti, dalla reazione anodica vengono sviluppati 14 elettroni per molecola di glicerolo, come è possibile osservare dalla reazione 3.3.

Reazione di ossidazione (lato anodo):

$$C_3 H_8 O_3 + 200 H^- \to 3C O_3^{2-} + 14 H_2 O_2 + 14 e^-$$
(3.3)

Questa reazione è caratterizzata da $\Delta H_r^0 = 302$, 84 kJ/mol (reazione esotermica) ed una variazione di energia libera di Gibbs pari a $\Delta G_r^0 = -1321,85$ kJ/mol. Da questi dati

termodinamici, tramite l'Equazione 3.1, si ottiene un potenziale standard di reazione E^0 pari a 0,9786 V vs RHE. Un potenziale relativamente elevato come questo è necessario per portare avanti una ossidazione totale di glicerolo verso un prodotto che ha un bassissimo valore di mercato (CO₂) ottenendo allo stesso tempo la maggior quantità di elettricità possibile. L'espressione 3.4 rappresenta la reazione globale che avviene in una cella elettrochimica per la generazione preponderante di energia elettrica:

$$C_3H_8O_3 + \frac{7}{2}O_2 \to 3CO_2 + 4H_2O$$
 (3.4)

Di seguito vengono quindi riportati, integralmente anche a titolo di esempio, i valori delle grandezze termodinamiche che contraddistinguono questa reazione globale (3.4):

$$\Delta H_r^0 = 3\Delta H_f^0 (CO_2)_{gas} + 4\Delta H_f^0 (H_2 O)_{liq} - \Delta H_f^0 (glicerolo)_{liq}$$

= 3 × (-393,514) + 4 × (-285,84) - (-669,6)
= -2993,502 kJ/mol_{glicerolo} (3.5)

$$\Delta G_r^0 = 3\Delta G_f^0 (CO_2)_{gas} + 4\Delta G_f^0 (H_2 O)_{liq} - \Delta G_f^0 (glicerolo)_{liq} = 3 \times (-394,37) + 4 \times (-237,1) - (-438,52) = -1692,99 kJ/mol_{glicerolo}$$
(3.6)

$$E_{cella}^{0} = \frac{-\Delta G_{r}^{0}}{n \cdot F} = \frac{-(-1692,99)}{(14 \cdot 96485)} = 1,253 \, V \, vs \, SHE$$
(3.7)

3.2.2 Elettro-sintesi di composti a valore aggiunto da elettro-ossidazione parziale di glicerolo

All'anodo di una cella a combustibile, alimentando glicerolo, e altresì possibile generare dei composti a valore aggiunto tramite un'ossidazione parziale del reagente. I prodotti ottenibili dalla ossidazione parziale di glicerolo sono già stati riportati nella Sezione 1.6, di seguito saranno riportati gli aspetti termodinamici di questa reazione di elettro-ossidazione che avviene all'anodo.

Il potenziale anodico applicato influenza la selettività verso i prodotti, infatti applicando un potenziale maggiore è possibile ottenere prodotti di ossidazione più avanzata e una quantità maggiore di energia elettrica. In una cella di elettro-sintesi risulta però necessario valutare il valore commerciale che possiedono i vari composti per poter trarre il massimo profitto dal processo. In Tabella 3.1 sono riportati alcuni dei prodotti a valore aggiunto, insieme al potenziale standard di reazione da applicare per ottenerli dall'elettro-ossidazione di glicerolo e al loro valore di mercato.

Prodotto	Reazione anodica	Potenziale standard di reazione E ⁰ , V vs SHE	Prezzo di mercato, €/g (purezza, %)
Gliceraldeide	$C_3H_8O_3 + 20H^- \rightarrow C_3H_6O_3 + 2H_2O + 2e^-$	0,802	144,5 (98)
Acido glicerico	$C_3H_8O_3 + 40H^- \rightarrow C_3H_6O_4 + 3H_2O + 4e^-$	1,063	1534,3 (99)
Acido glicolico	$2C_3H_8O_3 + 100H^- \rightarrow 3C_2H_4O_3 + 7H_2O + 10e^-$	1,24	2767,8 (99)
Acido tartronico	$C_3H_8O_3 + 80H^- \rightarrow C_3H_4O_5 + 6H_2O + 8e^-$	1,157	1329,4 (97)
Acido mesossalico	$C_3H_8O_3 + 100H^- \rightarrow C_3H_2O_5 + 8H_2O + 10e^-$	1,116	119 (98)

 Tabella 3.1: Prodotti da elettro-ossidazione parziale di glicerolo corredati da rappresentazione di reazione anodica, potenziale standard di reazione e relativo valore di mercato (Elendu, 2017; Rahim *et al.*, 2020).

Come riportato in precedenza, per la generazione di un determinato composto a valore aggiunto è necessario applicare un certo potenziale elettrico alla semi cella. In questa applicazione il potenziale standard rappresenta una sorta di "soglia" per la selettività verso un determinato prodotto: imponendo quindi un certo potenziale è possibile ottenere solo i prodotti di elettro-ossidazione che hanno un potenziale standard di reazione minore.

Il potenziale standard rappresenta solamente la quota termodinamica del potenziale che è necessario applicare ad una cella (o se micella) per permettere ad una certa reazione chimica di procedere. Ogni elettrodo infatti ospita un sistema catalitico che permette di incrementare notevolmente la velocità delle reazioni di ossidoriduzione ed è caratterizzato da una certa sovratensione. Dato che questa sovratensione si aggiunge al potenziale standard E^0 , nella scelta del sistema catalitico è importante ridurre la scelta tra quelli che garantiscono una sovratensione di semi reazione minore. In aggiunta, il catalizzatore influenza la selettività verso il prodotto desiderato tra quelli ottenibili in base al potenziale applicato ai capi della cella.

Per le motivazioni elencate nel paragrafo precedente la scelta del sistema catalitico rappresenta un passaggio fondamentale nel processo di sviluppo di un reattore per l'ossidazione elettrochimica di glicerolo, influenzando l'energia da fornire al sistema (in termini di sovratensione), l'energia elettrica generata (in termini di cinetica elettrochimica) e i prodotti di reazione (in termini di selettività). La selezione del catalizzatore sarà quindi trattata approfonditamente nella sezione successiva (Sezione 3.3).

3.3 Catalizzatori anodici per elettro-ossidazione di glicerolo

Per lo studio della ossidazione di glicerolo è stato quindi scelto l'ambiente alcalino per quanto riportato in Sezione 3.1. Si è quindi passati alla selezione del catalizzatore adatto per portare avanti questa reazione, secondo i parametri che verranno definiti in seguito.

Nella scelta del catalizzatore per l'ossidazione di glicerolo al lato anodico del reattore elettrochimico è stata eseguita una ricerca approfondita tra i vari sistemi catalitici presenti nella letteratura scientifica. La ricerca è stata incentrata sul lato anodico della cella elettrochimica per riuscire ad analizzare un numero di articoli maggiore e quindi avere una panoramica più completa sui dati presenti in letteratura. Per il lato catodico è stato scelto un catalizzatore Pt/C dato che risulta essere il più diffuso ed in grado di garantire elevate prestazioni nella reazione di riduzione di ossigeno.

Per poter confrontare i catalizzatori presenti nei diversi articoli sono state considerate la natura dell'elettrolita e la sua concentrazione, la sovratensione al quale la semireazione anodica avviene ed infine la densità di corrente specifica che viene generata dalla reazione elettrochimica, riportata come magnitudo di picco anodico. L'attenzione in questo studio è stata rivolta ai parametri di magnitudo di picco anodico e sovratensione di semi reazione. Il primo parametro rappresenta la capacità di un elettro-catalizzatore di produrre una determinata densità di corrente per unità di massa (mA/mg_{CAT}), infatti in un reattore elettrochimico la densità di corrente di una singola cella si somma con quelle delle altre celle (raggruppate in stack) dando come risultato la corrente effettiva prodotta dal reattore in questione. Il secondo parametro, la sovratensione di semi reazione (anodica), rappresenta la tensione applicata ad una singola cella per permettere alla reazione elettrochimica di procedere e, di conseguenza, è legato alla tensione applicata ai capi del reattore elettrochimico (essendo le singole celle organizzate in stack, quindi in serie). Risulta importante evidenziare che alcuni dei catalizzatori presenti in letteratura sono formati da nanoparticelle senza supporto che vengono depositate direttamente sull'elettrodo di lavoro per i test elettrochimici.

In Tabella 3.2 vengono riportati i vari catalizzatori individuati negli articoli analizzati, congiuntamente ai parametri utili per la determinazione del materiale più adatto per l'applicazione desiderata.

Catalizzatore	Elettrolita concentrazione, (mol/L)	Sovratensione di semi reazione (η), V vs RHE	Magnitudo di picco anodico, mA/mgCAT	Riferimenti
ALD(TiO ₂)-Au/C	KOH (0,1)	0,4232	960,4	Han <i>et al.</i> , 2018
AuAg ₄ Pd _{0,1} /C	KOH (2)	0,3320	26490	Yongprapat <i>et al.</i> , 2019
Au(10%)-Ag/C	KOH (2)	0,6695	3040	Yongprapat <i>et al.</i> , 2018
Au(0,3%)-Ag/RGO	NaOH (0,5)	0,3617	381200	Jin <i>et al</i> ., 2016
Au ₃ Ag/C	KOH (1)	0,9941	1810	Gracia <i>et al.</i> , 2015
Au(60%)-Pt(40%)/Ni foam	NaOH (0,1)	1,537	N/A	Schichtl <i>et</i> <i>al.</i> , 2020
Au-Pt/PMC	KOH (0,1)	0,2322	1020	Wang <i>et al.</i> , 2018
Co ₃ O ₄ @CoP	KOH (1)	0,5315	115	Zhou <i>et al.</i> , 2017
Ni90Bi10	KOH (1)	0,7174	436,5	Houache <i>et al.</i> , 2020
Ni-NGr/GCE	NaOH (0,1)	0,8842	509,6	Shabnam <i>et</i> <i>al.</i> ,2018

Tabella 3.2: Raccolta elettro-catalizzatori anodici e relative prestazioni unitamente alle condizioni operative con le quali sono state ottenute.

continua

Ni ₈₀ Pd ₂₀ NPs	KOH (1)	0,7033	425	Houache <i>et</i>
	()	,		<i>al.</i> , 2019
Pd-Ag-S NPs	KOH (1)	0,1631	3510	wang <i>et al.</i> , 2019
Pd-Au@Ag NPs	KOH (0 1)	0 8082	N/A	Zhou <i>et al.</i> ,
	KOII (0,1)	0,0002	14/11	2019b
PdAu/HNTs	KOH (1)	0,0359	1830	Cai <i>et al.</i> , 2016
		0.0466		Mello <i>et al.</i> ,
Pd-Au irr	NaOH $(0,1)$	0,8466	N/A	2019
Pd ₁ Au ₁ NG	KOH (1)	0,1631	8700	Xu <i>et al</i> ., 2017
	KOU (1)	0.4150	500	Rezaei <i>et al.</i> ,
Pd-Au/NPSS	KOH (1)	0,4159	580	2016
Pd-Au/P-Se-C	KOH (0,1)	0,2399	580	Dong <i>et al.</i> , 2018
				Vahya et al
Pd ₁ Au ₁ VGCNF	NaOH (0,5)	0,0829	1722,4	2019
Pd-Au/VGCNF	NaOH (6)	0.1720	N/A	Yahya <i>et al.</i> ,
				2017
Pd ₁ Cu ₃	KOH (1)	0,7463	600	Serov <i>et al.</i> , 2016
Pd _{50,2} Cu _{38,4} Pt _{11,4}	KOH (1)	0,1834	9700	Yang <i>et al.</i> ,
				Z020 Thong at al
Pd-Fe-Pb NWs	KOH (0,5)	0,8920	1450	2019
P-doped Pd/CNT	KOH (0.5)	0 1637	254.6	Ahmad et al.,
	Roll (0,5)	0,1057	23 1,0	2020
Pd ₃ Mo VC	KOH (1)	0,0524	1660	Fathirad <i>et</i>
		,		<i>al.</i> , 2017
Pd nanosheets	NaOH (0,5)	0,2001	1500	Zhang <i>et al.</i> , 2016
				Kang at al
Pd-NiO _x -P/C	KOH (0,1)	0,2476	3640	2017
$Pd_{0.77}Pb_{0.22}$	KOH (1)	0.0029	500	Asset et al.,
1 00,771 00,25	Kon (1)	0,0027	500	2018
Pd ₂ Pb NCs	KOH (1)	0,2044	2200	Xu <i>et al</i> ., 2018b
· · · ·				Ran et al
Pd ₃ Ru/NC	KOH (0,25)	0,2392	780	2019
Pd-WO _{2.75} NB	KOH (1)	0,0847	5047,8	Karuppasamy
	× /		,	<i>et al.</i> , 2019
$\frac{\text{Poly}[N1(\text{salen})(\hat{u})N1(OH)_2]}{\text{NPs}}$	NaOH (1)	0,6719	N/A	Bott-Neto <i>et</i> <i>al.</i> , 2019
		0 - 1		Garcia <i>et al.</i>
Pt-Ag/MnO _x /C	KOH (1)	0,7463	3040	2017
Pt_Agelatone	KOH (0.1)	0 7315	NI/A	Zhou et al.,
	KOII (0,1)	0,7313	1 N/ A	2019a

continua

Pt ₁ Au ₁ NWs	KOH (1)	0,1631	5720	Xu <i>et al.</i> , 2018a
Pt-Au-Pd-Ag NPs	KOH (0,1)	0,8466	111,3	Zhou <i>et al</i> ., 2020
PtBi _(-0,15) /NCNTs (D)	KOH (1)	0,7463	16350	Ning <i>et al</i> ., 2019a
Pt-Co EDNC/C	KOH (1)	-0,0392	1200	Du <i>et al.</i> , 2019
Pt-CeO _{2-x} GNS	KOH (0,1)	0,0520	3,5	Chen <i>et al</i> ., 2019
Pt _{0,24} Cu _{0,76} /C	NaOH (0,1)	0,6932	520	Castagna <i>et</i> <i>al.</i> , 2019
Pt-Cu-Co NCs	KOH (1)	0,7050	3519,9	Zhai <i>et al</i> ., 2018
Pt-Ni(OH) ₂ /C	KOH (0,3)	0,0665	45	Velàzquez- Hernàndez <i>et</i> <i>al.</i> , 2019
Pt-Pd-gCN/CB	NaOH (1)	0,0392	3281	Quian <i>et al.</i> , 2015
Pt@Pd NPs	KOH (1)	0,1053	17,9	Zhou <i>et al</i> ., 2018a
Pt70Pd24Ni6/RGO	NaOH (1)	0,0805	5370	Bhunia <i>et al.</i> , 2018
Pt-Rh-Ni/GNS	KOH (0,1)	0,0749	3934	Zhou <i>et al</i> ., 2018b
Pt-Ru nanocages	KOH (1)	0,0434	6270	Zhao <i>et al</i> ., 2020
Pt-SCNT (100-EG)	KOH (1)	0,0434	3512,7	Ning <i>et al.</i> , 2019b
Pt ₄ Sn ₁ CNCs	KOH (1)	0,7463	3982,4	Li <i>et al</i> ., 2019
Rh/C	KOH (2)	0,3404	1839	Pagliaro <i>et al.</i> ,2017

Sulla base di questi dati è stata effettuata un'analisi per determinare quali fossero i catalizzatori dalle prestazioni migliori per il processo preso in esame tra tutti quelli analizzati dalla letteratura. In questa analisi parametri risultano essere due: la densità di corrente generata all'anodo e la sovratensione di reazione anodica. Risulta quindi opportuno scegliere una rappresentazione grafica che permettesse di confrontare i vari sistemi catalitici sulla base dei due parametri definiti in precedenza. La rappresentazione grafica scelta è quella riportata in Figura 3.2.

Questo grafico presenta sull'asse delle ascisse la sovratensione della reazione anodica (elettro-ossidazione di glicerolo), espresso in Volt e misurato rispetto all'elettrodo di riferimento standard ad idrogeno (RHE – Reversible Hydrogen Electrode). Sull'asse delle ascisse viene invece riportata la densità di corrente generata dalla reazione lato anodo, questa grandezza è normalizzata rispetto alla massa di specie attiva depositata sull'elettrodo di lavoro per ottenere un insieme di dati coerenti (dato che il carico di specie attiva depositato sull'elettrodo varia in base alle diverse condizioni operative adottate). In questa

analisi quindi i diversi sistemi catalitici sono caratterizzati come punti di coordinate pari ai due parametri di interesse. Di conseguenza si è rivelato utile identificare e circoscrivere una zona grafica all'interno della quale si sarebbero dovuti posizionare i sistemi catalitici rivelatasi maggiormente adatti all'applicazione. Questa procedura di ottimizzazione ha portato all'identificazione dell'area grafica da un contorno di colore verde.



Figura 3.2: Rappresentazione grafica delle prestazioni dei sistemi catalitici anodici analizzati per l'elettro-ossidazione di glicerolo in ambiente alcalino. Sui due assi sono riportati i parametri di 28 interesse nell'analisi (sovratensione di semireazione anodica e densità di corrente specifica) e

⁵ interesse nell'analisi (sovratensione di semireazione anodica e densita di corrente specifica) e contornata di verde è l'area grafica che rappresenta le prestazioni ottimizzate per l'applicazione.

Grazie al confronto grafico sono stati individuati alcuni sistemi catalitici anodici che potessero essere adatti per l'applicazione al processo di elettro-ossidazione di glicerolo. Tra tutti i catalizzatori analizzati dalla letteratura ne sono stati scelti tre per essere studiati approfonditamente. Di questi tre sistemi catalitici due appartengono all'area grafica che rappresenta i catalizzatori ottimizzati dal punto di vista della densità di corrente anodica rispetto la sovratensione necessario per generarla, mentre un terzo sistema catalitico presenta una sovratensione maggiore che però risulta bilanciato da una elevatissima densità di corrente generata all'anodo.

I tre sistemi catalitici che verranno analizzati più approfonditamente nella sezione successiva (Sezione 3.4) sono i seguenti:

- Un sistema catalitico composto dalle specie attive platino e rutenio, organizzati in strutture tridimensionali cave. Questo catalizzatore verrà identificato d'ora in avanti con la denominazione **Pd-Ru nanocages** ed è contraddistinto da una ridotta sovratensione di reazione.
- L'altro sistema catalitico con caratteristiche ritenute interessanti per uno studio più approfondito è quello composto da una lega tripla di palladio, rame e platino. Contraddistinto da una sovratensione intermedia garantisce però una soddisfacente densità di corrente anodica ed è identificato come Pd(50,2)Cu(38,4)Pt(11,4).
- Il terzo catalizzatore presenta, come riportato in precedenza, una elevatissima densità di corrente e per questo è stato incluso in questa analisi nonostante la sovratensione di reazione sia superiore a quello degli altri due sistemi catalitici. Questo sistema catalitico viene indicato, come riportato in letteratura scientifica (Jin *et al.*, 2016), con l'identificativo Au(0,3%)-Ag/RGO.

3.4 Sintesi e caratteristiche dei sistemi catalitici anodici selezionati

Nella seguente sezione sono riportate le procedure di sintesi e la caratterizzazione dei catalizzatori che si sono rivelati maggiormente adatti all'applicazione, dai dati riportati in letteratura scientifica ed analizzati nella sezione precedente (Sezione 3.3).

3.4.1 Pd-Ru nanocages

Per migliorare le prestazioni dei sistemi catalitici a base palladio è possibile incorporare una certa quantità di rutenio per formare una lega. In questi catalizzatori nei quali i metalli sono in lega non solo è possibile ottenere un'attività più alta, modulando la struttura elettronica degli elementi, ma anche migliorare la resistenza all'avvelenamento da CO (Bianchini e Shen, 2009; Kusada *et al.* 2014). Inoltre, rispetto ad altri metalli nobili come Pt e Rh, il rutenio è più abbondante nella crosta terrestre con un prezzo di circa un terzo rispetto al Pt. La struttura a "gabbia" permette un'alta dispersione della specie attiva e un controllo preciso delle strutture superficiali, utile per ottimizzare la distribuzione dei siti attivi (Tian *et al.*, 2019). Questa morfologia è caratterizzata da una struttura cava con pareti sottili e porose ed unita alla formulazione atomica

Come riportato da Zhang *et al.* (2018) un metodo efficace per la sintesi di nanostrutture a gabbia risulta essere la sostituzione galvanica, metodo caratterizzato dalla riduzione spontanea di ioni metallici a spese della riduzione di un templante sacrificale. Purtroppo, la sostituzione galvanica tra Pd e Ru(III) non è termodinamicamente favorita (Zhang *et al.*, 2013), quindi nella sintesi vengono inseriti degli ioni I⁻ che, grazie all'effetto

ligando, formano ioni PdI_4^{2-} che sono caratterizzati da un potenziale di riduzione più basso pari a 0,18 V vs SHE. Grazie a questo accorgimento, sviluppato da Zhao *et al.* (2020), è possibile applicare la sostituzione galvanica tra gli atomi di Pd e Ru(III) (con potenziale di riduzione pari a 0,39 V vs SHE) e ottenere quindi le nanostrutture a "gabbia" formate da Pd con atomi di Ru localizzati su vertici e angoli, in grado di catalizzare efficacemente l'ossidazione di glicerolo.

La sintesi di queste nanoparticelle avviene in due fasi: la formazione di nanocubi di Pd seguita dalla sostituzione galvanica con Ru. La sintesi dei nanocubi di Pd avviene in soluzione acquosa contenente KBr, PVP e acido acetico riscaldata ad 80°C per 10 minuti, durante i quali viene iniettato il precursore Na₂PdCl₄, per poi reagire per 3 h. Dopo aver raffreddato la soluzione in acqua e ghiaccio, vengono ottenuti dei nanocubi di Pd di di mensioni da 6 a 18 nm (in base alla quantità di KBr o KCl inserita inizialmente). Quindi i nanocubi di Pd di lato 18 nm vengono inseriti in una soluzione di PVP, TEG, NaI e Ru(acac)₃ (I:Ru³⁺=10:1 molare) che viene riscaldata a 180°C per 20 minuti in bagno d'olio. Passato questo tempo le nanoparticelle di Pd e Ru sono raccolte per centrifugazione e risciacquate con acetone e acqua deionizzata (Zhao *et al.*, 2020).

Come è possibile osservare dalla Figura 3.3 le nanoparticelle sintetizzate con questo metodo permettono di ottenere un'elevatissima densità di corrente, pari a 6,27 A/mg_{Pd}, durante l'elettro-ossidazione di glicerolo (soluzione di glicerolo 1 M in KOH 1 M). Questo picco di corrente ha una magnitudine dieci volte maggiore rispetto a quella ottenibile utilizzando un catalizzatore Pd/C commerciale, a parità di potenziale applicato (0,845 V vs SHE). Lo stesso catalizzatore mantiene performance molto elevate anche dopo 1000 cicli con una densità di corrente anodica pari a 3,71 A/mg_{Pd}.



Figura 3.3: Voltammetrie cicliche in presenza di glicerolo 1 M e in ambiente alcalino (KOH 1 M) dei catalizzatori Pd-Ru nanocages e Pd/C (commerciale). Curve ottenute con catalizzatore appena depositato e dopo 1000 cicli a 50 mV/s, figura tratta da Zhao et al. (2020) con modifiche.

Le elevate prestazioni di questo sistema catalitico si possono collegare alla struttura tridimensionale delle nanoparticelle e all'effetto ligando derivante dalla lega tra palladio e

rutenio. L'effetto ottenuto con la struttura cava e pareti sottili e porose delle nanoparticelle è quello di incrementare l'efficienza di utilizzo degli atomi metallici quindi l'attività massica. Inoltre, l'effetto della lega tra Pd e Ru porta, grazie alla modificazione della struttura elettronica degli elementi, a formare una superficie che favorisce il trasferimento di carica elettronica, desorbimento degli intermedi carboniosi e scissione dei legami C-C nelle molecole di alcol (Mahata *et al.*, 2016). I piani cristallini predominanti del sistema catalitico Pd-Ru nanocages possiedono orientazione [100], dimostratasi più attiva dell'orientazione [111] nell'ossidazione di alcoli in quanto forma legami più forti con queste molecole favorendo la scissione dei legami C-C (Wang e Liu, 2008). La presenza di atomi di Ru mitiga la possibilità di avvelenamento da parte di CO, dato che riduce l'energia di adsorbimento di CO sulla superficie del metallo, in particolare la disposizione a facce centrate degli atomi di rutenio risulta maggiormente attiva verso l'ossidazione di CO, riducendo così la possibilità di avvelenamento (Kusada *et al.*, 2013). Secondo le evidenze espresse in precedenza è possibile spiegare la maggiore attività e durabilità del catalizzatore a base di Pd e Ru nanostrutturato rispetto alla controparte commerciale Pd/C.

$3.4.2 \quad Pd_{(50,2)}Cu_{(38,4)}Pt_{(11,4)}$

Il sistema catalitico è una lega tripla di Pd, Cu e Pt caratterizzato da nanoparticelle con struttura icosaedrica (poliedro a 20 facce). La sintesi di un catalizzatore con una nanostruttura regolare permette di aumentare notevolmente il numero di angoli e vertici delle nanoparticelle, aumentando quindi i difetti superficiali e di conseguenza i siti attivi sulla superficie. Per questo motivo negli ultimi anni la ricerca si è spinta verso la sintesi di nano cristalli poligonali uniformi, come riportano gli articoli di Tian et al. (2007) e Huang et al. (2011). La sintesi di nanoparticelle tri metalliche presenta però alcune criticità, tra le quali i diversi potenziali di riduzione dei precursori metallici e la possibilità di avere delle difformità a livello di reticolo cristallino. Nonostante gli aspetti critici elencati in precedenza, la sintesi di nanoparticelle formate da atomi di diversi elementi crea siti attivi con diversa funzione grazie agli effetti elettronici (effetto ligando e locale modifica della distanza interatomica) e/o effetti sinergici dei diversi elementi (Chao et al., 2017). Grazie a queste nuove funzionalità, unite ai vantaggi di una nanostruttura ordinata, è possibile ottenere dei sistemi catalitici con prestazioni molto elevate. In particolare, il sistema catalitico in esame, caratterizzato come Pd-Cu-Pt IHs (icosahedrons), è caratterizzato da elevata attività nei confronti dell'elettro-ossidazione di glicerolo in ambiente alcalino alle temperature di funzionamento delle celle a combustibile (70°C).

La sintesi di queste nanoparticelle è una tecnica "one-pot". I precursori delle specie metalliche sono composti definiti come acetilacetonati (acac). Il protocollo di sintesi impone quindi l'inserimento di Pd(acac)₂, Cu(acac)₂ e Pt(acac)₂ in una soluzione di oleilammina e N,N-dimetilformammide. Alla soluzione vengono anche aggiunti un riducente ed un templante, DTAB e citrato trisodico diidrato, rispettivamente. Dopo miscelazione per 30 minuti per ottenere una sospensione omogenea, questa viene trasferita in un'autoclave riscaldata a 180°C per 24 ore. Infine, le nanoparticelle sono separate grazie a cinque cicli di centrifugazione (8000 rpm per 15 min) e lavaggio con soluzione di toluene ed etanolo (1:3 vol/vol) e conservate in soluzione di etanolo. In Figura 3.4 è possibile osservare alcune delle nanostrutture ottenibili con questa sintesi, grazie ad immagini ottenute con la microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM).



Figura 3.4: Immagini HRTEM, tracciati FFT e modelli geometrici delle nanoparticelle identificate come $Pd_{50,2}Cu_{38,4}Pt_{11,4}$ (tempo di sintesi pari a 24 h), figura tratta da Yang et al. (2020) con modifiche.

Utilizzando una tecnica elettrochimica come la voltammetria lineare (LSV – Linear Sweep Voltammetry) è possibile osservare che il potenziale di attivazione del catalizzatore commerciale a base palladio (Pd black) è maggiore rispetto a quello del corrispettivo a base Pt (Pt black) per quanto riguarda l'ossidazione di glicerolo. Per questo l'introduzione di una certa aliquota di Pt in un catalizzatore a base Pd come quello in esame può ridurre decisamente il potenziale di attivazione e quindi aumentare la cinetica di conversione di glicerolo (Yang *et al.*, 2020). Con questo sistema catalitico, infatti, è possibile raggiungere elevate densità di corrente (9700 A/mg_{Pt+Pd}) durante la reazione di elettro-ossidazione di glicerolo, con condizioni operative pari ad una concentrazione di glicerolo 1 M in KOH 1 M e ad una temperatura di 70°C.

L'elevata attività verso questa reazione di ossidazione può essere spiegata attraverso l'analisi XPS dei campioni, infatti si evidenzia la presenza di una lega superficiale di Pd, Cu e Pt (NSA – Near Surface Alloy). La formazione di questa lega porta alla nascita di un forte effetto elettronico tra gli atomi metallici che influenza l'energia di legame che queste specie attive saranno in grado di creare con le specie adsorbite (in questo caso le molecole di glicerolo e i suoi prodotti di ossidazione). La NSA non solo porta a formare legami più deboli con i reagenti ma permette anche un desorbimento dei prodotti più rapido rispetto ai catalizzatori monometallici, risultando in una cinetica catalitica maggiore (Villa *et al.*, 2015). A questo si aggiunge l'effetto dato dalla presenza della struttura icosaedrica che, presentando un numero maggiore di vertici ed angoli data la configurazione geometrica, permette di ottenere più atomi superficiali difettivi e di conseguenza un maggior numero di siti attivi sulla superficie delle nanoparticelle.

Infine, la presenza di atomi superficiali di rame permette una dissociazione/attivazione più semplice delle molecole di acqua per formare specie reattive ossigenate OH⁻. Questo comportamento delle specie a base di ossido di rame è identificato come "oxophilic effect" in letteratura e consiste nelle seguenti reazioni (Wu *et al.*, 2019):
$$Cu - O + H_2 O + 2e^- \leftrightarrow Cu + 2OH^-$$

$$Cu + OH^- \rightarrow Cu - OH_{ads} + e^-$$

(3.11)

Grazie alla sinergia dei meccanismi introdotti in precedenza è possibile spiegare le prestazioni che questo sistema elettro-catalitico esprime per la reazione di elettroossidazione di glicerolo in ambiente alcalino.

3.4.3 Au(0,3%)-Ag/RGO

In questo sistema catalitico è presente oro come specie attiva, questo elemento viene utilizzato ampiamente come materiale elettrodico per l'elettro-ossidazione di glicerolo in ambiente alcalino per la sua alta attività e buona resistenza all'avvelenamento (Gomes e Tremiliosi-Filho, 2011; Zhang *et al.*, 2012). L'altro metallo nobile presente nel catalizzatore è argento che però presenta una bassa elettro-attività verso l'ossidazione di alcoli, essendo però caratterizzato da un costo molto minore dell'oro. Per questo motivo per la sintesi è stato scelto un metodo che permettesse la modifica superficiale delle nanoparticelle di Ag/RGO inserendo una ridotta quantità di Au per ottenere un catalizzatore che permettesse di avere prestazioni uguali o superiori rispetto ad Au/RGO nell'elettro-ossidazione di glicerolo.

Il protocollo di sintesi per questo catalizzatore prevede tre fasi successive di sintesi: preparazione del supporto, sintesi di nanoparticelle di Ag su supporto ed elettro-deposizione di Au sulle nanoparticelle di Ag. La prima fase consiste nella sintesi di ossido di grafite. Questo supporto viene ottenuto ossidando fiocchi di grafite in presenza di KMnO₄ e H₂SO₄ attraverso una procedura sperimentale denominata metodo di Hummers modificato (Hummers e Offeman, 1958). Quindi il supporto viene dispeso in acqua bi-distillata per ultrasonicazione. Viene quindi inserito il precursore di argento (Ag₂SO₄) e la sua riduzione viene ottenuta utilizzando una soluzione 0,25 M di NaBH4. Dopo precipitazione e separazione si ottengono nanoparticelle di Ag supportate su ossido di grafite. Quindi la fase successiva risulta essere quella di elettrodeposizione di Au su nanoparticelle di Ag/RGO. Viene quindi preparato un ink di nanoparticelle Ag/RGO per poi depositarlo sull'elettrodo di lavoro (WE - Working Electrode) in una cella a tre elettrodi, contro-elettrodo (CE) a spirale di Pt ed elettrodo di riferimento (RE) SCE (Standard Calomel Electrode). Il processo di elettro-deposizione viene condotto in H₂SO₄ inserendo il precursore di oro, HAuCl₄, e applicando un potenziale costante di +0,3 V vs SCE per 1 secondo. Infine, dopo lavaggio con acqua bi-distillata, si ottiene il sistema catalitico Au(0,3%)-Ag/RGO. Utilizzando la tecnica di elettro-deposizione è possibile depositare una quantità molto ridotta di specie attiva (Au) infatti, a sintesi avvenuta, si ha un rapporto atomico tra Au e Ag pari a 1:303 corrispondente ad una percentuale atomica di Au pari a 0,3% rispetto al carico metallico totale presente nel catalizzatore.

A livello pratico, questa tecnica consente di modificare le nanoparticelle di Ag/RGO con una quantità molto ridotta di Au che risulta molto attivo nella elettro-ossidazione di glicerolo. In questo modo è possibile ridurre il costo del sistema catalitico, dato che Ag ha un costo di 0,67 €/g rispetto al costo di Au che arriva a 52,25 €/g (BASF, 2020), se il materiale così sintetizzato presenta caratteristiche simili o migliori rispetto al catalizzatore Au/RGO. Come è possibile osservare dalle voltammetrie cicliche ottenute in ambiente alcalino (glicerolo 0,1 M in NaOH 0,5 M con velocità di scansione pari a 50 mV/s) riportate da Jin *et al.* (2016), non solo il catalizzatore bimetallico ha le stesse prestazioni di quello composto esclusivamente da oro, la densità di corrente generata dall'elettro-ossidazione di

glicerolo è maggiore per il catalizzatore formato da Au e Ag rispetto al corrispettivo monometallico (Au/RGO) come riportato in Figura 3.5.



Figura 3.5: Voltammetrie cicliche (CV) in presenza di glicerolo (1 M) e in ambiente alcalino (NaOH 0,5 M) per il catalizzatore bimetallico (Au(0,3%)-Ag/RGO) e i corrispettivi catalizzatori monometallici (Ag/RGO e Au/RGO). Velocità di scansione 50 mV/s, figura tratta da Jin et al. (2016) con modifiche.

Le performance catalitiche simili di Au(0,3%)-Ag/RGO e Au/RGO rivelano che la specie attiva è proprio Au, mentre Ag ricopre un ruolo di promotore della reattività elettrochimica, attraverso l'effetto bifunzionale (Jin et al., 2016). Come riportato in letteratura (Dietterle et al., 1995) il potenziale di carica zero di Ag è minore rispetto a quello di Au, quindi l'adsorbimento di gruppi OH⁻ su Ag per formare Ag-OH_{ads} avviene molto più facilmente rispetto allo stesso processo con Au. Inoltre, il legame Ag-O può essere rotto a potenziali minori sulla superficie del catalizzatore bimetallico rispetto a quello che avviene su Ag/RGO, come si può dedurre dalle CV in azoto riportate dal paper di riferimento (Jin et al., 2016). Per questi motivi la reazione tra glicerolo adsorbito sui siti attivi di Au e gruppi ossidrile adsorbiti sugli atomi di Ag, per ottenere l'ossidazione della molecola di alcol, nel catalizzatore bimetallico avvengono velocemente e con maggiore efficienza. Dai test elettrochimici effettuati al variare del contenuto di Au emerge che all'aumentare della quantità di questo metallo i cluster di Au crescono determinando un aumento di siti attivi disponibili per il glicerolo, ma anche un indebolimento dell'effetto sinergico tra siti di Au e Ag riportato in precedenza. Questi due fenomeni hanno effetto opposto sull'attività catalitica. Dalle prove elettrochimiche effettuate con catalizzatori Au-Ag/RGO con un contenuto di Au crescente (0,3%, 0,6%, 1,2%, 2,3% molare) emerge che i catalizzatori con un maggiore carico di Au hanno prestazioni elettro-catalitiche minori verso la reazione di interesse, per questo motivo quindi è possibile dedurre che la penalizzazione dell'effetto sinergico dei siti di Au e Ag influenza maggiormente l'attività catalitica rispetto a quanto migliora la stessa attività l'aumento del numero dei siti attivi di Au.

4. Tecniche sperimentali di sintesi e caratterizzazione elettrocatalizzatori

4.1 Prodotti chimici utilizzati

I reagenti utilizzati per le sintesi sono: solfato di argento (Ag₂SO₄) 99% wt. acquistato da Riedel-de Haen. Nitrato di argento (AgNO₃) 99,5% wt., Cloruro di oro (III) triidrato (HAuCl₄) 99,9% wt., boroidruro di sodio (NaBH₄) 98% wt., nitrato di palladio (II) (Pd(NO₃)₂ 99% wt., acetato di rame (II) (C₆H₆CuO₄) 98% wt., esaidroplatinato Pt (II) diidrato (H₂Pt(OH)₆) 99,9% wt., cloruro di rame (CuCl₂) 99% wt., glicerolo (C₃H₈O₃) 99% wt., Nafion[®] soluzione 5% wt., 2-propanolo (C₃H₈O) 99,5% wt., acido glicolico (C₂H₄O₃), acido ossalico biidrato (C₂H₂O₄·2H₂O), diidrossiacetone (C₃H₆O₃), acido formico (CH₂O₂) 98% wt., acido L-ascorbico (C₆H₈O₆) 99% wt. acquistati da Sigma-Aldrich. Acido cloridrico (HCl) 37% wt. acquistato da Merck. Idrossido di potassio (KOH) 87% wt. ed acido tartronico (C₃H₄O₅) 97% wt. acquistati da Fluka. Idrossido di sodio (NaOH) 98,5% wt. acquistato da Carlo Erba.

Azoto e argon utilizzati provengono da bombole SIAD con purezza 99,999%. Tutte le soluzioni acquose sono preparate con acqua deionizzata mentre gli ink catalitici sono preparati con acqua ultra-pura ottenuta da sistema Millipore Milli-Q (resistività > 18 m Ω /cm).

4.2 Sintesi elettro-catalizzatori

In questa parte sperimentale è stato scelto come metodo di sintesi che utilizza i polioli. Viene definita come "polyol synthesis" la sintesi in fase liquida che utilizza poli-alcoli ad alto punto di ebollizione ed è diretta principalmente verso la creazione di nanoparticelle. Dal punto di vista chimico la famiglia dei polioli ha come principali componenti glicole etilenico (EG), glicole dietilenico (DEG), glicole polietilenico (PEG) (caratterizzato da un elevatissimo numero di gruppi etilenici in struttura ed un peso molecolare fino a 100000 g/mol) oltre a butandiolo (BD), propandiolo (PDO) e glicerolo (GLY). I composti più utilizzati nella sintesi di nanoparticelle sono EG, DEG, BD e GLY (Dong *et al.*, 2015). Questo metodo è stato utilizzato per la prima volta nel 1989 da Fievet, Lagier e Figlarz (Fievet *et al.*, 1989) ed è caratterizzato da numerosi vantaggi tra i principali si annoverano:

- L'elevato numero di rappresentanti della famiglia dei polioli permette una elevata adattabilità e flessibilità di questo metodo di sintesi. Risulta infatti possibile variare la polarità e aumentare la densità della fase liquida, oltre al punto di ebollizione, utilizzando composti a peso molecolare maggiore.
- I polioli possono essere considerati come composti equivalenti all'acqua ma ad alto punto di ebollizione, infatti mostrano solubilità simili all'acqua per vari Sali metallici (ad esempio nitrati e solfati). Questo è dato dall'effetto chelante unito alla polarità (minore di quella dell'acqua). L'effetto chelante è inoltre positivo per la sintesi di nanoparticelle in quanto i polioli aderendo alla superficie delle particelle fungono da stabilizzatori colloidali.
- L'elevato punto di ebollizione dei polioli permette sintesi ad alta temperatura senza la necessità di utilizzare alte pressioni o autoclavi per mantenere la fase liquida (Maloney, 2008). Queste late temperature permettono di ottenere nanomateriali cristallini direttamente dalla fase liquida, evitando una sinterizzazione successiva alla sintesi delle nanoparticelle.

- Le proprietà riducenti dei polioli che permettono la preparazione di metalli elementari.
- La rimozione relativamente semplice di questi composti dalla superficie delle nanoparticelle a seguito della sintesi.
- La scalabilità del processo e la possibilità di implementazione di una sintesi in continuo di queste nanoparticelle (questo aspetto verrà approfondito in seguito).

La massima temperatura pratica per la sintesi si attesta a 50°C al di sotto del punto di ebollizione a causa della degradazione termica dei polioli. Un altro aspetto fondamentale di questa tipologia di sintesi è legato alla natura di questi composti, infatti questi poli-alcoli sono caratterizzati da un grado di tossicità da basso a moderato e sono altamente biodegradabili, rispetto ad altri solventi convenzionali.

L'utilizzo principale del polyol method risulta quello per la sintesi di nanoparticelle metalliche, come riportano Dong et al. (2015) nel loro lavoro di preview. In questo tipo di sintesi come precursori delle specie metalliche possono essere usati Sali semplici che facilitano la procedura di sintesi rispetto all'utilizzo, ad esempio, di composti organometallici. La caratteristica chiave di questi poli-alcoli che permette la sintesi di nanoparticelle è il carattere riducente che assumono i polioli ad alta temperatura. Infatti, questo composto è in grado di ridurre istantaneamente i cationi metallici disciolti in soluzione per formare delle nanoparticelle, garantendone inoltre la funzionalizzazione superficiale e stabilizzazione nell'eccesso di solvente utilizzato. Le principali limitazioni nella sintesi di nanoparticelle metalliche risultano il limitato potere riducente dei polioli e l'insufficiente stabilizzazione della superficie metallica apolare da parte di questi composti, essendo di natura polari. Considerando gli aspetti evidenziati in precedenza, la sintesi utilizzando polioli risulta indicata per l'ottenimento di nanoparticelle di metalli nobili come Pt e Pd dato il loro potenziale di riduzione ridotto (Bonet et al., 1999). Per quanto riguarda l'applicazione di questa tecnica a metalli meno nobili (Ni e Co per esempio), questa incontra alcune criticità dato il limitato potere riducente dei polioli, incrementabile con la temperatura, ma comunque limitato dalla decomposizione termica di queste molecole. In aggiunta i metalli meno nobili possono riossidarsi durante la riduzione di temperatura, come riportato da Jézéquel et al. (1995). Per espandere le potenzialità di questo metodo anche a metalli meno preziosi possono essere adottate condizioni di sintesi leggermente basiche (utilizzando acetati come precursori) oppure aggiungendo un forte agente riducente come NaBH4 (Kind et al., 2011), pur non potendo escludere la possibilità di impurezze di ossigeno date da ri-ossidazione parziale delle specie metalliche.

Il controllo della morfologia e taglia delle nanoparticelle può essere effettuato tramite la viscosità dei diversi polioli, la temperatura di sintesi oppure, come avviene più frequentemente, aggiungendo agenti stabilizzanti addizionali (PVP, oleilammina) per ottenere nanoparticelle con precise morfologie (Lim e Xia, 2011; Jiu *et al.*, 2014).

Un metodo molto efficace per monitorare la sintesi di nanoparticelle utilizzando questa tecnica è stato sviluppato da El-Sayed *et al.* (2017) e sfrutta la misurazione della conduttività ionica. In particolare, durante la riduzione del composto precursore del metallo usando un poli-alcol come mezzo di reazione, si ha la produzione e il consumo di specie ioniche che causa la variazione della conduttività ionica (IC – Ionic Conductivity) al procedere della reazione. Utilizzando una procedura relativamente semplice si può caratterizzare la formazione di queste nanoparticelle, questo può essere fatto attraverso tre fasi:

I. Raccolta campioni al variare della temperatura nel corso della reazione.

- II. Raffreddamento rapido in bagno di ghiaccio per bloccare la reazione.
- III. Misura della conduttività ionica attraverso la quale si ottiene la conversione del precursore al variare della temperatura.

In figura 4.1 viene riportato l'andamento grafico tipico di questo tipo di analisi, evidenziando chiaramente le diverse fasi di reazione, ottenibili dallo studio dell'andamento della conduttività ionica nella fase reagente.



Figura 4.1: Profilo di conduttività ionica al variare della temperatura di una soluzione di H_2PtCl_6 (0,6 mM) in EG. Con i diversi colori sono indicate le fasi di reazione legate ai valori di IC, figura tratta da El-Sayed et al. (2017) con modifiche.

In Figura 4.1 è possibile osservare chiaramente le diverse fasi della formazione di nanoparticelle di metalli nobili. In particolare, quando si la crescita lenta della conduttività ionica, nel campo tra 80°C e 110°C (evidenziato in giallo in Figura 4.1) significa che è in atto la formazione di atomi metallici che si organizzano in cluster quindi si ha nucleazione. Dopo che la metà del precursore è stato ridotto si ha la fase di crescita delle nanoparticelle e corrisponde al rapido incremento nella conduttività ionica (colore verde in Figura 4.1). Superato il punto di massima conduttività ionica si ha una diminuzione di questo valore e la causa è la decomposizione termica del poli-alcol (in questo caso EG) (zona rossa in Figura 4.1).

Nonostante i molteplici vantaggi che assicura questo metodo che utilizza polioli, nel suo lavoro di review, Dong *et al.* (2015) rimarca fortemente il fatto che un controllo preciso di forma e morfologia richiede, nella quasi totalità dei casi, agenti specifici per bloccare o promuovere la creazione di determinate superfici e piani cristallini, in aggiunta al solvente poli-alcolico.

Un'altra peculiarità di questo metodo è la possibilità di essere implementato in un processo su scala industriale, tramite la tecnica di scale-up, come riportato da Farhat *et al.* (2014). Alcune applicazioni sono già state sviluppate e riportate in letteratura: reattori

micro-fluidici per ridurre le limitazioni al trasporto di massa e che permettono di ottenere nanoparticelle di Ag con diametri tra 7 e 104 nm (grazie all'utilizzo di PVP come agente stabilizzante) ed una produttività di circa 2-3 g/h (Testino *et al.*, 2015); reattori con riscaldamento a microonde per raggiungere molto velocemente la temperatura alla quale avviene la sintesi e permette di ottenere nanoparticelle di Ag con distribuzione di taglia molto stretta (9,8±0,9 nm) e una resa di sintesi delle nanoparticelle pari al 93% (Nishioka *et al.*, 2011).

Tutti gli aspetti elencati in precedenza hanno indirizzato verso la scelta del "polyol method" per la sintesi dei sistemi catalitici studiati in questo lavoro di tesi. Le motivazioni principali per questa scelta sono state la semplicità e linearità del metodo e la ridotta tossicità e pericolosità dei reagenti utilizzati. Il protocollo di sintesi è stato adattato dal metodo riportato in letteratura da Monteverde *et al.* (2015).

4.2.1 Sintesi elettro-catalizzatori Au/Ag/C

Per la sintesi di questo catalizzatore ci si è basati sulla procedura di sintesi riportata dall'articolo di letteratura di riferimento per il catalizzatore Au(0,3%)-Ag/RGO (Jin et al., 2016).

300 mg di carbon black sono stati inseriti in un beaker contenente 100 mL di EG, quindi si è proceduto alla dispersione del carbone tramite ultrasonicazione per 15 minuti. In un altro beaker vengono disciolti, sotto miscelazione, 122,5 mg di AgNO₃ e successivamente 2 mg di HAuCl₄·3H₂O in 80 mL di EG. La soluzione di precursori è stata poi unita alla sospensione di carbon black ed il tutto è stato sottoposto ad ultrasonicazione per 15 minuti per assicurare omogeneità. In questa fase, per il campione che verrà denominato da qui in avanti Au/Ag/C 1, sono stati aggiunti prima 112,4 mg di Ag₂SO₄ ma, data la solubilità esigua in EG, si è proceduto ad aggiungere AgNO₃ come precursore per Ag. Quindi la sospensione con precursori subisce un aggiustamento di pH al valore 12 utilizzando NaOH 1 M (in EG).

Il campione denominato Au/Ag/C 4 è stato sintetizzato con un rapporto molare Ag/Au pari ad uno ed un carico di metalli su supporto carbonioso pari al 20% wt., quindi si è proceduto alla dissoluzione di 33,43 mg di AgNO₃ e 77,51 mg di HAuCl₄·H₂O in 100 mL di EG. Quindi questa soluzione di precursori è stata unita alla sospensione di 300 mg di carbon black in 100 mL di EG e nella sospensione con precursori, dopo essere inserita nel reattore, viene flussato N₂ per 10 minuti prima di aggiustare il pH a 12 con NaOH 1 M (in EG). Si è proceduto quindi ad insufflare N₂ ancora per 30 minuti prima di avviare il riscaldamento per la riduzione termica.

• Metodo di riduzione termica

La sospensione è stata trasferita in un pallone dotato di tre aperture ed equipaggiato con termometro per la misurazione della temperatura in fase reagente. Quindi si è proceduto al riscaldamento con agitazione fino alla temperatura di sintesi di 130°C. La rampa di temperatura è stata di 2,3 °C/min, 1 °C/min e 1,2 °C/min per i campioni Au/Ag/C 1, Au/Ag/C 3 ed Au/Ag/C 4, rispettivamente. La temperatura è stata mantenuta a $130\pm5^{\circ}$ C per 60 minuti (sotto continua agitazione), dopodiché è seguito il raffreddamento a temperatura ambiente.

• Metodo di riduzione con agente riducente

È stata preparata una soluzione 1 M di NaBH₄ in EG aggiungendo molto lentamente 5,448 g di NaBH₄ in 144 mL di EG sotto vigorosa miscelazione, per ottenere un eccesso di riducente molare pari a 200:1 rispetto ai precursori (Chen *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2017). Il processo è stato condotto sotto cappa per il possibile sviluppo di idrogeno. Quindi la sospensione di carbone e precursori è stata trasferita in una beuta ed è stato flussato N₂ per 10 minuti mantenendo il reattore agitato. Si è poi proceduto aggiungendo goccia a goccia la soluzione di riducente ed infine lasciando reagire per tre ore con miscelazione e flussaggio di azoto.

Quindi si è proceduto a regolare il pH a 2 con una soluzione acquosa di HCl 1,2 M dopo la sintesi. Il catalizzatore è stato poi separato con una serie di cicli di centrifuga a 4500 rpm per 30 minuti, tra i quali si aveva la rimozione del surnatante e il catalizzatore veniva sospeso nuovamente in acqua deionizzata tramite ultrasonicazione per 5 minuti. Per l'inserimento in centrifuga sono state utilizzate provette FalconTM da 50 mL, riempite con un volume di soluzione di 40 mL; il bilanciamento viene effettuato con provette di pari volume riempite con acqua. Quando il pH del surnatante ha raggiunto la neutralità si è passati all'essiccamento del campione a 60°C per circa 48 ore in un forno a pressione atmosferica. Per tutti i campioni è stata calcolata la resa di sintesi come rapporto tra la massa del campione e quella di precursori e supporto carbonioso utilizzati ed il carico di metalli sul supporto carbonioso è del 26% wt. In tabella 4.1 sono riportati le rese di sintesi dei vari campioni Au/Ag/C unitamente ai rapporti molari Au/Ag utilizzati nella sintesi.

Campione	Resa di sintesi, %	Rapporto molare Au/Ag nella sintesi, mol/mol
Au/Ag/C 1	89,79	0,00775
Au/Ag/C 2	68,37	0,00705
Au/Ag/C 3	100	0,0067
Au/Ag/C 4	76,47	1

Tabella 4.1: Rese di sintesi e rapporti molari tra i precursori di Au e Ag utilizzati nellasintesi dei sistemi catalitici Au/Ag/C.

4.2.2 Sintesi elettro-catalizzatori Pd/Cu/Pt/C

Per la sintesi di questo catalizzatore ci si è basati sulla procedura di sintesi riportata dall'articolo di letteratura di riferimento per il catalizzatore Pd(50,2)-Cu(38,4)-Pt/11,4)/C (Yang *et al.*, 2020).

300 mg di carbon black sono stati inseriti in un beaker contenente 100 mL di EG, quindi si è proceduto alla dispersione del carbone tramite ultrasonicazione per 15 minuti. Nel caso del campione che sarà denominato Pd/Cu/Pt/C 1 come precursore è stato utilizzato acetato di rame (C₆H₆CuO₄, 120,79 mg), il quale ha una dissoluzione lenta in EG per cui è stato necessario procedere con miscelazione prolungata (30 min) e riscaldamento (piastra a 50°C) per ottenere la completa dissoluzione (la soluzione ha assunto un colore verde molto pallido). Invece, con il campione Pd/Cu/Pt/C 2 è stato utilizzato CuCl₂ (89,41 mg) come

precursore che risulta essere più solubile, ma è stata comunque applicata una miscelazione prolungata fino a completa dissoluzione. Dopo aver ottenuto la soluzione di precursore di Cu in 100 mL di EG sono stati aggiunti i precursori di Pd e Pt, 23,67 mg di Pd(NO₃)₂ e 10,44 mg di H₂Pt(OH)₆, sotto miscelazione fino al viraggio della soluzione al colore nero. La soluzione di precursori è stata poi unita alla sospensione di carbon black ed il tutto è stato sottoposto ad ultrasonicazione per 15 minuti per assicurare omogeneità. Quindi la sospensione con precursori subisce un aggiustamento di pH al valore 12 utilizzando NaOH 1 M (in EG).

• Metodo di riduzione termica

La sospensione è stata trasferita in un pallone dotato di tre aperture ed equipaggiato con termometro per la misurazione della temperatura in fase reagente. Quindi si è proceduto al riscaldamento con agitazione fino alla temperatura di sintesi. La rampa di temperatura è stata di 1,3 °C/min e 0,9 °C/min per i campioni Pd/Cu/Pt/C 1 ed Pd/Cu/Pt/C 2, rispettivamente. Nel caso di Pd/Cu/Pt/C 1 la temperatura di sintesi è stata di 130°C, mentre per il campione Pd/Cu/Pt/C 2 è stata adottata una temperatura più bassa di 120°C; in entrambi i casi questa temperatura è stata mantenuta nel range di \pm 5°C (con continua agitazione) per 120 minuti. Infine, è seguito il raffreddamento a temperatura ambiente.

Si è proceduto, quindi, a regolare il pH a 2 con una soluzione acquosa di HCl 1,2 M dopo la sintesi. Il catalizzatore è stato poi separato con una serie di cicli di centrifuga a 4500 rpm per 30 minuti, tra i quali si aveva la rimozione del surnatante e il catalizzatore veniva sospeso nuovamente in acqua deionizzata tramite ultrasonicazione per 5 minuti. Per l'inserimento in centrifuga sono state utilizzate provette FalconTM da 50 mL, riempite con un volume di soluzione di 40 mL; il bilanciamento viene effettuato con provette di pari volume riempite con acqua. Quando il pH del surnatante ha raggiunto la neutralità si è passati all'essiccamento del campione a 60°C per circa 48 ore in un forno a pressione atmosferica. In questa serie di campioni è stato scelto un carico di metalli minore rispetto a quello per Au/Ag/C e pari al 20% wt, dato che non era indicato precisamente nell'articolo di riferimento è stato scelto questo valore da altre pubblicazioni in letteratura (Monteverde *et al.*, 2015). La resa di sintesi è stata del 57,07% e del 92,02% per Pd/Cu/Pt/C 1 ed Pd-Cu-Pt/C 2, rispettivamente.

4.2.3 Sintesi elettro-catalizzatori Pd/Cu/C

Per la sintesi di questo campione è stato seguito un protocollo analogo a quello utilizzato per la sintesi dei campioni Pd/Cu/Pt/C con un carico metallico del 20% wt su supporto carbonioso. Per la preparazione della soluzione di precursori sono stati utilizzati 26,71 mg di Pd(NO₃)₂ e 100,85 mg di CuCl₂ disciolti in 80 mL.

La sintesi di nanoparticelle è avvenuta tramite riduzione termica mantenendo la temperatura di $130\pm5^{\circ}$ C per 120 minuti, raggiunta mediante una rapa di temperatura di 1°C/min. Dopo la separazione la resa di sintesi ottenuta per questo campione Pd/Cu/C è stata del 72,11%.

4.2.4 Trattamento termico elettro-catalizzatori

Due dei campioni sintetizzati con le tecniche descritte in precedenza (Sezione 4.2) sono stati trattati termicamente. Il protocollo seguito è stato ottenuto da alcuni articoli riportati in letteratura (Bezerra *et al.*, 2007; Chaisubanan *et al.*, 2017; Alekseenko *et al.*, 2018).

Questo trattamento termico permette di ottenere una maggiore cristallinità delle specie metalliche nelle nanoparticelle supportate di catalizzatore e questo può portare alla formazione di piani cristallini maggiormente attivi per la reazione considerata. Il trattamento termico permette inoltre di aumentare la conduttività elettrica del sistema specie attive e supporto e la stabilità del sistema catalitico quando sottoposto ad un elevato numero di cicli. Un effetto negativo indotto però dal trattamento termico è legato all'agglomerazione delle particelle metalliche che porta ad una diminuzione della dispersione dei siti attivi e quindi un'area attiva superficiale (ECSA) minore per le nanoparticelle catalitiche (Chaisubanan *et al.*, 2017).

In base a quanto riportato in letteratura per gli elettro-catalizzatori contenenti Cu (Bezerra *et al.*, 2007) la temperatura di trattamento termico varia nel campo 300-800°C in particolare all'aumentare del rapporto Pd:Cu si hanno le condizioni di trattamento migliori a 600°C per Pd:Cu pari a 3. Nel caso della sintesi effettuata per i campioni Pd/Cu/Pt/C questo rapporto molare è decisamente minore (pari ad 1,31) è riportato l'utilizzo di una temperatura di trattamento minore, scelta anche per evitare di avere la degradazione termica del supporto carbonioso in caso di presenza di specie comburenti (ossigeno) all'interno della fornace durante il trattamento.

Le condizioni di trattamento a cui sono stati sottoposti i campioni Pd/Cu/Pt/C 2 e Au/Ag/C 3 sono di 300°C per 3 ore. All'interno della fornace tubolare utilizzata (inserire modello) viene flussato argon con una portata di circa 50 L/h (0,07 Nm³/h) in modo a rimuovere tutte le specie ossidanti ed evitare la combustione del supporto carbonioso. La Figura 4.2 raffigura l'apparato utilizzato. Come prima cosa sono stati inseriti i due campioni da trattare in due crogioli ceramici, inseriti poi nel corpo tubolare della fornace grazie ad un'asta metallica. La procedura operativa consiste in un primo riscaldamento a 25°C e mantenimento del set-point per 1 minuto per rimuovere tutto l'ossigeno nella fornace. Quindi si passa, impostando la rampa di temperatura di 5°C/min, alla temperatura di trattamento di 300°C (ottenuta settando il termostato a 290°C grazie alla taratura effettuata in precedenza), mantenuta per 180 minuti. Quindi si ha il raffreddamento a temperatura ambiente con una rampa di circa 5°C/min. Dopo questo trattamento le rese sono state di 92,02% per Pd/Cu/Pt/C 2 e 95,25% per Au/Ag/C 3. Questi valori così elevati indicano che la perdita in massa è riconducibile solamente alle tracce di catalizzatore presenti sul crogiolo e non alla degradazione del supporto, conferma ulteriore di questa asserzione risulta essere l'interno del corpo ceramico della fornace completamente primo di tracce di fumi di combustione, come è stato possibile verificare visivamente dopo il trattamento. I catalizzatori così trattati verranno indicati come Au/Ag/C 3 TT e Pd/Cu/Pt/C 2 TT (Trattati Termicamente).



Figura 4.2: a) Vista d'insieme della fornace tubolare utilizzata nella sintesi, b) inserimento dei crogioli contenenti i campioni per il trattamento termico nel corpo della fornace tramite asta metallica, al centro dell'immagine è possibile osservare il sistema di raffreddamento ad acqua per le due estremità della camera ceramica oltre al condotto di fuoriuscita del gas di trattamento.

4.2.5 Sostituzione galvanica per elettro-catalizzatori Au/Ag/C

Ad un campione di catalizzatore Au/Ag/C è stato applicato questo processo di sostituzione galvanica (GD, Galvanic Displacement) per ottenere un maggior contenuto superficiale di specie attiva, che in questo caso è Au, sostituendo parte degli atomi di Ag collocati in corrispondenza della superficie delle nanoparticelle supportate su carbonio.

Questo processo di sostituzione si basa sul differente potenziale di riduzione delle coppie redox Ag/Ag^+ e AuCl₄⁻/Au. Come riportato da Yongprapat *et al.* (2018), il potenziale standard di riduzione di AuCl₄⁻/Au è pari a 0,99 V ed è maggiore di quello di Ag/Ag⁺ pari a 0,80 V, questo implica che AuCl₄⁻ subisce riduzione ad Au⁰ sostituendo gli atomi di Ag⁰ superficiali che passano in soluzione come ioni Ag⁺. Questa sostituzione segue la reazione riportata di seguito (Equazione 4.1):

$$3Ag_{(s)} + AuCl_{4(aq)}^{-} \rightarrow 3Ag_{(aq)}^{+} + Au_{(s)} + 4Cl_{(aq)}^{-}$$
(4.1)

Presupposto fondamentale per portare avanti la sostituzione galvanica è quello di ottenere ioni AuCl₄⁻ in soluzione e questo viene ottenuto regolando il pH della soluzione acquosa. Per quanto riportato da Lee *et al.* (2012) è possibile osservare quale è la specie ionica preponderante in soluzione acquosa, a diversi valori di pH. Una rappresentazione grafica di questa dipendenza è riportata in Figura 4.3. Per ottenere quindi AuCl₄⁻ come specie dominante in soluzione è necessario avere bassi valori di pH (ambiente acido), tipicamente vicini a 2, e questo viene ottenuto aggiungendo specie acide (organiche e/o inorganiche).

Figura 4.3: Intervalli di pH nei quali risulta essere predominanti le varie specie ottenute da dissociazione di $HAuCl_4$ in soluzione acquosa (dati basati su diagramma Eh-pH), immagine tratta da Lee et al. (2012) con modifiche.



Per condurre efficacemente questo trattamento ci si è basati sul lavoro di Yang et al. (2014) presente in letteratura scientifica. In questo paper di riferimento la deposizione di Au su nanoparticelle di Ag viene effettuata in fase acquosa acidificata con HCl (fino a pH 2,3) utilizzando come agente riducente acido ascorbico. Il protocollo seguito consiste nell'utilizzare il campione Au/Ag/C 2 come base per le nanoparticelle di Ag su carbone data la quantità di Au esigua presente nel campione (aspetto verificato dalla mancanza di picchi caratteristici nelle prove voltammetriche). Si è quindi utilizzata una quantità di precursore di Au (HAuCl₄·3H₂O) pari al 10% e al 20% molare rispetto alla quantità di Ag presente nelle nanoparticelle per i campioni Au/Ag/C 2 GD ed Au/Ag/C 2 GD 2 rispettivamente. Per il campione Au/Ag/C 2 GD sono quindi state inserite le nanoparticelle (100 mg di Au/Ag/C 2) in acqua e disperse per ultrasonicazione, quindi sono stati inseriti 150 mL di acido ascorbico (AA) 0,02 M e 75 mL di HCl 0,1 M, entrambi in soluzione acquosa. Dopo aver avviato la miscelazione sono stati inseriti 24 mL di soluzione acquosa di HAuCl₄·3H₂O 0,001 M goccia a goccia, al termine dell'aggiunta della soluzione di precursore sono la sospensione è stata miscelata per 15 minuti a temperatura ambiente. Quindi le nanoparticelle sono state separate per centrifugazione, rimozione del surnatante e ri-sospensione in acqua deionizzata con ultrasonicazione fino ad un pH neutro della fase acquosa. Nel caso del campione secondo campione sottoposto a questo trattamento (Au/Ag/C 2 GD 2, d'ora in avanti indicato semplicemente come Au/Ag/C GD 2) è stata utilizzata una quantità doppia di soluzione di precursore di Au, infatti utilizzando la medesima soluzione di AA per la stessa massa di catalizzatore Au/Ag/C 2 è stata inserita goccia a goccia una soluzione acquosa di HAuCl₄·3H₂O 0,002 M. Inoltre, questo campione è stato mantenuto in reazione per tre ore a temperatura ambiente (cercando di ottenere una maggiore deposizione di Au) prima di separare per centrifugazione. I campioni separati sono stati posizionati in stufa a 60°C a pressione atmosferica per almeno 48 h.

4.3 Caratterizzazione chimico-fisica elettro-catalizzatori

4.3.1 XRD (X-Ray powder Diffraction)

Questa tecnica di caratterizzazione viene utilizzata per lo studio dei materiali in fase cristallina e per l'identificazione delle diverse fasi cristalline ed i diversi elementi che si possono trovare sulla superficie di un campione di materiale cristallino dalla composizione non nota. La tecnica XRD presenta alcuni vantaggi:

- Tecnica sensibile alla struttura cristallina.
- Tecnica sensibile alla dimensione dei cristalli.
- Analisi veloce dei campioni (< 2 minuti) e apparecchiature largamente diffuse in ambito accademico e industriale.

La diffrazione di raggi-X si basa sull'interferenza costruttiva che si instaura tra un fascio di raggi-X monocromatici ed un campione di materiale cristallino. I raggi-X (caratterizzati da una lunghezza d'onda tra 0,5 e 2 Å) vengono generati da un tubo catodico, passano attraverso un filtro per renderli monocromatici, vengono collimati e diretti verso il campione. Si ha interferenza costruttiva quando è soddisfatta la legge di Bragg, riportata in Equazione 4.2:

$$N\lambda = 2dsin\theta \tag{4.2}$$

Dove N è un numero naturale, d è la distanza fra i piani cristallini e θ è l'angolo di diffrazione. Dal punto di vista dell'apparato sperimentale, questo consta di tre componenti fondamentali: una fonte di raggi-X monocromatici, un porta-campione in grado di ruotare ed un detector, anche quest'ultimo è montato su un compasso in grado di ruotare. Mentre la fonte di raggi-X rimane fissa campione e detector ruotano di un angolo di θ e 2 θ , rispettivamente. Variando quindi questo angolo di rotazione, quando si ha interferenza costruttiva il sensore rivela un picco di segnale associato ad un angolo 20. In fase di elaborazione dei dati ottenuti la misura di intensità di ogni picco viene normalizzata rispetto a quella relativa al picco di maggiore intensità, per ottenere un'intensità relativa (I, %). Per l'identificazione di campioni dalla composizione non nota è possibile associare, attraverso la misura di 20 e dell'intensità, una terna di indici di Miller (h,k,l) a ogni picco. L'insieme di tutti i picchi dello spettro XRD e le loro caratteristiche permettono quindi di identificare le fasi cristalline superficiali con un confronto tra i dati contenuti nel database PDF (Powder Diffraction File) redatto dall'International Center for Diffraction Data (ICDD) che ad oggi conta circa 1 milione di schede diffrattometriche. Questo confronto di solito viene effettuato dal software dedicato alla strumentazione XRD (Dutrow e Clark, 2020).

Con questa tecnica è anche possibile misurare la dimensione lineare dei cristalliti (L) presenti nel materiale, questa misura viene effettuata sfruttando la formula di Scherrer riportata di seguito in Equazione 4.3 (Patterson, 1939):

$$L = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \tag{4.3}$$

In questa formula viene scelto il picco di intensità maggiore e calcolata la sua ampiezza a media altezza (FWHM) il cui valore compare come parametro B nell'Equazione 4.2. Oltre a questo, è necessario conoscere la lunghezza d'onda della radiazione incidente λ .

In questo lavoro di Tesi per le analisi XRD è stato utilizzato un diffrattometro Panalytical X'Pert PRO con detector PIXcel, anodo in Cu (λ K α 1= 1,5405980 Å, λ K α 2= 1,5444260 Å, rapporto K α 1/ K α 2=0,5) senza utilizzo di filtro monocromatore. Il range di 2 θ è stato impostato tra 10° e 100° per individuare i vari polimorfismi, misura step 2 θ =0,03.

4.4 *Caratterizzazione elettrochimica elettro-catalizzatori*

4.4.1 Preparazione ink elettro-catalizzatori

Per effettuare tutti i test elettrochimici sui vari elettro-catalizzatori sintetizzati è stato necessario preparare gli ink catalitici da depositare sull'elettrodo di lavoro nella cella elettrochimica. Per i test elettrochimici effettuati in questo lavoro di tesi, gli elettrodi sono stati formati per deposizione in strato sottile (thin-film electrodes) al di sopra di un disco rotante costituito di carbonio vetroso. Come riportato in letteratura da Kocha *et al.* (2013),

gli ink catalitici per questo tipo di elettrodi sono costituiti dall'elettro-catalizzatore, acqua, 2-propanolo (alcol isopropilico o IPA) e uno ionomero (Nafion[®]). L'addizione di Nafion[®] e IPA per la preparazione di questa sospensione è fondamentale per ottenere un ink catalitico ben disperso, per migliorare la riproducibilità dei test elettrochimici (Takahashi e Kocha, 2010). Inoltre, per gli elettrodi RDE (Rotating Disk Electrode) dove lo ionomero non è essenziale per la conduttività ionica, incorporare una piccola quantità di Nafion[®] permette di ottenere alcuni vantaggi:

- Aumenta la coesione delle particelle al supporto di carbonio vetroso, impedendo il distacco dello strato elettro-chimicamente attivo durante la rotazione del disco, in particolare durante le lunghe prove di stabilità.
- Permette di ottenere una sospensione omogenea ed evita la flocculazione delle nanoparticelle in intervalli di tempo brevi, facilitando il prelievo per la deposizione sul disco.
- L'ink ottenuto è in grado di ricoprire uniformemente la superficie geometrica dell'elettrodo.

L'ultimo aspetto può essere ottenuto anche adottando il protocollo sviluppato da Garsany et al., 2011: il passaggio fondamentale in questa procedura di preparazione di elettrodo a film sottile consiste nell'asciugatura (evaporazione di acqua e 2-propanolo) dell'ink con l'elettrodo ruotato verso l'alto e in rotazione a bassa velocità. Questo accorgimento permette di incrementare la riproducibilità delle misure elettro-chimiche.

Dai dati riportati in letteratura per la preparazione di ink catalitici per reazioni elettrochimiche in ambiente alcalino il rapporto (massico) Nafion[®]-to-carbon deve ricadere nel campo 0,02-0,5, con migliori prestazioni a minor contenuto di ionomero correlate però a una minore stabilità dell'elettrodo (Roca-Ayats et al., 2016).

Nel protocollo adottato in questa tesi per la preparazione dell'ink catalitico sono stati utilizzati 20 mg di elettro-catalizzatore, 100 μ L di acqua ultra-pura, 100 μ L di Nafion[®] (5% wt) e 700 μ L di 2-propanolo. La sospensione è stata preparata all'interno di una provetta da 5 mL, inserendo i componenti in fase liquida nell'ordine indicato (per evitare di avere reazione tra le specie attive nell'elettro-catalizzatore e l'alcol isopropilico) grazie ad una micropipetta. Utilizzando queste quantità è stato possibile ottenere un rapporto Nafion[®]-tocarbon (massico) pari a 0,2185. Quindi la dispersione è avvenuta con una punta ad ultrasuoni (Sonic Vibra-Cell 130 W 20 kHz) impostando ampiezza del 30% e mantenendo la provetta parzialmente immersa in acqua per dissipare il calore generato dal processo e chiusa con Parafilm[®], l'ultrasonicazione è durata 15 minuti per tutti i campioni, prima della deposizione. La configurazione utilizzata per la dispersione dell'ink catalitico è rappresentata in Figura 4.3.

Sul disco dell'elettrodo RDE di diametro 4 mm (area geometrica pari a $0,12566 \text{ cm}^2$) è stata depositata una aliquota pari a 3 µL di ink catalitico con una micropipetta, quindi si è passati alla fase di essiccamento per 10 minuti con velocità di rotazione pari a 300 rpm.

4.4.2 CV (Cyclic Voltammetry)

Questa tipologia di prova elettrochimica è fondamentale per valutare le prestazioni elettrochimiche dei catalizzatori sintetizzati e permette di studiare le reazioni chimiche che coinvolgono le specie attive presenti sulla superficie del catalizzatore.

La tecnica della voltammetria ciclica (CV) viene ottenuta misurando la corrente sviluppata tra un elettrodo di lavoro (WE – Working Electrode) ed un contro-elettrodo (CE

- Counter Electrode) in funzione del potenziale applicato, questo potenziale viene normalizzato in base al potenziale dell'elettrodo di riferimento utilizzato (RE - Reference Electrode). Per ottenere questo effetto i tre elettrodi sono inseriti in un elettrolita liquido che ha la funzione di bilanciare gli elettroni trasferiti grazie all'effetto di trasferimento ionico. Viene imposto un potenziale variabile che varia con una rampa all'interno di un range definito, nel quale si vuole studiare il fenomeno elettrochimico, la velocità con la quale questo potenziale varia è denominata scan rate (misurata in mV/s). Il potenziale variabile può essere applicato grazie all'utilizzo di un potenziostato. Questo parametro risulta essere molto importante nelle voltammetrie cicliche, infatti permette di condurre il processo elettrochimico sotto controllo di trasferimento di materia oppure di trasferimento di elettroni. A bassi valori di scan rate si ha uno spessore maggiore dello strato diffusivo, quindi il trasferimento di massa è limitato, mentre ad alti valori di velocità di scansione il meccanismo controllante è il trasferimento di elettroni. In particolare, per le prove elettrochimiche non viene mai utilizzata una velocità di scansione del potenziale minore di 1 mV/s in quanto in queste condizioni operative il processo risulterebbe essere limitato anche dalla convezione (strato diffusivo troppo ampio). Quando il processo elettrochimico avviene in condizioni nelle quali il trasferimento elettronico è limitante, allora il processo è irreversibile. L'irreversibilità di un processo elettrochimico può anche essere studiata osservando se, all'aumentare della scan rate i picchi redox del processo si spostano a potenziali minori o maggiori (Aristov e Habekost, 2015).

L'apparato sperimentale utilizzato per testare gli elettro-catalizzatori sintetizzati è formato da una cella elettrochimica a tre elettrodi convenzionale, un sistema ad elettrodo disco-anello rotante (RRDE-3A ALS Model 2323) collegato ad un multi-potenziostato (Bio-Logic SP150). L'elettrolita utilizzato per queste prove è una soluzione acquosa 0,1 M KOH saturata in N₂, saturazione ottenuta facendo gorgogliare il gas all'interno della soluzione grazie ad un capillare. Per le misure ottenute utilizzando il sistema RDE, la cella elettrochimica era dotata di un elettrodo di lavoro (WE) formato da un disco di carbonio vetroso (GC – Glassy Carbon) di diametro 4 mm (area geometrica pari a 0,12566 cm²), un contro-elettrodo (CE) di carbonio vetroso ed un elettrodo di riferimento (RE) argento-cloruro di argento (Ag/AgCl) in soluzione satura di KCl. Tutte le misure di potenziale sono state normalizzate rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno (SHE o RHE), tenendo conto che l'elettrodo di riferimento utilizzato (Ag/AgCl in KCl saturo) possiede un potenziale standard di 0,199 V vs SHE. Un'immagine dell'apparato sperimentale utilizzato è riportata in Figura 4.3.



Figura 4.3: a) Configurazione della cella a tre elettrodi utilizzata nelle prove elettrochimiche dei vari sistemi catalitici. In primo piano è possibile osservare i collegamenti dei vari elettrodi alla terminazione del potenziostato (grazie ad un determinato codice colore di cavi e morsetti), b) sistema di dispersione ad ultrasuoni utilizzato per omogeneizzare gli ink catalitici. Le provette da 5 mL all'interno dei quali vengono uniti i composti presenti nell'ink vengono poi sigillate con un film paraffinico per evitare fuoriuscite e inseriti parzialmente in acqua per dissipare il calore generato.

Per le CV in azoto è stata utilizzata una soluzione acquosa di KOH 0,1 M satura di N₂, con una velocità di scansione pari a 100 mV/s, 20 mV/s ed infine 10 mV/s. Invece per le CV in alcalino in presenza di combustibile è stata utilizzata una soluzione di glicerolo 0,1 M in KOH 0,1 M per testare i catalizzatori Au/Ag/C, mentre per i catalizzatori Pd/Cu/Pt/C è stata utilizzata una soluzione 1 M di glicerolo in KOH 0,1 M (Jin *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2020). Durante le prove in presenza di glicerolo per le voltammetrie cicliche è stata utilizzata una scan rate pari a 20 mV/s. Nelle prove ottenute in presenza di combustibile è stata utilizzata la rotazione del disco (WE), per ridurre le limitazioni diffusive del processo, le velocità di rotazione utilizzate sono state 300, 600, 900, 1200, 1500, 3000 rpm. La finestra di potenziale caratteristica delle voltammetrie cicliche che è stata adottata è quella tra - 0,9188 e 0,3112 V vs Ag/AgCl (tra 0 e 1,23 V vs SHE), il limite inferiore corrisponde alla riduzione di H₂, mentre quello superiore alla reazione di water-splitting. Tutte le CV sono state ripetute per un numero di cicli tali da ottenere la sovrapposizione dei grafici di due cicli successivi.

4.4.3 CA (Chronoamperometry) e CP (Chronopotenziometry)

Queste prove elettrochimiche sono state utilizzate per determinare la distribuzione dei vari prodotti a valore aggiunto ottenibili dalla reazione di elettro-ossidazione di glicerolo. In particolare, è possibile utilizzare questo tipo di esperienza per portare avanti delle reazioni prolungate nel tempo.

Per la prova cronoamperometrica (CA) sui diversi sistemi catalitici si è adottato quindi lo stesso protocollo che verrà descritto di seguito. Inizialmente è stata effettuata una voltammetria ciclica in presenza di combustibile, 20 mV/s ripetuta per 5 cicli fino al raggiungimento della stabilità e, da cui è stato ottenuto il potenziale corrispondente alla corrente di picco della scansione forward. Quindi si è proceduto ad impostare la cronoamperometria a potenziale costante con il valore ottenuto in precedenza e per una durata di sei ore totali, divise in tre sezioni da 120 minuti ciascuno. Questa scelta è stata data dalla necessità di effettuare dei prelievi (di 2 mL) della fase reagente per l'identificazione dei prodotti ad intervalli di due ore. Inoltre, durante la prova si verifica la formazione di bolle di gas sulla superficie del contro-elettrodo in GC che portano ad una diminuzione della corrente generata dal sistema. Per cercare di ridurre al minimo l'impatto di questo fenomeno durante le prove cronoamperometriche si è proceduto interrompendo brevemente la prova ogni 30 minuti per estrarre il CE, sciacquarlo con acqua ultra-pura (Milli-Q) e inserirlo nuovamente prima di riavviare la prova. Questa ultima procedura giustifica l'andamento della corrente registrato durante queste prove a potenziale costante.

Per la prova cronopotenziometrica (CP) il protocollo seguito è simile a quello per la CA. In questo caso però non è stato necessario effettuare la voltammetria ciclica preliminare ai fini della prova ma è stata effettuata a scan rate elevate (100 mV/s) per verificare la stabilità del sistema catalitico. Quindi è stata imposta una corrente desiderata per le diverse prove ed è stato monitorato il potenziale applicato dal potenziostato per ottenere quella corrente, in modo da rimanere nel range d'interesse 0-1,23 V vs SHE (per evitare di avere correnti provenienti da water splitting). Anche in questo caso è stato necessario intervenire per la rimozione delle bolle di gas accumulato sul CE seguendo la stessa procedura indicata nel paragrafo precedente. Anche la suddivisione temporale e la metodologia di prelievo sono mutuate dal protocollo per le cronoamperometrie.

4.4.4 HPLC (High Performance Liquid Chromatography)

Questa tecnica viene è stata utilizzata in questo lavoro di tesi per la determinazione dei prodotti a valore aggiunto che possono essere generati dalla reazione di elettro-ossidazione di glicerolo. Oltre ad una individuazione dei prodotti ottenibili e quindi del possibile percorso di reazione per questo processo, è stata inoltre studiata la selettività dei sistemi catalitici utilizzati grazie alle potenzialità di questa tecnica di analisi.

Un sistema HPLC sfrutta il flusso di un solvente, definito eluente, da un serbatoio di riserva verso il rilevatore attraverso la colonna, che rappresenta il cuore del sistema. In questo flusso avviene l'inserimento del campione che poi viene trascinato all'interno della colonna dal flusso di solvente e i prodotti separati raggiungono il rivelatore dove vengono identificati. In Figura 4.4a è presente la schematizzazione di un sistema HPLC.



Figura 4.4: a) Rappresentazione schematica di un sistema HPLC. Il flusso del solvente è evidenziato in figura da una linea continua, mentre il flusso di campioni è identificato da una linea tratteggiata (in riferimento anche alla continuità e discontinuità dei due flussi in condizioni operative), figura tratta da Snyder et al. (2010) con modifiche. b) Configurazione HPLC utilizzata in questo lavoro di Tesi.

Una colonna cromatografica consiste sostanzialmente in una colonna impaccata con riempimento. Questo riempimento consiste in un materiale poroso che presenta depositato sulla superficie interna la cosiddetta fase stazionaria. Viene sfruttata la porosità interna di queste particelle di supporto in quanto per un materiale poroso rappresenta più del 99% dell'area superficiale (Snyder *et al.*, 2010). Quindi le molecole di campione, inserite all'interno del flusso di fase mobile, possono entrare in questa porosità per diffusione. L'interazione delle molecole del campione con la fase stazionaria permette i due fenomeni che permettono la separazione e identificazione dei vari componenti del campione: migrazione differenziale e diffusione molecolare.

Con il termine migrazione differenziale si indica la diversa velocità media alla quale una molecola presente nell'eluente migra lungo la colonna (velocità di migrazione). Senza una differenza di velocità di migrazione la separazione tra i diversi composti non è ottenibile in quanto raggiungerebbero il rivelatore nello stesso momento quindi non sarebbe possibile identificare a quale composto è dato un determinato segnale. Inoltre, le molecole di campione al procedere all'interno della colonna occupano un volume sempre maggiore che viene chiamata una banda, il volume occupato dalle molecole definisce l'ampiezza di banda. Quando una banda lascia la colonna questa viene rilevata dal detector e riportata nel cromatogramma, nel quale viene identificata come picco. Ogni picco viene identificato con un tempo di ritenzione (t_R), ovvero il tempo trascorso dall'iniezione del campione nel flusso di eluente alla sua uscita dalla colonna, mentre l'intensità (indentificata con l'altezza) o l'area di ogni picco è proporzionale alla concentrazione del soluto al quale il picco è riferito (Snyder *et al.*, 2010).

La colonna cromatografica utilizzata per l'analisi di conversione di glicerolo e selettività nei diversi prodotti dell'elettro-ossidazione è un sistema modulare per cromatografia in fase liquida con detector UV-VIS e RI (PDA, noise level 0,6e-5 AU) (Shimadzu Prominence, moduli: LC-20AT (x2), SIL-20A HT, CTO-20A, SPD-M20A, RID-20A, DGU-20ASR (x2), CBM-20A (rappresentazione in Figura 4.4b).

Questo sistema HPLC utilizza come eluente una soluzione acquosa 7mM di H₂SO₄ ed i campioni analizzati devono presentare un pH nel range 7-8. Quindi i campioni estratti a diversi tempi di campionamento devono essere neutralizzati, in quanto la fase reattiva è basica, utilizzando H₂SO₄ 0,5 M. Questa neutralizzazione viene condotta con una quantità nota di acido da prova di neutralizzazione della soluzione residua dopo la prova di reattività. Viene aggiunta l'aliquota di H₂SO₄ calcolata, quindi si ha miscelazione per ultrasonicazione per 15 minuti. Quindi la soluzione neutralizzata viene trasferita nelle fialette per HPLC. È stata effettuata un'analisi della soluzione neutralizzata a priori per verificare l'eventuale disturbo causato dalla presenza di sali generati dalla neutralizzazione della fase reattiva. Prelevando 2 mL di fase reattiva ad ogni tempo di analisi ed utilizzando H₂SO₄ 0,5 M per la neutralizzazione sono stati utilizzati 170 µL di acido inseriti in 2 mL di soluzione. Quindi è avvenuta la dispersione con bagno ad ultrasuoni per 15 minuti e le provette sono state stoccate in frigorifero.

L'identificazione quantitativa di prodotti e reagente è da effettuare grazie alla preparazione di rette di taratura a tre punti, una per ogni composto di interesse. Queste rette legano la concentrazione del composto in soluzione all'intensità del picco ottenuto dal detector UV-VIS.

4.5 Risultati e discussione

4.5.1 Identificazione fasi attive superficiali

Grazie alla tecnica XRD è stato possibile identificare le fasi attive di cui sono formate le nanoparticelle catalitiche dei diversi campioni sintetizzati. In tutti i campioni il segnale ottenuto ad un angolo di diffrazione $2\theta = 24,5$ rad è da ricondursi alla fase grafitica del supporto carbonioso (Neel, 2009). Per quanto concerne la famiglia di catalizzatori Au/Ag/C ottenuti con il primo protocollo di sintesi (in assenza di inertizzazione con N₂ della miscela reattiva prima di avviare la riduzione termica o inserimento di agente riducente) è possibile osservare lo spettro dei campioni Au/Ag/C 2 e Au/Ag/C 3 in Figura 4.5. In entrambi i

campioni risulta essere presente il composto Ag sotto forma di ossido (AgO) con i picchi di diffrazione 20 pari a 32,1, 54,6, 67,3 e 85,5 rad (JCPDS, 84-1108) anche se questa fase sembra essere preponderante nel campione Au/Ag/C 2. Nel catalizzatore derivante dalla terza sintesi la specie Ag presenta un carattere policristallino con una moltitudine di picchi registrati per angoli di diffrazione 20 di 27,7, 38,1, 44,3, 64,4, 77,4 e 81,5 rad corrispondenti alle facce cristalline (2 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) rispettivamente (JCPDS, 05-2872; JCPDS, 04-0783). Inoltre, i picchi a 20 pari a 46,2 e 57,3 rad mostrano la presenza delle facce cristalline (2 3 1) e (2 4 1) presenti in entrambi i campioni. I picchi diffrattometrici a 20 pari a 38,1, 44,3, 64,4 e 77,4 rad sono osservabili anche negli spettri di Au (JCPDS, 04-0784) e Au-Ag (Godipurge et al., 2016) quindi la presenza o meno della specie attiva Au potrà essere osservabile grazie alle prove elettrochimiche.



Figura 4.5: Spettri XRD per i campioni Au/Ag/C 2 e Au/Ag/C 3 ottenuti con radiazione CuK α 1= 1,5405980 Å ed analizzati in un intervallo di angolo di diffrazione (2 θ) di 10-110 rad. Gli angoli 2 θ sono espressi in radianti.

Mentre nei campioni analizzati in precedenza dagli spettri XRD è emersa una presenza importante di ossidi superficiali, per il catalizzatore ottenuto con il secondo protocollo di trattamento Au/Ag/C 4 (inertizzando la fase reattiva con N₂) e il campione ottenuto dopo il trattamento di sostituzione galvanica (Au/Ag/C GD 2) i picchi di diffrazione evidenziano una presenza preponderante di specie Au e Ag in fase metallica oppure sotto forma di lega. Questa affermazione è legata alla presenza dei solo picchi di diffrazione corrispondenti ad un valore di 2 θ pari a 38,1, 44,3, 64,4 e 77,4 rad (JCPDS, 04-0784) come è possibile osservare in Figura 4.6. Tuttavia, per verificare l'effettiva presenza dei due elementi in fase metallica oppure della lega ,come già indicato in precedenza, risulta

essere necessario uno studio in cella elettrochimica tramite le prove di voltammetria ciclica in presenza del solo elettrolita.



Figura 4.6: Spettri XRD per i campioni Au/Ag/C 4 e Au/Ag/C GD 2 ottenuti con radiazione CuK α 1= 1,5405980 Å ed analizzati in un intervallo di angolo di diffrazione (2 θ) di 10-110 rad. Gli angoli 2 θ sono espressi in radianti.

Le analisi XRD effettuate sui catalizzatori a formati da Pd, Cu e Pt sono riportate in Figura 4.7. Anche in questo caso risulta esserci un'importante presenza di ossidi, in particolare, è possibile identificare la presenza di CuO dai picchi a 20 36,3 (0 0 2), 49,1 (2 0 2) e 72,4 (3 1 1) rad (JCPDS, Pdf # 892531) nel campione trattato termicamente (Pd/Cu/Pt/C 2 TT). Analogamente nel campione Pd/Cu/C il rame è presente sotto forma di ossido Cu₂O, caratterizzato dai picchi ad angoli 20 pari a 36,28 (1 1 1) e 73,3 (3 1 1) rad (Xiong et al., 2017). La specie attiva Pd risulta essere presente sia sotto forma di ossido (PdO) sia come elemento metallico sulla superficie delle nanoparticelle. In particolare, a valori dell'angolo di diffrazione (20) di 32,4, 42,18, 61,2 e 72,3 rad sono presenti i picchi caratteristici della fase tetragonale di PdO (JCPDS, 06-0515). L'orientamento delle facce cristalline di Pd metallico nei due campioni risulta essere differente: nel catalizzatore Pd/Cu/Pt/C 2 TT evidenzia un orientamento di tipo (2 2 2) caratterizzato dal picco di diffrazione collocato ad un angolo 2θ di 87,3 rad, mentre nel catalizzatore Pd/Cu/C la faccia cristallina della specie attiva risulta essere quella caratterizzata da una terna di indici di Miller (1 1 1), come evidenziato dal picco a 20 40,0 rad (JCPDS, 05-0681). Nel sistema catalitico sottoposto a trattamento termico è osservabile, inoltre, un picco di diffrazione di discreta intensità ad un angolo 20 pari a 43,05 rad che corrisponde ad un picco caratteristico della fase cristallina cubica a facce centrate (fcc) della lega Pd-Cu con orientamento (1 1 1) come riportato da Xiong *et al.* (2017). In entrambi i sistemi catalitici non compaiono i picchi diffrattometrici caratteristici dell'elemento Pt, permettendo quindi di concludere che la quantità di precursore utilizzata nella sintesi risulta essere insufficiente per garantire un contenuto superficiale apprezzabile di questo metallo nobile sulla superficie delle nanoparticelle catalitiche.



Figura 4.7: Spettri XRD per i campioni Au/Ag/C 4 e Au/Ag/C GD 2 ottenuti con radiazione CuK α 1= 1,5405980 Å ed analizzati in un intervallo di angolo di diffrazione (2 θ) di 10-110 rad. Picco a 2 θ = 24,5 rad appartenente alla fase grafitica del substrato carbonioso. Gli angoli 2 θ sono espressi in radianti.

Con questa tipologia di analisi è anche possibile apprezzare i cambiamenti delle fasi cristalline superficiali nel caso di applicazione di un trattamento termico. A titolo di esempio viene riportato la Figura 4.8 che presenta un confronto il catalizzatore Au/Ag/C 3 e il corrispettivo a seguito del trattamento termico (Au/Ag/C 3). Come è possibile apprezzare immediatamente la fase cristallina preponderante è Ag metallico nel campione trattato termicamente, risulta comunque presente ancora un discreto contenuto di AgO evidenziato dai picchi di diffrazione a $2\theta = 54,6,67,3 e 85,5 rad$ (JCPDS, 84-1108). La specie metallica è presente come una fase policristallina con i picchi a 2θ di 27,7, 32,1, 38,1, 44,3, 46,1, 64,4, 77,4 e 81,5 rad corrispondenti alle facce cristalline (2 1 0), (1 2 2), (1 1 1), (2 0 0), (2 3 1), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) rispettivamente (JCPDS, 05-2872; JCPDS, 04-0783). Come già indicato in precedenza alcuni di questi picchi risultano correlabili anche alla presenza di Au o della lega Au-Ag ma è possibile verificare questo solo grazie alle prove voltammetriche. L'aumento del contenuto di specie metalliche è uno dei vantaggi di trattare i campioni termicamente pur causando una coalescenza delle nanoparticelle catalitiche che implica una minore dispersione delle specie attive, per questo motivo l'efficacia di un

trattamento termico è da valutare in base alle prestazioni catalitiche del campione trattato. Inoltre, il contenuto residuo di ossido potrebbe essere rimosso trattando i campioni termicamente in flusso di H_2 (diversamente da quanto effettuato in questo caso, utilizzando un gas inerte come Ag) per ridurre questi composti superficiali ed ottenere così la specie metallica.



Figura 4.8: Spettri XRD per i campioni Au/Ag/C 3 e Au/Ag/C 3 TT ottenuti con radiazione CuK α 1= 1,5405980 Å ed analizzati in un intervallo di angolo di diffrazione (2 θ) di 10-110 rad. Gli angoli 2 θ sono espressi in radianti.

Da questa analisi effettuata tramite la tecnica di diffrattometria a raggi X (XRD) emerge che utilizzando il protocollo di sintesi senza l'inertizzazione preliminare della fase liquida nella quale avviene la formazione delle nanoparticelle catalitiche supportate, si ha la formazione di specie ossidate derivanti dai metalli introdotti tramite i composti precursori. Questo è legato alla quantità di ossigeno disciolta in EG a temperatura ambiente che reagisce con le specie ridotte prima di essere desorbita all'aumentare della temperatura. Per l'ottenimento di sistemi catalitici formati da specie attive in fase metallica risultano essere quindi necessario adottare il protocollo di riduzione termica che prevede la inertizzazione.

La formazione contemporanea di specie metalliche ed ossidi sulla superficie del supporto carbonioso può portare a creare un meccanismo sinergico utile per migliorare le prestazioni di questi elettro-catalizzatori per le reazioni di ossidazione parziale come quella studiata in questa Tesi. Si ha infatti la presenza di specie ossidate adiacenti ai siti attivi posizionati in corrispondenza delle specie metalliche e queste specie metalliche possono quindi fornire l'ossigeno necessario alla reazione di ossidazione alle molecole chemisorbite sui siti attivi ottenendo così un meccanismo bifunzionale che incrementa le prestazioni elettro-catalitiche nei diversi campioni sintetizzati. Un campione promettente che emerge da questa analisi superficiale preliminare è il Pd/Cu/C perché presenta la fase attiva Pd con un'orientazione preferenziale (1 1 1) che, in base a quanto riportato in letteratura da Yang *et al.* (2020), risulta essere la faccia cristallina maggiormente attiva verso la elettroossidazione di glicerolo. I campioni di questa famiglia possono essere caratterizzati quindi come la specie attiva metallica depositata su un substrato reattivo formato da ossidi, il tutto supportato da un supporto carbonioso che garantisce la conducibilità elettronica e quindi potrebbero essere denominati Pd/PdO/CuO/C. Tuttavia, per adottare una notazione più snella e semplice che permette di identificare immediatamente gli elementi presenti nel sistema catalitico le due famiglie di catalizzatori verranno comunque indicate come Au/Ag/C e Pd/Cu/(Pt)/C.

Risulta importante evidenziare che questa analisi XRD è da intendersi soltanto come una modalità di identificazione delle specie presenti sulla superficie dei vari sistemi catalitici per valutare il risultato della sintesi e integrare le informazioni ottenute dalle prove voltammetriche. Qualora sia necessaria una caratterizzazione quantitativa della ricopertura superficiale delle nanoparticelle da parte delle varie specie identificate con questa analisi, questo può essere effettuato tramite metodi di convoluzione oppure attraverso tecniche di verse di caratterizzazione come ad esempio spettroscopia a raggi X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy).

4.5.2 Voltammetrie cicliche in elettrolita basico

Dalle voltammetrie cicliche condotte in presenza del solo elettrolita saturato con N_2 è stato possibile ottenere diversi picchi di corrente, questi picchi si dividono in picchi anodici quando la corrente ha segno positivo e si è nella fase di andata della variazione di potenziale nella CV oppure in picchi catodici quando la corrente ha segno negativo e si è nella fase di ritorno della rampa di potenziale. Per questo motivo i picchi anodici sono stati caratterizzati dalla lettera A, mentre i picchi catodici dalla lettera C.

Nel caso dei catalizzatori di tipo Au-Ag/C la presenza di picchi durante la voltammetria ciclica utilizzando solamente l'elettrolita è molto ridotta. Come riportato in Figura 4.9 è possibile identificare sostanzialmente un picco anodico ed un picco catodico all'interno del campo di potenziale analizzato. Il picco anodico A1 (1,22 V vs SHE) è legato alla formazione di un monostrato di ossido di Ag (AgO) sulla superficie del catalizzatore, quindi si ha una reazione di ossidazione che permette di passare dalla specie metallica a quella ossidata. A questo processo è anche legato il picco catodico C1 (1,1 V vs SHE), infatti questo rappresenta la riduzione degli ossidi di Ag ad Ag metallico, come viene riportato in letteratura da El Rehim et al. (1998) e Garcia et al. (2015). L'esiguo numero di picchi di corrente, che corrisponde a modificazioni superficiali del catalizzatore, può essere dovuto al fatto che la specie attiva, che in questo caso sarebbe Au è presente in quantità molto ridotte nella sintesi. Infatti, il contenuto di Au inserito durante la sintesi è dallo 0,6% allo 0,7% molare rispetto al contenuto di Ag, questa quantità esigua di Au si è poi andata a distribuire nel bulk delle nanoparticelle risultando praticamente assente sulla superficie del sistema elettro-catalitico. Inoltre, l'elevato potenziale al quale si osserva la presenza dei picchi (anodico e catodico) è legato al fatto che l'argento non è un metallo nobile, come invece è l'oro, quindi il suo potenziale di ossidazione e riduzione sarà molto più elevato, infatti Jin et al. (2016) riportano altri picchi relativi a modificazioni superficiali dettate dagli atomi di Ag a potenziali maggiori di 1,23 V vs SHE, quindi fuori dalla finestra di potenziale presa in esame in queste prove elettrochimiche.



Figura 4.9: Voltammetria ciclica del campione Au/Ag/C 3 con identificazione dei picchi caratteristici dei sistemi catalitici Au/Ag/C. Con la lettera A sono stati identificati i picchi ottenuti durante la scansione anodica mentre con la lettera C quelli ottenuti durante la scansione catodica. Scan rate 10 mV/s in KOH 0,1 M.

Invece per quanto riguarda il gruppo di catalizzatori Pd/Cu/Pt/C si hanno diversi picchi, legati alla presenza di più metalli nobili all'interno del sistema catalitico. In particolare, è presente un debole picco anodico a circa 0,1 V vs SHE, denominato come A1, che è legato al desorbimento di idrogeno legato agli atomi di metallo nobile presenti sulla superficie delle nanoparticelle. Questo picco è caratteristico dei sistemi che contengono Pd metallico, come riportato in letteratura da Peng *et al.* (2017) ma questa bassa intensità può essere legata alla presenza esigua della specie metallica sulla superficie. Il picco anodico di maggiore intensità è quello che si localizza ad un potenziale di 0,8-0,85 V vs SHE (indicato come A3) e risulta legato alla formazione di palladio (II) ossido sulla superficie del catalizzatore, come riportato in letteratura (Zhang *et al.*, 2016). Un altro picco di minore intensità è quello che è stato ottenuto a 0,55-0,56 V vs SHE che corrisponde alla formazione di ossidi di Cu. Nonostante il Cu sia un metallo di transizione, la formazione del suo ossido (Cu₂O) si presenta ad un potenziale minore rispetto alla formazione di PdO e questo potrebbe essere dato da un effetto sinergico tra gli ossidi superficiali, come riportato da Oezaslan *et al.* (2012) per il sistema catalitico platino-rame.

Nella finestra di potenziale tra 0,9 e 1,1 V vs SHE è presente quella che potrebbe sembrare una spalla anodica (A4) ma non è stata trovata una corrispondenza in letteratura. Questa variazione di corrente potrebbe essere legata ad una lenta dissoluzione degli ossidi di Cu superficiali, formazione di ioni $HCuO_2^-$ da Cu₂O, che viene riportata in letteratura per il catalizzatore PtCu/C. Per quanto riguarda i picchi catodici questi sono legati alla reversibilità del processo elettrochimico, infatti in corrispondenza di un potenziale di 0,7 V vs SHE si ha la riduzione degli ossidi di Pd superficiali formati durante la scansione anodica (picco C1); inoltre, ad un potenziale di 0,52 V vs SHE si ha il picco di riduzione di Cu₂O a Cu, quindi viene riformata la specie metallica di questo elemento di transizione.

In corrispondenza con il limite minore della finestra di potenziale durante la scansione catodica si ha un picco di intensità abbastanza elevata che è legato all'adsorbimento di idrogeno sugli atomi superficiali di Pd (picco C3). Risulta importante notare che in questi sistemi catalitici Pd-Cu-Pt/C non è possibile apprezzare alcuni dei picchi caratteristici del Pt. Questo potrebbe essere spiegato dal basso contenuto di Pt nel sistema catalitico per cui risulta essere presente in quantità esigua sulla superficie delle nanoparticelle, in quantità tale da non poter essere indentificato con le prove elettrochimiche. Inoltre, la specie ridotta di questo metallo nobile risulta avere dei picchi corrispondenti a quelli di Pd in ambiente alcalino e, in aggiunta, la sua attività in presenza di un elettrolita basico è molto minore rispetto a quella ottenibile in elettrolita acido. I picchi caratterizzanti la famiglia di catalizzatori Pd-Cu-Pt sono stati analizzati per il campione Pd-Cu-Pt/C 2 e sono riportati in Figura 4.10.

L'elevata intensità dei picchi legati alle specie ossidate degli elementi presenti nel sistema catalitico può essere interpretata come una copertura superficiale preponderante degli ossidi di Pd e Cu, i quali esercitano una sorta di "ricopertura" dei siti attivi dell'altra specie metallica che è il Pt, del quale non sono presenti i picchi caratteristici nelle voltammetrie cicliche condotte in presenza del solo elettrolita.



Figura 4.10: Voltammetria ciclica del campione Pd/Cu/Pt/C 2 con identificazione dei picchi caratteristici dei sistemi catalitici Pd/Cu/Pt/C. Con la lettera A sono stati identificati i picchi ottenuti durante la scansione anodica mentre con la lettera C quelli ottenuti durante la scansione catodica. Scan rate 10 mV/s in KOH 0,1 M.

Il comportamento di un elettro-catalizzatore inoltre può variare in base alle condizioni di sintesi con il quale è stato ottenuto. In Figura 4.11 è riportato un confronto tra la prima sintesi (Pd/Cu/Pt/C 1) e la seconda sintesi (Pd/Cu/Pt/C 2) per quanto riguarda la famiglia di elettro-catalizzatori Pd/Cu/Pt/C. Come è possibile notare la prima differenza visibile è relativa all'assenza del picco di desorbimento di idrogeno nel primo campione (picco A1 in Figura 4.10, 0,1 V vs SHE). Questo può essere giustificato dal fatto che il relativo picco catodico che si attesta ad un potenziale pari a 0,2 V vs SHE risulta avere un'intensità molto minore nel primo campione, da cui ne deriva che la quantità di idrogeno adsorbita superficialmente è molto minore e questo giustifica il fatto che non sia presente un picco apprezzabile di desorbimento di H₂. Quello che potrebbe accadere superficialmente nel sistema catalitico Pd/Cu/Pt/C 1 durante la prova voltammetrica è un desorbimento molto lento della quantità esigua di idrogeno presente sui siti attivi che non comporta la comparsa di un picco di corrente. Un aspetto ulteriore che differenzia i due sistemi catalitici è legato alla maggiore capacitanza del secondo campione, come è possibile notare dalla corrente maggiore ottenuta in assenza di picchi durante tutta la prova.

In Figura 4.11 è possibile anche osservare la mancanza della spalla anodica tra 0,9 e 1,15 V vs SHE nella CV del primo campione. Questa ridotta dissoluzione di CuO potrebbe essere stata ridotta da una minore quantità di Cu nel catalizzatore, data dall'utilizzo di un precursore meno solubile in EG. Un altro confronto necessario è quello relativo al comportamento elettrochimico dei diversi campioni prima e dopo il trattamento termico, il cui protocollo è stato descritto precedentemente in questo capitolo.



Figura 4.11: Confronto tra le due sintesi di Pd/Cu/Pt. Le principali differenze nel comportamento elettrochimico di questi due campioni sono nei picchi di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno (presenti nel campo 0,05-0,2 V vs SHE) e in quello relativo alla dissoluzione degli ossidi di Cu superficiali (1,0 V vs SHE), scan rate 10 mV/s in KOH 0,1 M.

Per quanto concerne i catalizzatori Au/Ag/C questo confronto è stato effettuato tra il catalizzatore più attivo nelle voltammetrie in presenza di azoto, cioè Au/Ag/C 3 prima e dopo il trattamento termico (identificato come Au/Ag/C 3 TT). Come è possibile osservare dalla Figura 4.12a, al trattamento termico di questo campione non segue un aumento dell'attività catalitica, deducibile dalla minore densità di corrente di picco. È possibile osservare, però, la comparsa di un debole picco catodico ad un potenziale pari a 0,85 V vs SHE. Questo picco viene identificato da El Rehim et al. (1998) come una spalla catodica del picco legato alla riduzione degli ossidi di Ag superficiali, legata al meccanismo di riduzione non lineare di questi ossidi. Allo stesso modo, tra i catalizzatori della tipologia Pd/Cu/Pt/C è stato trattato termicamente quello dimostratasi più attivo cioè Pd/Cu/Pt/C 2 (ottenendo Pd/Cu/Pt/C 2 TT). In questo caso, facendo riferimento alla Figura 4.12b si può notare una perdita di area attiva data dalla minore intensità del picco catodico a 0,7 V vs SHE ed in contemporanea una maggiore densità di corrente prodotta dall'ossidazione di Pd sulla superficie. Inoltre, la riduzione degli ossidi di Cu, prodotti in corrispondenza del primo picco anodico (0,5 V vs SHE), risulta essere molto più lenta rispetto al campione non trattato, come dimostrato dall'assenza del rispettivo picco anodico. Mentre la capacitanza del sistema catalitico non viene alterata si ha un mascheramento dei siti metallici di Pd dato dagli ossidi come dimostrano l'assenza dei picchi di adsorbimento e desorbimento di idrogeno e, in aggiunta, una dissoluzione degli ossidi di Cu molto ridotta data dall'assenza della spalla anodica tra 0,9 e 1,1 V vs SHE che potrebbe essere spiegata con una maggiore stabilità di questo metallo sulla superficie data dal trattamento termico.

Risulta importante, inoltre, sottolineare come il metodo di sintesi e la composizione dell'ink, in questo caso il polyol method, influenzi le proprietà elettro-catalitiche dei diversi campioni. Per fare questo confronto è stato utilizzato un campione precedentemente sintetizzato con il polyol method formato da nanoparticelle di Pd su carbon black ed un catalizzatore Pd/C disponibile commercialmente (acquistato da Sigma-Aldrich, carico 20% wt Pd su C). Come è possibile osservare in Figura 9.4 (vedi Appendice) si ha prima un effetto capacitivo diverso in base alla composizione dell'ink catalitico, infatti per il catalizzatore Pd/C HT il rapporto Nafion[®]-to-carbon risulta essere pari a 0,1456 rispetto a 0,2185 di quello di Pd/C commerciale. Da questo deriva una maggiore quantità di catalizzatore depositata sull'elettrodo (pari aliquota di ink utilizzato), quindi una maggiore corrente capacitiva del sistema. Al netto di questa differenza di composizione dell'ink catalitico il catalizzatore sintetizzato per riduzione con polialcol presenta un'attività decisamente maggiore in ambiente basico, come dimostrato dai picchi di adsorbimento e desorbimento di idrogeno (nella finestra di potenziale tra 0,05 e 0,25 V vs SHE). Queste prestazioni elettrochimiche possono essere ricondotte alla presenza di piani cristallini maggiormente attivi come Pd(1 1 1) sulla superficie delle nanoparticelle di Pd/C HT, in base a quanto riportato in letteratura da Chen et al. (2015) e Guo et al. (2016). Da questa evidenza è possibile giustificare ulteriormente l'utilizzo di questo metodo di sintesi in questa particolare applicazione, insieme agli altri vantaggi presentati in precedenza.



Figura 4.12: Confronto tra le curve voltammetriche in presenza del solo elettrolita (KOH 0,1 M) prima e dopo il trattamento termico per evidenziare la diversa attività dei sistemi catalitici, riportando in a) il confronto tra catalizzatori a base Au/Ag/C (Au/Ag/C 3 ed Au/Ag/C 3 TT) ed in b) quello tra catalizzatori Pd/Cu/Pt/C (Pd/Cu/Pt/C 2 ed Pd/Cu/Pt/C 2 TT). Scan rate 10 mV/s.

A valle dell'analisi sul comportamento elettro-chimico delle due famiglie di catalizzatori separatamente è stato necessario quindi un confronto tra i due campioni più attivi per i test successivi in presenza di glicerolo. I due catalizzatori più attivi sono risultati essere Au/Ag/C 3 ed Pd/Cu/Pt/C 2 TT. Come è possibile osservare dalla Figura 4.13 la corrente di picco anodico generata dal catalizzatore denominato Au/Ag/C 3 raggiunge un valore pari a 1 mA/cm², mentre Pd/Cu/Pt/C 2 TT raggiunge il picco di corrente che si attesta a 0,9 mA/cm². Pur raggiungendo una corrente di picco minore, il secondo sistema catalitico presenta il picco ad un potenziale minore, dato dalla presenza di metalli nobili e questo rende lo studio della reattività in presenza di combustibile interessante anche per questo catalizzatore. La scelta è stata quindi quella di procedere con lo studio prima del sistema formato da Au/Ag/C e, in seguito, di quello composto da Pd/Cu/Pt/C in presenza di glicerolo disciolto nell'elettrolita.



Figura 4.13: Confronto tra le CV in assenza di glicerolo per i due sistemi catalitici che presentano la densità di corrente di picco maggiore tra le famiglie di Au/Ag/C e Pd/Cu/Pt/C. Scan rate 10 mV/s.

4.5.3 Area superficiale elettro-chimicamente attiva (ECSA)

Una informazione fondamentale da ricavare quando si studiano dei sistemi elettro-catalitici è relativa all'area superficiale attiva, indicata con l'acronimo ECSA (Electro-Chemical Surface Area). Questa misura indica l'area superficiale attiva nel processo elettrochimico ed è quindi legata ai siti attivi presenti sulla superficie del sistema catalitico che risultano coinvolti nella reazione. Nelle prove elettrochimiche questa area attiva è facilmente ricavabile dai profili delle voltammetrie cicliche ottenute in presenza del solo elettrolita (KOH 0,1 M in questo lavoro), in particolare dall'area di determinati picchi dei profili

voltammetrici. Per i sistemi elettro-catalitici formati da Au e Ag il picco di riferimento è quello riduttivo che si localizza ad un potenziale di 1,1 V vs SHE (indentificato come C1 in Figura 4.9), in base a quanto riportato da Maheswari et al. (2011). Nell'articolo di riferimento di questo autore questa area attiva viene calcolata basandosi sulla riduzione degli ossidi di Ag, dato che la formazione di questi ossidi corrisponde (durante la scansione anodica) all'adsorbimento di un monostrato di O₂ sulla superficie delle nanoparticelle. La carica di questo monostrato di ossigeno risulta essere il doppio rispetto a quella caratteristica del monostrato di idrogeno adsorbito sui siti attivi dei metalli nobili (come Pt), ed è pari a 420 μ C/cm². Allo stesso modo, secondo quanto riportato in letteratura da molti articoli tra cui Klaas et al. (2020), anche per i sistemi catalitici contenenti Pd, Cu. Pt l'area elettrochimicamente attiva è stata ottenuta calcolando il picco di riduzione della specie PdO a Pd (picco C1 in Figura 4.10). In particolare, il picco scelto è quello riduttivo di PdO in quanto la specie attiva in questi sistemi catalitici risulta essere proprio il Pd come evidenziato dalle curve voltammetriche in presenza del solo elettrolita (KOH 0,1 M). Nel caso del sistema catalitico Au/Ag/C 4 essendo presente il metallo nobile sulla superficie è stata adottata la carica del monolayer di O₂ adsorbito pari a 386 μ C/cm² per il calcolo dell'area superficiale attiva ed è stato considerato il picco di riduzione dell'ossido di Au (Narayanamoorthy et al., 2016). Questa area calcolata viene normalizzata rispetto alla massa di specie attiva depositata sull'elettrodo per le voltammetrie cicliche. Per calcolare il valore della carica Q₀ è stato necessario ottenere l'area sottesa ai picchi di riferimento rimuovendo il contributo capacitivo, dato dal supporto carbonioso utilizzato in questi sistemi catalitici, per poi dividere per la scan rate e l'area geometrica dell'elettrodo in modo da ottenere questa grandezza. La formula utilizzata per il calcolo dell'area superficiale attiva (ECSA) viene riportata di seguito, nell'equazione 4.4:

$$ECSA = \frac{Q_0}{420/386(\mu C/cm^2) \cdot carico\ elettrodo(g/m^2)}$$
(4.4)

In Tabella 4.2 vengono riportate le aree superficiali attive per tutti i vari campioni sintetizzati e ottenute dalle prove di CV con elettrolita saturo di N₂.

Campione	ECSA, m ² /gspecie attiva
Au/Ag/C 1	0,42
Au/Ag/C 2	4,05
Au/Ag/C 3	8,02
Au/Ag/C 3 T.T.	2,23
Au/Ag/C 4	5,52
Pd/Cu/Pt/C 1	7,43
Pd/Cu-Pt/C 2	22,13
Pd/Cu/Pt/C 2 T.T.	12,76
Pd/Cu/C	97,86

Tabella 4.2: ECSA calcolate per tutti i catalizzatori sintetizzati, espresse come m²/gspecie attiva.Per i catalizzatori Au-Ag/C questa misura è normalizzata rispetto al carico di Ag sull'elettrodo,
mentre per Pd-Cu-Pt/C è normalizzata rispetto al carico di Pd sull'elettrodo.

Come è possibile notare dai calcoli sull'area elettro-chimicamente attiva questa dipende, oltre che dalla tipologia di sintesi, dal trattamento termico applicato ai vari sistemi

catalitici. In entrambi i sistemi catalitici si ha una perdita di ECSA a seguito del trattamento termico, prendendo come riferimento il campione non trattato ottenuto dalla stessa sintesi. Questo può essere spiegato dal fatto che l'elevata temperatura di trattamento porta gli atomi delle varie specie attive a coalescere, formando degli agglomerati di dimensioni maggiori. All'aumentare della dimensione di questi cluster si ottiene una dispersione minore per cui la percentuale di siti attivi presenti sulla superficie, rispetto a quelli totali nel sistema elettro-catalitico, diminuisce. Nonostante la perdita di area superficiale attiva, il trattamento termico può aumentare la stabilità dei sistemi catalitici e contribuire a creare dei piani cristallini maggiormente attivi verso la reazione desiderata, come descritto accuratamente in Sottosezione 4.2.4.

4.5.4 Voltammetrie cicliche in elettrolita basico in presenza di glicerolo

Le prove elettrochimiche in presenza del combustibile sono di fondamentale importanza per analizzare l'attività catalitica verso l'elettro-ossidazione di glicerolo dei vari sistemi catalitici. In Figura 4.14 sono riportate le curve ottenute depositando sull'elettrodo di lavoro l'ink catalitico ottenuto con Au/Ag/C 3 ed utilizzando una soluzione 0,1 M di glicerolo in KOH 0,1 M. Da quanto è possibile osservare, queste non si discostano di molto dai voltammogrammi ottenuti in assenza di combustibile e questo, come verrà giustificato più avanti nel paragrafo, non è relativo esclusivamente alla bassa concentrazione di glicerolo in soluzione con KOH. Come è possibile osservare nella figura di riferimento i picchi di corrente corrispondenti alla reazione di ossidazione di glicerolo sono quelli a 0,85 V vs SHE e 0,7 V vs SHE per forward e backward scan, rispettivamente. Tuttavia, l'intensità esigua di questi picchi non è riconducibile alla bassa concentrazione di glicerolo, bensì alla quasi completa assenza di specie attiva sulla superficie delle nanoparticelle, costituita dagli atomi di oro. Come dimostrato in precedenza utilizzando una quantità molare così ridotta di Au durante la sintesi, gli atomi di metallo nobile sono stati dispersi allo stesso modo nel bulk e sulla superficie delle nanoparticelle risultando così in una quantità di siti attivi per la reazione di interesse estremamente ridotta e questo giustifica la scarsa attività di Au/Ag/C 3. Inoltre, la specie metallica presente in quantità preponderante in questo sistema catalitico, l'argento, non essendo un metallo nobile risulta essere molto debolmente attivo all'interno della finestra di potenziale di interesse. Per i motivi espressi in precedenza lo studio dei campioni Au/Ag/C derivanti dalla semplice sintesi e relativo trattamento termico non sono stati ulteriormente testati in presenza di glicerolo.

Dopo il trattamento di sostituzione galvanica (GD) effettuato sul campione Au/Ag/C questi sono stati testati a loro volta in presenza di glicerolo 0,1 M per verificare se il trattamento avesse aumentato effettivamente l'attività catalitica del campione (indicato come Au/Ag/C GD 2). Come è però possibile osservare in Figura 4.15 non è stato notato alcun miglioramento dalla corrente di picco generata dal campione trattato e si evidenzia, al contrario, una diminuzione della corrente specifica di picco, in particolare quella a potenziali maggiori di 1,1 V vs SHE in quanto la massa di campione su WE è maggiore ma la densità di corrente è analoga. Il comportamento del campione trattato può essere legato ad una ridotta efficienza del processo di sostituzione galvanica, in quanto paragonando quelle di questo campione con le prestazioni riportate da Jin *et al.* (2016) è stata ottenuta una efficienza molare di deposizione (come moli di Au depositate su catalizzatore rispetto alle moli di Au presenti nella soluzione di trattamento) pari allo 0,03%. Una spiegazione per questo fenomeno può essere data dal fatto che superficialmente il campione di trattato (Au/Ag/C 2) presenta un contenuto preponderante di ossidi di Ag (Ag₂O) che in presenza

di ambiente acido non portano ad ottenere la coppia redox Ag/Ag^+ ma bensì una riduzione degli ossidi superficiali passando da Ag_2O ad Ag metallico.

Questa ultima affermazione trova riscontro nelle curve voltammetriche riportate in Figura 4.15. Come è possibile osservare, infatti si ha una riduzione drastica dell'intensità dei picchi anodico e catodico presenti nel sistema Au/Ag/C 3 a potenziali di 1,2 e 1,1 V vs SHE, rispettivamente, legati alla presenza di Ag₂O superficiali. Il risultato di galvanic displacement risulta essere quindi una riduzione di ossidi superficiali ad Ag metallico ma con una esigua sostituzione delle specie metalliche già presenti sulla superfici da parte degli atomi di Au in soluzione.

Dalle prove effettuate sul catalizzatore Au/Ag/C 4 sono state ottenute correnti specifiche maggiori dispetto a quelle ottenute sugli altri catalizzatori a base Au-Ag nelle stesse condizioni di reazione (glicerolo 0,1 M in KOH 0,1 M), le cui curve voltammetriche sono riportate in Figura 4.16. Tuttavia, pur evidenziando un contenuto di specie metalliche ed in particolare di specie attiva Au queste correnti non risultano paragonabili con quelle ottenute dai catalizzatori riportati in letteratura anche incrementando la concentrazione (glicerolo 1 M, curve voltammetriche riportate in Figura 9.12, vedi Appendice) quindi questo sistema catalitico non è stato oggetto di studi più approfonditi.



Figura 4.14: CV ottenute in presenza di glicerolo (0,1 M) in elettrolita alcalino (KOH 0,1 M) per il catalizzatore Au/Ag/C 3 a diverse velocità di rotazione dell'elettrodo a disco (RDE), espresse in giri al minuto (rpm). I picchi di riferimento per l'ossidazione di glicerolo sono quello a 0,82 V vs SHE (forward scan) e 0,7 V vs SHE (backward scan), scan rate 20 mV/s.



Figura 4.15: CV ottenute in presenza di glicerolo (0,1 M) in elettrolita alcalino (KOH 0,1 M) per il catalizzatore Au/Ag/C 3 e Au/Ag/C GD 2 a disco RDE fermo, scan rate 20 mV/s.



Figura 4.16: CV ottenute in presenza di glicerolo (0,1 M) in elettrolita alcalino (KOH 0,1 M) per il catalizzatore Au/Ag/C 4 a diverse velocità di rotazione dell'elettrodo a disco (RDE), espresse in giri al minuto (rpm). I picchi di riferimento per l'ossidazione di glicerolo sono quello a 0,82 V vs SHE (forward scan) e 0,7 V vs SHE (backward scan), scan rate 20 mV/s.

Per quanto concerne il sistema catalitico Pd/Cu/Pt/C 2 le voltammetrie cicliche sono state condotte con una concentrazione maggiore di glicerolo, pari a 1 M in soluzione di elettrolita KOH 0,1 M. In questo caso il sistema catalitico manifesta una discreta attività verso l'elettro-ossidazione di glicerolo come è possibile osservare dai picchi di corrente durante la scansione forward (nel range di potenziale compreso fra 0,9 e 1,1 V vs SHE) e backward (a potenziali compresi fra 0,85 e 0,9 V vs SHE) riportati in Figura 4.17. La corrente specifica ottenibile utilizzando questo catalizzatore è riferita alla massa di specie attiva depositata sull'elettrodo e risulta positiva in tutta la finestra di potenziale di interesse (ossidazione). Come già descritto in precedenza, la rotazione dell'elettrodo di lavoro permette di ridurre lo strato diffusivo a contatto con il catalizzatore e quindi ridurre le eventuali resistenze dovute al trasporto di materia. Per questo sistema si ha una corrente di picco durante lo scan di andata pari a 241,88 mA/mgPt+Pd in assenza di rotazione del sistema RDE, che aumenta fino a 561,29 mA/mgPt+Pd alla massima velocità di rotazione analizzata, pari a 3000 rpm.

L'andamento assunto dalle curve voltammetriche in questa prova risulta assimilabile a quello ottenuto da Yang et al. (2020), lavoro preso come riferimento per la sintesi di questa famiglia di sistemi catalitici, con un picco di corrente durante la scansione di andata di ampiezza maggiore rispetto a quello ottenibile durante la scansione di ritorno. La presenza dei due picchi anodici ottenuti durante queste prove sono già stati riportati in letteratura per la reazione di ossidazione elettrochimica di metanolo (Mancharan e Goodenough, 1992). Questi autori affermano che la corrente di picco forward ottenuta durante l'elettroossidazione di metanolo è da ricondursi alla reazione con molecole reagenti appena chemisorbite sui siti attivi del catalizzatore, mentre il picco ossidativo durante la scansione backward è generato dalla reazione di specie carboniose residue da quelle precedentemente adsorbite. La presenza di un picco ossidativo durante la scansione di ritorno è anche stata analizzata per l'elettro-ossidazione di glicerolo in ambiente alcalino da Habibi e Razmi (2012), i quali spiegano analogamente la magnitudine del picco durante la scansione backward come legata all'effetto dell'ossidazione di intermedi carboniosi già presenti al di sopra dei siti attivi formati durante il picco di andata. Alcuni autori hanno riportato una diversa spiegazione al fenomeno (Liu e Hong, 2007; Hofstead-Duffy et al., 2012) basandosi anche su analisi IR superficiali per caratterizzare l'adsorbimento di metanolo al variare del potenziale. In particolare, secondo Hofstead-Duffy et al. (2012), entrambi i picchi di corrente ossidativa (scansione forward e backward) sono relativi all'ossidazione di specie reattive chemisorbite nelle fasi immediatamente precedenti il picco di corrente (adsorbimento di entità maggiore prima del picco forward, i_F). La validazione di questa ipotesi viene portata avanti tramite analisi IR di metanolo adsorbito al variare del potenziale applicato che presenta appunto un picco di adsorbimento anche prima del picco di ritorno. Tuttavia, questo picco è di magnitudine molto minore di quello ottenuto durante la scansione di andata e non è associato ad un desorbimento di CO₂ allo stesso potenziale (monitorata con una prova analoga), per questo motivo è lecito supporre che l'ulteriore adsorbimento di metanolo sul catalizzatore sia legato ad un fenomeno elettrostatico rispetto al supporto carbonioso polarizzato ad elevati potenziali e quindi non possa essere seguito da ossidazione dei reagenti appena adsorbiti. Con l'ossidazione di glicerolo adsorbito durante la scansione forward e quella degli intermedi di reazione rimanenti sulla superficie durante la scansione backward è quindi possibile interpretare la forma delle CV in presenza di combustibile per i catalizzatori contenenti Pd/Cu/Pt.

Come è possibile apprezzare da Figura 4.17 all'aumentare della velocità di rotazione del disco di supporto del WE si assiste ad una traslazione delle correnti di picco (forward e

backward scan) verso potenziali maggiori, questo fenomeno può essere spiegato con una leggera instabilità del sistema catalitico utilizzato che può essere ridotta trattando termicamente il catalizzatore dopo la procedura di sintesi. Tuttavia, il catalizzatore in esame (Pd/Cu/Pt/C 2) presenta una discreta reversibilità del processo elettrochimico, ottenuta tenendo conto dell'intensità di corrente specifica ottenuta durante la scansione di andata (i_F) e quella di ritorno (i_B) della finestra di voltaggio presa in esame. Dato che un processo perfettamente reversibile presenta un rapporto tra queste due densità di corrente di picco unitario (i_F/ i_B pari ad 1) per il sistema Pd/Cu/Pt/C 2 considerando il profilo voltammetrico ottenuto con una velocità di rotazione pari a 3000 rpm, viene ottenuto un valore di questo rapporto pari a 1,0226 indicando una ottima reversibilità del processo elettrochimico. La scelta di utilizzare le correnti ottenute a velocità di rotazione elevata è stata dettata dal fatto che questo permette di ridurre al massimo le resistenze diffusive di combustibile verso l'elettrodo e quindi poter studiare il comportamento del processo elettro-chimico.



Figura 4.17: CV ottenute in presenza di glicerolo (1 M) in elettrolita alcalino (KOH 0,1 M) per il catalizzatore Pd/Cu/Pt/C 2 a diverse velocità di rotazione dell'elettrodo a disco (RDE), espresse in giri al minuto (rpm). I picchi di riferimento per l'ossidazione di glicerolo sono quello tra 0,95 e 1,1 V vs SHE (forward scan) e tra 0,85 e 0,9 V vs SHE (backward scan), scan rate 20 mV/s.
Considerando le correnti di picco ottenute durante la scansione di andata (indicate come i_F), la loro inversa è stata riportata in un grafico insieme all'inverso della radice quadrata della velocità angolare di rotazione, questo grafico viene rappresentato in Figura 4.18. Questa tipologia di rappresentazione grafica si basa sull'equazione di Koutecký-Levich (K-L) riportata di seguito in equazione 4.5:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_D} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{(B \cdot \omega^{1/2})}$$
(4.5)

In un grafico $1/i_F$ vs $1/\omega^{1/2}$ quindi questa equazione ha un carattere lineare e dall'intercetta è possibile ricavare i_K ovvero la corrente specifica ottenibile dal sistema in assenza di limitazioni diffusive, mentre l'inverso del coefficiente angolare di questa retta rappresenta la costante di Levich dalla quale è possibile ottenere il numero di elettroni generati dalla semi reazione oppure il coefficiente di scambio di materia per il sistema in esame (Maheswari *et al.*, 2011). Come è possibile osservare dalla figura di riferimento i valori sperimentali vengono ben approssimati con un andamento lineare (indice di correlazione di Pearson, r pari a 0,99526) e dall'intercetta è possibile ottenere una corrente limite i_K (kinetic current) pari a 680,27 mA/mg_{Pd+Pt}.



Figura 4.18: Grafico K-L per il sistema catalitico Pd/Cu/Pt/C 2. Nell'inserto tabellare sono riportati i parametri della retta interpolante e quelli relativi al fitting dei dati sperimentali. Scan rate 20 mV/s in soluzione di glicerolo 1 M in KOH 0,1 M.

Si è quindi proceduto con le prove elettrochimiche degli altri sistemi sintetizzati appartenenti alla famiglia di catalizzatori Pd/Cu/Pt/C: Pd/Cu/Pt/C 2 TT e Pd/Cu/C. Questi due catalizzatori sono stati testati in quanto presentano una buona attività in presenza del solo elettrolita (KOH 0,1 M).

Come discusso in precedenza, il sistema catalitico Pd/Cu/Pt/C 2 TT è caratterizzato da un'area superficiale attiva (ECSA) minore rispetto al corrispondente non trattato termicamente. Tuttavia, una diversa struttura cristallina superficiale, quindi la comparsa di diverse superfici attive a seguito del trattamento a 300°C per 3 ore, può portare ad ottenere una maggiore attività verso la reazione di elettro-ossidazione. Come è possibile osservare da Figura 4.19 si ha una corrente di picco forward di circa 300 mA/mgPd+Pt in assenza del sistema di rotazione RDE, fino ad arrivare ad un massimo di corrente specifica pari a 557,86 mA/mg_{Pd+Pt} ad una velocità di rotazione pari a 600 rpm. A velocità di rotazione maggiori del disco RDE si ha però la comparsa di un fenomeno non osservato nel sistema non trattato termicamente: la corrente di picco durante la scansione di andata, a partire da velocità di rotazione pari a 900 rpm risulta essere minore di quella ottenuta a 600 rpm. Un comportamento di questo tipo è dovuto dal fatto che la reazione elettrochimica non risulta essere limitata unicamente dal trasporto di materia di reagente verso la superficie attiva dell'elettrodo, ma la riduzione di corrente specifica ottenuta dall'elettro-ossidazione di glicerolo potrebbe essere spiegata tramite un desorbimento di intermedi di reazione prima che l'ossidazione possa procedere, ricavando quindi un numero minore di elettroni da una molecola di glicerolo originariamente adsorbita sulla superficie dell'elettro-catalizzatore, oppure ipotizzando un desorbimento dei composti intermedi dai siti attivi superficiali del sistema catalitico dovuto ai moti di convezione generati in prossimità dell'elettrodo al diminuire dello strato diffusivo (aumentando la velocità di rotazione del sistema RDE).



Figura 4.19: CV ottenute in presenza di glicerolo (1 M) in elettrolita alcalino (KOH 0,1 M) per il catalizzatore Pd/Cu/Pt/C 2 TT a diverse velocità di rotazione dell'elettrodo a disco (RDE), espresse in giri al minuto (rpm). I picchi di riferimento per l'ossidazione di glicerolo sono quello tra 1 e 1,15 V vs SHE (forward scan) e tra 0,75 e 0,8 V vs SHE (backward scan), scan rate 20 mV/s.

Un fenomeno analogo si riscontra durante le prove in presenza di combustibile per il sistema catalitico contenente Pd e Cu, identificato come Pd/Cu/C. In questo caso, le prove ottenute in presenza di glicerolo (1 M) sono caratterizzate dall'ottenimento di una corrente specifica molto elevata pari a 473,6 mA/mgPd durante la scansione forward in assenza di rotazione del disco, come è possibile osservare in Figura 4.20. Questa elevata attività verso la reazione di interesse è da ricercare nell'elevata area superficiale attiva ottenuta dalle curve voltammetriche in presenza di solo elettrolita, riportata precedentemente in sottosezione 4.5.2. Analogamente al sistema catalitico Pd/Cu/Pt/C 2 TT dalle voltammetrie è possibile osservare l'aumento della corrente di picco per la scansione di andata fino a una velocità di rotazione di 600 rpm, per la quale si ha una corrente specifica pari a quasi 825 mA/mg_{Pd}, guindi si va incontro ad una diminuzione di guesta grandezza per maggiori velocità di rotazione, come è possibile osservare dalla figura di riferimento per questo sistema catalitico (Figura 4.20). Per entrambi i catalizzatori considerati in questa ultima analisi, Pd/Cu/Pt/C 2 TT e Pd/Cu/C, è possibile notare che il processo elettrochimico non è perfettamente reversibile in quanto il rapporto tra i picchi di corrente ottenuti durante la scansione forward e backward definito come i_F/ i_B, risulta essere pari a 1,19 e 1,64 per Pd/Cu/C e Pd/Cu/Pt/C 2 TT rispettivamente (misurati ad una velocità di rotazione pari a 600 rpm, prima che si verifichi il fenomeno limitante alla conversione di glicerolo.



Figura 4.20: CV ottenute in presenza di glicerolo (1 M) in elettrolita alcalino (KOH 0,1 M) per il catalizzatore Pd/Cu/C a diverse velocità di rotazione dell'elettrodo a disco (RDE), espresse in giri al minuto (rpm). I picchi di riferimento per l'ossidazione di glicerolo sono quello tra 0,9 e 1,15 V vs SHE (forward scan) e tra 0,75 e 0,8 V vs SHE (backward scan), scan rate 20 mV/s.

Per chiarire quindi l'origine di questo fenomeno segue un'analisi dei due meccanismi per che possono spiegare questo comportamento, i quali consistono in meccanismi di desorbimento degli intermedi dalla superficie catalitica causati dalla diffusione di questi composti oppure dalla elevata velocità di rotazione del sistema RDE.

La prima ipotesi può essere verificata facendo riferimento alla diffusività dei diversi intermedi di reazione nella fase acquosa reattiva. Per fare questo è stato utilizzata un metodo numerico per la stima della diffusività di diversi composti in mezzo acquoso basata sul peso molecolare sviluppata da Evans *et al.* (2018). Questo metodo si basa sulla teoria di Stokes-Einstein ma viene corretto grazie al lavoro di rifinitura effettuato da Gierer e Wirtz, ottenendo un metodo che presenta una incertezza ridotta al 15%. Grazie a questo approccio, identificato come SEGWE method (Stokes-Einstein Gierer-Wirtz Estimation) è possibile inserire i pesi molecolari dei vari intermedi di reazione nel percorso di elettro-ossidazione di glicerolo su catalizzatori a base Pd (Zhou e Shen, 2018) per ottenere i loro coefficienti di diffusione in fase acquosa, come riportato in Tabella 4.4. Il percorso di reazione ipotizzato per catalizzatori a base di questo metallo nobile è invece riportato in Figura 4.21.



Figura 4.21: Percorso di reazione ed intermedi in elettro-ossidazione di glicerolo su catalizzatori a base di Pd e Pt su Pd, figura tratta da Zhou e Shen (2018) con modifiche.

Tabella 4.4 : Coefficienti di diffusione in fase acquosa per i diversi intermedi di reazione di
elettro-ossidazione di glicerolo riportati da Zhou e Shen (2018) e calcolati mediante il metodo
SEGWE sviluppato da Evans et al., 2018.

Composto	Peso molecolare, g/mol	Coefficiente di diffusione in fase acquosa, m ² /s
Glicerolo	92,094	6,62·10 ⁻¹⁰
Gliceraldeide	90,078	6,69·10 ⁻¹⁰
Acido glicerico	106,08	6,19·10 ⁻¹⁰
Acido glicolico	76,05	7,26.10-10
Acido tartronico	120,06	5,84.10-10
Acido ossalico	90,03	6,69.10-10
Acido formico	46,03	9,32·10 ⁻¹⁰

Come è possibile osservare da Figura 4.21 e Tabella 4.4 il percorso di reazione preferenziale per questa famiglia di catalizzatori è quello caratterizzato dagli intermedi acido glicolico ed acido glicerico, per arrivare fino all'ossidazione completa con la produzione del gruppo carbonato (CO_3^{2-}). L'intermedio acido glicolico, essendo caratterizzato da un peso molecolare minore rispetto ai composti prodotti precedentemente lungo il percorso di ossidazione parziale, presenta una diffusività maggiore in fase acquosa pari a 7,26·10⁻¹⁰ m²/s che può portare al desorbimento di questo intermedio dai siti attivi superficiali interrompendo la catena reattiva. In questo modo da una singola molecola di glicerolo è possibile ottenere solamente sei elettroni rispetto ai 14 elettroni ottenibili dall'ossidazione completa di questo triolo. Questa limitazione al numero di elettroni ottenibili porta quindi ad una diminuzione della corrente di picco ottenibile all'aumentare dei fenomeni convettivi nel sistema a tre elettrodi, prodotto con l'aumento della velocità di rotazione di RDE, che porta anche ad incrementare i fenomeni diffusivi di desorbimento. Tuttavia, questa ipotesi necessita di ulteriori prove sperimentali per essere dimostrata basandosi su una maggiore casistica di catalizzatori e reazioni elettro-chimiche.

La seconda ipotesi formulata è stata quella di un possibile desorbimento degli intermedi reattivi dato dalla elevata velocità di rotazione dell'elettrodo quando si ha, come in questo caso, un materiale poco poroso depositato in strato sottile. Di questo fenomeno tratta il lavoro di Puthiyapura *et al.* (2018), il quale esamina l'influenza della velocità di rotazione dell'elettrodo RDE sulla corrente ottenibile dalla reazione di elettro-ossidazione di alcoli (etanolo e butanolo). Viene riportata una diminuzione della corrente di picco ottenibile dalle voltammetrie cicliche in ambiente acido per questi due alcoli, dovuta ad un tempo di ritenzione ridotto degli intermedi reattivi a contatto con i siti attivi del catalizzatore depositato sull'elettrodo a partire da 100 rpm di rotazione del disco. Questo comportamento risulta essere plausibile anche per il sistema catalitico Pd/Cu/C in quanto è presente un substrato carbonioso ma essendo caratterizzato da una porosità molto bassa (dato che le nanoparticelle carboniose fungono da supporto per assicurare conducibilità elettrica in un ink catalitico).

Per provare la fondatezza di questa ipotesi è stata effettuata una voltammetria ciclica in presenza di glicerolo 1 M utilizzando il catalizzatore Pd/Cu/C e con il disco in rotazione a 900 rpm, effettuando una singola deposizione di 3 µL di ink in un caso ed una doppia deposizione di 6 µL di ink nel secondo caso. Per effettuare la doppia deposizione sono stati depositati prima 3 µL di ink sul disco in carbonio vetroso di RDE, quindi si è passati all'asciugatura per 10 minuti con rotazione a 300 rpm in aria e lo stesso protocollo è stato seguito per la seconda deposizione. Come è possibile osservare in Figura 4.22 dai profili voltammetrici delle due prove con diverso carico si ha che per la prova con singola deposizione viene ottenuta una corrente massima durante la scansione di andata (pari a 815,34 mA/mg_{Pd}) che risulta minore di quella ottenuta con la stessa quantità di ink a 600 rpm (825 mA/mg_{Pd}). Al contrario per la prova con doppia deposizione (curva rossa), non viene raggiunta una corrente massima all'interno della finestra di potenziale utilizzata. Inoltre, è possibile osservare un andamento sempre crescente della corrente specifica in quanto questo elettrodo risulta essere molto più attivo rispetto a quello ottenuto con una singola deposizione. Le prestazioni così alte di questo sistema non sono riconducibili esclusivamente ad un maggior carico di specie attiva sull'elettrodo: infatti il supporto possiede una porosità molto ridotta per cui la maggior parte dei siti attivi presenti sull'elettrodo dalla prima deposizione non sono accessibili alle molecole reagenti. Allo stesso tempo, però, si ha che la seconda deposizione viene effettuata su un substrato non perfettamente levigato (come è invece la superficie del disco in carbonio vetroso), ragion per cui si riesce ad ottenere uno strato cataliticamente attivo di spessore maggiore e maggiore porosità che riduce il desorbimento degli intermedi durante l'elettro-ossidazione di glicerolo. Per questo motivo è possibile ottenere una maggiore corrente specifica con una doppia deposizione dell'ink catalitico, rispetto alla singola deposizione, e questo spiega che la diminuzione di corrente specifica verificatisi a 900 rpm per i sistemi catalitici Pd/Cu/Pt/C 2 TT e Pd/Cu/C è causata da un fenomeno diffusivo piuttosto che una riduzione dell'attività dell'elettro-catalizzatore.



Figura 4.22: CV con velocità di rotazione pari a 900 rpm con singola deposizione (3μ L di ink) oppure doppia deposizione (3μ L + 3μ L di ink) utilizzando il catalizzatore Pd/Cu/C. Come è possibile osservare dalla curva rossa la superficie catalitica risulta attiva durante tutta la scansione, data da una maggiore ritenzione degli intermedi reattivi dell'elettro-ossidazione di glicerolo.

Nello studio delle prestazioni dei sistemi catalitici un altro strumento utile per predire il percorso di reazione seguito dalle molecole di reagente verso i prodotti finali della reazione elettro-chimica di interesse, è il confronto delle curve voltammetriche ottenute in presenza di combustibile (in questo caso glicerolo) a diverse velocità di scansione. Per la famiglia di catalizzatori contenente Pd e Cu questa tipologia di prova sperimentale è stata effettuata utilizzando il sistema catalitico Pd/Cu/C. In Figura 4.23 sono riportate le correnti di picco forward per i vari sistemi catalitici in funzione della radice quadrata della velocità di scansione. Nella stessa figura vengono anche riportati per confronto i valori di due catalizzatori disponibili commercialmente, con la medesima composizione di ink e tecnica di deposizione.

L'andamento lineare della corrente di picco con la velocità di scansione viene rappresentato tramite l'equazione di Randles-Ševčík ed è riportata di seguito come equazione 4.5, che in caso di soluzione a 20°C risulta essere semplificabile nell'equazione 4.6.

$$i_F = 0,4463 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C \left(\frac{n \cdot F \cdot v \cdot D}{R \cdot T}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(4.5)

$$i_F = 2,71 \cdot 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \cdot v^{\frac{1}{2}}$$
(4.6)

Questa dipendenza lineare della corrente di picco forward con la radice quadrata della velocità di scansione, come riportato da Elgrishi *et al.* (2018), rappresenta che un processo elettrochimico è controllato dalla diffusione delle specie reagenti. la bontà dell'approssimazione lineare della dipendenza della corrente con la velocità di scansione viene rappresentata dai valori di R^2 (Pearson) riportati nell'inserto tabellare della Figura 4.23.

Come è possibile notare quindi si ha che per i catalizzatori Pd/Cu/C ed Ru/C questa interpolazione lineare rappresenta bene i dati e permette di concludere che, data l'elevata attività catalitica di questi due catalizzatori (dal sistema Ru/C si ottiene una corrente minore perché la quantità di specie attiva è solo il 5% wt rispetto alla massa di carbone) il processo elettrochimico risulta essere limitato dalla diffusione di glicerolo verso l'elettrodo (Elgrishi *et al.*, 2018). Ulteriore conferma del fatto che questo processo è limitato dalla diffusione nella quasi totalità dei catalizzatori sintetizzati è fornita con una controprova analizzando la variazione della corrente di picco anodico (i_F) con la velocità di scansione. Come riportato da Okumu e Matoetoe (2016) una dipendenza lineare di i_F e scan rate è caratteristica di un processo elettrochimico nel quale lo step limitante è l'adsorbimento di reagente sui siti attivi del catalizzatore. Dai dati ottenuti e riportati in Figura 9.13 in Appendice, questi risultano correlati linearmente in modo migliore rispetto alla radice quadrata della scan rate rispetto alla scan rate stessa, come si evince dai parametri di correlazione riportati negli inserti tabellari delle figure di riferimento, per questo motivo l'ipotesi di un processo limitato dal trasporto di massa per diffusione risulta essere la più solida.

Tuttavia, questa spiegazione può non essere valida per tutti i sistemi catalitici, come nel caso del catalizzatore a base Au e Ag trattato con sostituzione galvanica (Au/Ag/C GD 2). Dai parametri di correlazione per questo sistema catalitico è possibile osservare un andamento praticamente lineare della corrente di picco sia con la velocità di scansione sia con la sua radice quadrata. Per questo motivo è lecito assumere che su questo sistema catalitico il processo elettrochimico sia limitato sia dal trasporto di materia diffusivo sia dall'adsorbimento delle specie reagenti sulla superficie del catalizzatore. A questo può essere ricondotta la ridotta attività del sistema catalitico nonostante il trattamento di deposizione della specie attiva dal quale è stato ottenuto.



Figura 4.23: Andamento grafico della corrente di picco forward rispetto alla radice quadrata della velocità di scansione utilizzata nelle CV per i sistemi catalitici Au/Ag/C, Pd/Cu/C, Pd/C commerciale, Ru/C commerciale. Con lo stesso colore sono evidenziate le rette interpolanti e i parametri dell'interpolazione sono riportati nell'inserto tabellare.

La reversibilità del processo di elettro-ossidazione di glicerolo sui catalizzatori Pd/Cu/C è già stata dimostrata in precedenza e risulta importante evidenziare che, le prestazioni migliori sotto questo aspetto dei catalizzatori sintetizzati durante questo lavoro di Tesi ,rispetto a quelli disponibili commercialmente, possono essere spiegate grazie ad un effetto sinergico tra le specie superficiali (in questo caso Pd e Cu). Le elevate correnti specifiche osservate durante la prova di elettro-ossidazione di glicerolo sono un'ulteriore conferma dell'attività di questa famiglia di catalizzatori che si posiziona tra i catalizzatori promettenti per una futura implementazione di questa elettro-ossidazione parziale a livello di cella.

4.5.5 Identificazione prodotti da elettro-ossidazione di glicerolo

Oltre alle prove per determinare le prestazioni e l'efficienza dei vari sistemi catalitici sintetizzati, in questo lavoro di Tesi è stata dedicata una parte sperimentale per la caratterizzazione dei prodotti a valore aggiunto ottenibili dalla reazione di elettro-ossidazione di glicerolo.

Queste prove sono state condotte utilizzando delle cronoamperometrie a potenziale costante, seguendo il protocollo definito in Sottosezione 4.4.3.

Inizialmente è stata effettuata una identificazione qualitativa dei prodotti di reazione ottenibili dal sistema catalitico Pd/Cu/Pt/C 2 TT, attraverso due prove a diverso potenziale applicato per evidenziarne l'effetto rispetto al complesso meccanismo di reazione che caratterizza l'elettro-ossidazione di glicerolo. Queste prove risultano essere semplicemente qualitative, infatti utilizzando la configurazione di una cella a tre elettrodi l'area attiva (geometrica) risulta essere molto limitata e questo limita anche la conversione di glicerolo nei prodotti di interesse, non rendendo possibile uno studio sulla selettività dei prodotti al variare del potenziale applicato. In Figura 4.24 sono riportati i cromatogrammi ottenuti dal detector UV-VIS posto al termine della colonna cromatografica utilizzata per questo studio, in entrambi i casi rappresentano l'analisi effettuata sul campione prelevato dal reattore elettrochimico dopo un tempo di reazione di 120 minuti applicando un potenziale di 0,879 V vs SHE (Figura 4.19a) e 1,096 V vs SHE (Figura 4.19b), rispettivamente.



Figura 4.24: Cromatogrammi della fase reattiva (dopo neutralizzazione) per l'identificazione dei prodotti di ossidazione parziale di glicerolo utilizzando il catalizzatore Pd/Cu/Pt/C 2 TT ed applicando un potenziale di 0,879 V vs SHE (a) e 1,096 V vs SHE (b). Tempo di reazione pari a 120 minuti con glicerolo 1 M in elettrolita KOH 0,1 M.

Come è possibile osservare in Figura 4.24 il picco preponderante di segnale individuato dal rivelatore è quello riferito al glicerolo che si attesta ad un tempo di ritenzione di circa 12,21 minuti. I segnali di interesse però sono rappresentati dal picco ottenuto a 11,467 minuti in (a) ed al picco rilevato dopo 10,351 minuti dall'iniezione del campione in (b), infatti sono relativi ai due intermedi di reazione acido glicerico (C₃H₆O₄) ed acido glicolico (C₂H₄O₃) rispettivamente. Dal semplice studio della formula bruta di questi due composti appare subito come l'acido glicolico sia un intermedio dato da una reazione di ossidazione parziale ad uno stadio maggiormente avanzato rispetto all'acido glicerico e questa distribuzione diversificata di prodotti è da ricondurre al diverso potenziale applicato. Quindi nel caso di questo sistema catalitico Pd/Cu/Pt/C 2 TT si ha che ad un potenziale maggiore (1,096 rispetto a 0,879 V vs SHE) dall'elettro-ossidazione parziale di glicerolo viene ottenuto acido glicolico rispetto ad acido glicerico, un prodotto maggiormente ossidato (come è anche possibile apprezzare dal meccanismo di reazione riportato in Figura 4.21). Da questo risultato sperimentale è possibile evidenziare come, per le reazioni elettrochimiche, la selettività può essere variata sia dal tipo di catalizzatore scelto ed inoltre dal potenziale applicato alla cella elettrochimica, ottenendo quindi una certa flessibilità di produzione grazie a questi reattori elettrochimici quando sono implementati a livello industriale.

I due pseudo-meccanismi proposti al variare del potenziale applicato sono riportati in Figura 4.25 e Figura 4.26, riportate di seguito.



Figura 4.25: Proposta di meccanismo di reazione per il sistema catalico Pd/Cu/Pt/C 2 TT applicando un potenziale pari a 0,879 V vs SHE. Prodotti ottenuti dopo un tempo di reazione di 120 minuti utilizzando glicerolo 1 M in elettrolita KOH 0,1 M. Figura tratta da Zhou e Shen (2018) con modifiche.

Per un potenziale applicato pari a 0,879 V vs SHE il prodotto ottenuto in maggiore quantità è acido tartronico, ma dall'analisi HPLC della miscela reattiva è stato ottenuto anche il prodotto di ossidazione parziale acido glicerico (GLA). Il percorso di reazione proposto in Figura 4.25 potrebbe essere adatto a descrivere l'elettro-ossidazione di glicerolo portata avanti a questo potenziale, dato che acido glicerico è l'intermedio di reazione precedente a quello ottenuto in maggiore quantità dell'analisi cromatografica. Questo pseudo-meccanismo di reazione inoltre non comporta di scissioni del legame C-C (dato che i prodotti individuati sono tutti prodotti a tre atomi di carbonio), reazione per la quale potrebbe essere necessaria l'imposizione di una differenza di potenziale maggiore.

La prova successiva è stata effettuata applicando una differenza di potenziale maggiore per verificarne l'effetto sul meccanismo di reazione. Imponendo 1,096 V vs SHE come differenza di potenziale ed analizzando la composizione della miscela reattiva dopo 120 minuti di reazione è stato possibile identificare un altro prodotto da ossidazione parziale di glicerolo: acido glicolico (GA). Questo composto è formato solamente da due atomi di carbonio in struttura, per cui durante l'ossidazione parziale si è verificata la scissione del legame C-C, step di reazione per cui (come già introdotto in precedenza) è stato ipotizzato essere necessario un maggiore potenziale imposto ai capi della cella elettrochimica. Per questo motivo, l'identificazione di acido glicolico ha portato a proporre il meccanismo di reazione indicato in Figura 4.21, nel quale acido l'intermedio acido glicerico oltre a reagire ulteriormente per formare acido tartronico che è il prodotto di elettro-ossidazione preponderante, viene convertito anche in acido glicolico attraverso uno step di reazione a maggiore richiesta energetica fornita dalla maggiore differenza di potenziale applicata. Dai cromatogrammi ottenuti sono stati elaborati i meccanismi di reazione proposti a questi due diversi potenziali, ma un approfondimento maggiore attraverso una più ampia campagna sperimentale è necessario per rafforzare questo risultato.



Figura 4.26: Proposta di meccanismo di reazione per il sistema catalico Pd/Cu/Pt/C 2 TT applicando un potenziale pari a 1,096 V vs SHE. Prodotti ottenuti dopo un tempo di reazione di 120 minuti utilizzando glicerolo 1 M in elettrolita KOH 0,1 M. Figura tratta da Zhou e Shen (2018) con modifiche.

Per quanto concerne gli altri picchi identificabili nei cromatogrammi riportati in Figura 4.24, questi sono legati alla procedura di neutralizzazione dei campioni, effettuata con H₂SO₄ 0.5 M. Il picco ottenuto a tempo di ritenzione minore è quello relativo alla molecola di KOH, presente ancora in tracce all'interno della miscela reattiva dopo neutralizzazione. Un altro segnale non relativo alla conversione elettrochimica di glicerolo è quello ottenuto al tempo di ritenzione maggiore, circa 15,4 minuti, che è riconducibile al composto idrossiacetone (C₃H₆O₂) ottenibile da glicerolo per disidratazione che può essere causata dall'interazione della molecola reagente con acido solforico utilizzato nel processo di neutralizzazione. Il picco ottenuto a circa 13,6 minuti di tempo di ritenzione è stato identificato come appartenente ad acido acetico (C2H4O2), anche questo composto è ottenuto per disidratazione di glicerolo dato dall'acido utilizzato per neutralizzare la soluzione, secondo il meccanismo di reazione proposto da Abdullah et al. (2019). Anche etilen glicole (EG) che viene identificato con il picco a 14,6 minuti viene originato da idrogenolisi della molecola di glicerolo a causa della dissociazione di H₂SO₄ (come riportato in letteratura da Talebian-Kiakalaieh et al., 2018). L'identificazione di questi composti non derivanti da elettro-ossidazione di glicerolo è stata resa possibile dall'analisi HPLC dei campioni di soluzione reattiva estratti prima della reazione elettro-chimica e neutralizzati, utilizzati come campioni di base per valutare la conversione di glicerolo e la selettività verso i vari composti a valore aggiunto. Questa tecnica consiste nella misura del potenziale applicato ai capi della cella a tre elettrodi al variare nel tempo per mantenere una corrente generata dal sistema costante. Risulta quindi caratterizzata da un approccio diametralmente opposto rispetto alla tecnica cronoamperometrica che viene condotta a potenziale costante. La cronopotenziometria è quindi stata utilizzata per lo studio della stabilità del sistema catalitico Pd/Cu/C e le curve ottenute sono riportate in Figura 4.2/. La variabile monitorata al variare del tempo è appunto la tensione applicata alla cella dal potenziostato della quale viene riportato un valore normalizzato rispetto al potenziale misurato dopo 5 secondi dall'inizio della prova (per escludere il transitorio iniziale) e le diminuzioni repentine della variabile di interesse sono legate alla procedura di rimozione delle bolle di gas formatasi sulla superficie del CE che portano ad un aumento del potenziale non imputabile all'instabilità del sistema catalitico. Queste prove sono state effettuate utilizzando una soluzione di glicerolo 0,1 M in KOH 0,1 M.



Figura 4.27: Curve cronopotenziometriche ottenute utilizzando Pd/Cu/C. In (a) e (b) la corrente che è stata impostata per la prova è pari a 0,5 mA (4 mA/cm²) mentre nella prova riportata in (c) la corrente è stata di 0,25 mA (2 mA/cm²). I potenziali sono normalizzati rispetto al potenziale applicato dopo cinque secondi dall'inizio della prova. Soluzione iniziale glicerolo 0,1 M in KOH 0,1 M.

Come è possibile notare da Figura 4.27 (b) a partire da un tempo di prova di 3500 secondi (tempo cumulativo pari a 10700 secondi, circa 180 minuti) la velocità di incremento del potenziale aumenta e questo è causato da due fattori: il primo è il consumo del reagente che quindi risulta presente in minore quantità nello stato diffusivo a contatto con WE, portando quindi ad applicare un maggiore potenziale per mantenere la corrente costante oppure il secondo fattore è una disattivazione parziale del catalizzatore dopo un determinato tempo di reazione. Per assicurare una valutazione accurata del comportamento del sistema catalitico è stato posto il limite superiore al potenziale applicabile a 1,2 V vs SHE per evitare che parte della corrente desiderata venga fornita dalla reazione di water splitting.

In Figura 4.28 (b) è riportato un ingrandimento della zona nella quale si ottiene la corrente di picco forward per il sistema catalitico in esame per confrontare la corrente di picco ottenibile con il catalizzatore appena depositato, dopo quattro e sei ore di reazione. È possibile notare come la densità di corrente di picco iniziale (11,97 mA/cm²) raggiunga il valore di 10,57 e 9,92 mA/cm² dopo quattro e sei ore, rispettivamente. Questo comporta una perdita percentuale di corrente di picco pari a 11,7% dopo quattro ore di reazione e 17,1% dopo sei ore di reazione, che può essere dovuta (come riportato in precedenza) sia dalla conversione di glicerolo sia da una minore attività del catalizzatore.



Figura 4.28: (a) Scansioni forward delle curve voltammetriche effettuate sul catalizzatore Pd/Cu/C durante la prova cronopotenziometrica, scan rate 20 mV/s. In (b) è riportato un ingrandimento della zona nella quale si ha il picco di corrente per apprezzarne meglio la variazione. Soluzione iniziale di glicerolo 0,1 M in KOH 0,1 M.

5. Separazione prodotti da elettro-ossidazione di glicerolo

Come riportato nei capitoli precedenti di questo lavoro di tesi, i prodotti ottenibili dalla elettro-ossidazione di glicerolo assumono un valore di mercato molto elevato, relativo alle speciali applicazioni che trovano nell'industria chimica, farmaceutica, alimentare oppure nell'industria manufatturiera in generale. Un aspetto molto importante dello sviluppo di un processo chimico è relativo alla parte di purificazione/separazione del processo stesso, l'insieme di tutte le fasi che portano all'ottenimento di prodotti separati e con una purezza adeguata agli standard commerciali viene indicato con l'espressione anglosassone di processi "downstream". Fanno parte di questo insieme anche tutti i processi di trattamento dei reflui del processo per rispettare i limiti sulle emissioni, ridurre l'impatto ambientale dell'attività produttiva e ricircolare reagenti e solventi, ma questi processi non vengono analizzati e studiati al livello di dettaglio proprio di questa tesi.

I prodotti ad alto valore aggiunto ottenibili dall'elettro-ossidazione di glicerolo, riportati in generale nella Sezione 1.6 e poi studiati sperimentalmente nel capitolo precedente, date le loro applicazioni specialistiche richiedono un grado di purezza elevato per poter essere immessi sul mercato. Inoltre, questi prodotti sono chimicamente molto simili tra di loro, appartengono sostanzialmente alle famiglie degli acidi carbossilici, delle aldeidi e dei chetoni. La presenza di gruppi funzionali simili nelle molecole di prodotti rende i processi di separazione molto complessi. Per questo motivo è stato scelto di portare avanti un'analisi del materiale presente in letteratura scientifica su alcune alternative processistiche per separazione e purificazione, evidenziandone l'applicabilità al processo elettrochimico che è stato studiato ma sottolineando allo stesso tempo le criticità che si possono incontrare qualora si voglia procedere con lo sviluppo di questo tipo di processi.

Di seguito vengono quindi riportati alcuni processi per la separazione dei prodotti ottenibili con l'ossidazione parziale di glicerolo, in ambiente alcalino, portata avanti in un reattore elettrochimico.

5.1 SMB (Simulated Moving Bed) Chromatography

La separazione di composti di interesse risulta essere difficile quando questi sono prodotti a bassa concentrazione o sono chimicamente simili, come ad esempio accade per acido glicerico e tartronico prodotti dall'elettro-ossidazione di glicerolo.

Le tecniche di separazione cromatografiche continue vengono utilizzate per sistemi simili da circa venti anni (McCulloch e Goodman, 1991; Binder, 2008), per superare questi problemi di separazione. Il processo è basato sostanzialmente sul principio dell'adsorbimento che, in generale, consente di ottenere elevate purezze ed efficienze di separazione. Possibili applicazioni di questa tecnica sono applicabili nello sviluppo di sistemi di separazione continui per cromatografia in letti fissi o mobili, denominazione legata alla possibilità che la fase adsorbente, cioè la fase solida, sia in movimento o meno. Le applicazioni basate sull'utilizzo di un letto mobile possono essere classificate in:

- TMB (True Moving Bed) quando è presente un flusso della fase solida all'interno della colonna.
- SMB (Simulated Moving Bed) quando il flusso della fase solida è solo apparente.

Entrambe le tipologie di letto consentono la separazione dei composti quando la fase solida si muove in direzione oposta rispetto alla fase liquida, massimizzando la forza spingente del trasferimento di materia. Il movimento della fase solida permette di operare la separazione in continuo e di utilizzare in modo efficiente la sostanza utilizzata come desorbente. Tuttavia, la tipologia a letto mobile simulato (SMB) mostra ulteriori vantaggi, come riportano Charton e Nicoud (1995) e Schramm *et al.* (2003), che permettono di risolvere le criticità di un letto mobile (TMB) tra le quali si hanno l'abrasione dell'apparecchiatura, l'erosione meccanica della fase solida adsorbente e la difficoltà nel mantenere la fase solida con un flusso a pistone durante l'esercizio del processo. Per questi motivi è stato scelto di utilizzare per questa applicazione un sistema SMB.

Convenzionamlmente un SMB ha due flussi in ingresso, alimentazione (feed) ed eluente (desorbent), e due flussi in uscita, estratto (extract) e raffinato (raffinate). Questi flussi dividono l'unità in quattro sezioni, ognuna con una differente funzione (Coelho *et al.*, 2018):

- Sezione I: il composto maggiormente trattenuto deve essere trascinato dal liquido per lasciare l'unità dalla porta dell'estratto rigenerando il solido adsorbente.
- Sezioni II e III: il composto maggiormente trattenuto deve muoversi con la fase solida verso la porta dell'estratto mentre il composto minormente trattenuto deve essere trascinato dal liquido verso il punto di estrazione del raffinato.
- Sezione IV: il composto trattenuto in minore misura deve muoversi insieme alla fase solida per lasciare l'unità dalla porta del raffinato e permettere, in questo modo, la rigenerazione della fase liquida.

La modalità operativa di un Simulated Moving Bed (SMB) consiste nello spostamento dei flussi di ingresso ed uscita verso la colonna succesiva, nel verso del flusso della fase liquida. Questo spostamento avviene ad intervalli di tempo regolari, ognuno di questi chiamato switching time (t_{switch}), e permette di simulare il movimento della fase solida. Un ciclo è completato quando la posizione di iniezione ed estrazione di tutti i flussi è quella iniziale. In un letto fisso simulato di questo tipo si ha che alimentazione ed eluente vengono immessi nel sistema dalle porte poste nella zona diametralmente opposta, rispettivamente. Questo permette la fuoriuscita dell'estratto, contenente il componente maggiormente trattenuto dalla fase solida adsorbente insieme all'eluente liquido, e del raffinato, contenente invece il composto meno trattenuto e l'eluente, dalle altre due porte posizionate tra quelle di ingresso degli altri due flussi. Durante un ciclo le varie colonne assumono diversi ruoli nel processo di separazione, in base alla sezione nella quale si trovano: questo permette una rigenerazione in continuo delle varie sezioni

Di seguito, in Figura 5.1, viene riportata una rappresentazione grafica del sistema SMB per mettere in chiaro come avviene la separazione nelle varie sezioni e le modalità operative riportate successivamente.



Figura 5.1: Configurazione SMB. Ogni sezione comprende due colonne e l'iniezione o il prelievo avvengono tra una sezione e quella successiva. Viene inoltre indicato il verso di spostamento dei flussi, figura tratta da Coelho *et al.*, 2018 con modifiche.

Per semplificare lo sviluppo di un sistema di separazione basato sulla tecnologia SMB, solitamente vengono definiti dei parametri adimensionali che definiscono alcune condizioni operative inziali (il flusso reale di fluido e quello apparente di solido in ogni sezione) da imporre per progettare ed avviare correttamente il sistema. Questi parametri adimensionali rappresentano tra le velocità interstiziali di solido e liquido in ogni sezione j e sono definiti come:

$$\gamma_j = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \left(\frac{Q_j}{Q_s} \right) \tag{5.1}$$

Ognuno di questi parametri adimensionali è legato ad una sezione del sistema di separazione e deve assumere un valore compreso in un determinato intervallo, definito da Ruthven e Ching (1989), per garantire il funzionamento corretto in base a flussi e concentrazioni delle varie specie da separare. La definizione di questi intervalli è riportata in Tabella 5.1, unitamente al processo portato avanti in ogni sezione.

Funzione della sezione SMB
Rigenerazione
Separazione
Separazione
Rigenerazione

Tabella 5.1: Vincoli di Ruthven e Ching per il corretto funzionamento delle diverse sezioniin un SMB (Ruthven e Ching, 1989).

Come riportato in precedenza, per simulare il movimento del letto adsorbente, è necessario variare i punti di ingresso ed uscita dall'unità ad intervalli di tempo regolari, definiti "switching time", per assicurare la separazione dei vari componenti ma anche la corretta rigenerazione del mezzo adsorbente. Il valore di questo tempo t_{switch} viene ottenuto dalla relazione 5.2:

$$t_{switch} = \frac{V_c(1-\varepsilon)}{Q_s}$$
(5.2)

Nel lavoro di riferimento di Coelho *et al.* (2018) l'unità SMB utilizzata è indicata come FlexSMB-LSRE[®]. Il sistema è formato da 6 colonne in acciaio inox in configurazione 1-2-2-1. Questa configurazione consiste nell'utilizzo di una sola colonna per la sezione I e la sezione IV, mentre le sezioni II e III sono composte da due colonne ciascuna. Per garantire il funzionamento corretto dell'unità è importante che per ogni colonna del SMB si abbia una porosità del letto (ϵ) pari a 0,36 e un numero di Peclet (Pe) pari a 630. Il numero di Peclet per una implementazione pratica deve essere calcolato sperimentalmente attraverso la funzione statistica σ^2 (varianza della distribuzione dei tempi di permanenza).

Fondamentale importanza riveste la scelta della fase liquida che nella separazione ha il ruolo di eluente. Nell'applicazione di riferimento in letteratura viene utilizzata una soluzione 4 mM di H₂SO₄. Tuttavia, come riporta la documentazione relativa al brevetto depositato per la stessa apparecchiatura (Coelho *et al.*, 2019), risulta possibile utilizzare una soluzione basica come eluente. Così facendo permette di evitare ulteriori processi relativi alla neutralizzazione della fase acquosa contenente i prodotti di elettro-ossidazione provenienti dal reattore elettrochimico.

Altro aspetto fondamentale la scelta della fase solida. Come riporta Coelho *et al.* (2017) l'alternativa migliore è rappresentata da una resina a scambio cationico caratterizzata da una matrice polimerica di stirene divinilbenzene funzionalizzata con gruppi solfonici (SO₃H). Le diverse tipologie studiate in letteratura variano tra di loro per la percentuale di interconnessioni del 2%, 4% e 8% ma hanno tutte un diametro particellare compreso tra 37 e 70 μ m (200-400 mesh). Nella scelta del materiale adsorbente è necessario tenere in considerazione un parametro che è il numero di piatti teorici necessari per la separazione. Infatti questo è un indicatore dell'efficienza di separazione del letto. Questo numero dei piatti teorici deve essere maggiore o uguale a 30-50, valore minimo per un processo cromatografico continuo a livello industriale. La resina scelta per l'applicazione è Dowex[®]

50WX-2 (interconnessioni del 2%) che, nonostante presenti il più basso valore di selettività (rispetto alla separazione di GCA e TTA), possiede un'efficienza di separazione al di sopra della soglia minima per questa tecnologia di separazione. La scelta di questa resina è dettata dalla maggiore capacità adsorbente (data dalla più bassa percentuale di interconnessioni) che quindi permette di massimizzare la produttività e minimizzare i costi di capitale fissi del processo cromatografico finale.

Infine risulta importante evidenziare, benchè il processo sopra indicato sia stato testato solamente per due dei composti prodotti da elettro-ossidazione di glicerolo (acido glicerico e tartronico), come questo possa essere adattato per separare più di due prodotti desiderati, adottando la configurazione di SMB posizionati in serie, ed effettuare questo processo in ambiente alcalino (Coelho *et al.*, 2019). Mancano ancora evidenze sperimentali riguardo le applicazioni riportate poc'anzi ma essendo una tecnologia promettente, queste potranno essere diponibili nell'immediato futuro rispetto alla redazione di questa tesi.

5.2 Esterificazione e distillazione frazionata

Il processo di distillazione è un processo "downstream" largamente utilizzato nell'industria chimica per ottenere una buona separazione ed elevata purezza dei prodotti di interesse. Questa separazione si basa sulla differenza di temperatura di ebollizione e il contatto tra una fase liquida in movimento verso il basso (spinta dalla forza di gravità) e la fase solida in movimento verso l'alto. Contatto ottenuto attraverso dei piatti che garantiscono un certo tempo di permanenza e la fuoriuscita per stramazzo oltre a permettere il gorgogliamento della fase vapore in quella liquida. Nel caso in esame i vari acidi carbossilici hanno temperatura di ebollizione molto simile tra loro ed alcuni (come acido glicolico (ThermoFisher Scientific, 2011)) subiscono degradazione termica in corrispondenza del passaggio in fase vapore.

Per questo motivo, come indicato nel brevetto di Capron *et al.* (2016), un approccio processistico possibile è quello di ottenere gli esteri corrispondenti dei vari acidi carbossilici. Questi esteri infatti hanno un campo molto ampio di temperature di ebollizione con un intervallo di temperatura abbastanza ampio da garantire una separazione soddisfacente tramite distillazione frazionata, i valori di queste temperature di ebollizione a pressione atmosferica sono riportati in Tabella 5.1.

Il processo di esterificazione avviene attraverso la reazione degli acidi carbossilici con alcoli (metanolo oppure etanolo) e permette di ottenre gli esteri corrispondenti. A livello industriale questo processo di esterificazione è di solito condotto in modalità batch, anche se successivamente verrà discusso un processo di esterificazione continua.

Tabella 5.3: Temperature di ebollizione a pressione atmosferica dei vari esteri di interesse, unitamente ad acido carbossilico di origine ed alcol utilizzato nel processo di esterificazione (Capron *et al.*, 2016).

Acido carbossilico	Alcol	Estere	Temperatura di ebollizione a pressione atmosferica, °C
Acido glicerico	Metanolo	Glicerato di metile	241,5
Acido glicolico	Metanolo	Glicolato di metile	149-151
Acido formico	Metanolo	Formato di metile	32
Acido mesossalico	Metanolo	Mesossalato di dimetile	184
Acido ossalico	Metanolo	Ossalato di metile	204
Acido tartronico	Metanolo	Tartronato di metile	316

5.2.1 Processo continuo di esterificazione

Seguendo l'approccio di intensificazione di processo viene analizzato di seguito una possibile morfologia del processo di esterficazione in continuo, utilizzando le informazioni contenute nel brevetto di Harrison *et al.* (1991).

La reazione di esterificazione può avvenire anche in assenza di catalizzatore aggiunto, dato che l'acido organico può auto-catalizzare la reazione. Per aumentare la velocità di reazione è pratica comune aggiungere un catalizzatore. Risulta però difficile l'utilizzo di un catalizzatore omogeneo per un processo continuo ed un processo discontinuo è svantaggioso per la disomogeneità tra i vari batch e i difficili processi di recupero del catalizzatore a valle del processo. Per i seguenti motivi è stato quindi scelto un processo continuo per portare avanti questa reazione. L'utilizzo di un processo continuo presuppone quindi la presenza di un catalizzatore eterogeneo solido. Questo catalizzatore solido consiste in una resina a scambio ionico che possiede dei gruppi superficiali acidi come i gruppi solfonici (acidità di Brønsted), inoltre deve possedere una struttura macro-reticolare. Esempi di resine adatte sono la Amberlyst[®] 13, Amberlyst[®] 66, Dow[®] C351 e Purolite[®] C150 (Makertiharta e Dharmawijaya, 2017). Per favorire il contatto tra le fasi reagenti e il catalizzatore solido viene riportato l'utilizzo una resina in forma granulare nel brevetto di riferimento.

La configurazione reattoristica sviluppata da Harrison *et al.* (1991), consiste in una colonna suddivisa in diversi piatti di esterificazione, montati in modo da sovrapporsi verticalmente. Ogni piatto possiede una configurazione tale da poter alloggiare un determinato volume di liquido ed un determinato carico di catalizzatore eterogeneo. Per ciascun piatto è presente una struttura per la discesa del liquido verso il piatto sottostante (liquid downcomer) configurata in modo da mantenere le particelle di catalizzatore all'interno del piatto. In aggiunta ogni piatto deve essere strutturato in modo da permettere l'ingresso della fase vapore dalla parte sottostante e garantire una distribuzione omogenea di quest'ultima in tutta la zona di reazione. L'inserimento della fase vapore con questa modalità porta alla creazione di elevata turbolenza in fase liquida, questa turbolenza favorisce il contatto tra le fasi e quindi la reattività, oltre a mantenere in sospensione il catalizzatore solido granulare nel piatto di esterificazione. Da questa colonna si ha l'estrazione del componente più volatile, che corrisponde all'alcol non reagito nella

maggioranza dei casi, e dell'acqua prodotta dalla reazione di esterificazione, nella parte superiore. Dalla parte inferiore invece vengono estratti gli esteri degli acidi carbossilici in forma priva di catalizzatore eterogeneo. Le condizioni di reazione per l'esterificazione nel reattore a colonna normalmente richiedono l'utilizzo di temperature elevate, fino a 160°C, preferibilmente nel campo di temperatura tra 100 e 125°C. Tipicamente le pressioni di ingresso della fase vapore in colonna variano tra 1 e 25 bar. La velocità spaziale oraria del liquido (LHSV) è compresa tra 0,1 e 10 h⁻¹, precisamente tra 0,2 e 2 h⁻¹. Questo reattore di esterificazione comprende molteplici piatti, in alcuni casi 2 o 3 sono sufficienti, in altri casi è necessario comprendere almeno 5 e fino a 20 piatti. Tipicamente ogni piatto è progettato per garantire un tempo di permanenza del liquido, deve essere di almeno 0,2 % w/v, preferibilmente tra 5 e 10% w/v (calcolato su resina secca). La taglia delle particelle di resina deve essere tra 0,1 e 5 mm. In Tabella 5.3 viene riportato un consuntivo delle condizioni operative e i parametri di design riportati precedentemente.

Campo di valori
100 - 125
1 – 25
0,2-2
2 - 20
5 - 60
5-10
0,1 – 5

 Tabella 5.2: Condizioni operative e parametri di design del reattore a piatti per il processo di esterificazione in continuo (Harrison *et al.*, 1991).

Per completezza di esposizione, in Figura 5.2 viene rappresentato un esempio di morfologia di un piatto del reattore continuo di esterificazione sviluppato dal brevetto di riferimento.



Figura 5.2: Configurazione geometrica piatto di reattore continuo per esterificazione di acidi carbossilici. Con i rispettivi numeri sono indicati i componenti principali, nell'ordine: 53) Upcomer fase vapore, 57) Particelle catalitiche, 58) Downcomer fase liquida con stramazzo, 59) Distributore fase vapore, 65) Distanza fra i diversi piatti (H), 66) Bolle di fase vapore in liquido. Figura tratta da Harrison et al. (1991) con modifiche.

Questa tipologia di reattore, quindi, potrebbe essere integrato nella colonna di distillazione frazionata portando ad avere una colonna di distillazione reattiva. Data l'elevata complessità del sistema, ulteriori approfondimenti su questa configurazione reattoristica esulano dallo scopo di questo lavoro di tesi.

Risulta invece fondamentale, in un'ottica di sviluppo di questo sistema di separazione "downstream" un approfondimento riguardante la separazione, dalla corrente in uscita dal reattore elettrochimico, dell'elettrolita alcalino. Questa fase di processo è necessaria in quanto la reazione di esterificazione avviene con l'utilizzo di un catalizzatore a carattere acido, quindi è necessario alimentare una corrente a pH neutro per portare avanti efficacemente la reazione ed evitare di disattivare il catalizzatore. Nella sottosezione successiva (Sottosezione 5.2.2) viene analizzato brevemente il processo di elettrodialisi, utile a raggiungere l'obiettivo di separazione prima dell'esterificazione.

5.2.2 Elettrodialisi per la separazione di elettrolita alcalino (NaOH/KOH)

Generalmente questo processo verrebbe portato avanti con una neutralizzazione ma la elevata alcalinità porterebbe ad un altrettanto elevato consumo di composti di natura acida, oltre alla formazione di Sali solidi che poi dovranno essere separati dalla corrente. Per ottenere un processo di separazione più efficace sono stati studiati i processi a membrana. Per questo caso particolare due sono le forze spingenti utilizzabili: la differenza di pressione parziale come nel caso della dialisi per diffusione (DD) oppure l'applicazione di una

differenza di potenziale dall'esterno come nel caso della elettrodialisi (ED). Quest'ultimo processo risulta essere maggiormente efficiente dal punto di vista energetico, per quanto riportato in letteratura (Yan *et al.*, 2014).

In questa applicazione vengono utilizzate due tipi di membrane: una membrana a scambio anionico (AEM) formata da polisulfone reticolato (PSCr, utilizzando come agente reticolante il copolimero acrilonitrile-vinilimidazole (PVACN)) ed una a scambio cationico (CEM) del tipo inter-polymer (IP-CEM) commercializzate da CSIR-CSMCRI. Gli elettrodi sono del tipo ricoperto con fogli metallici di titanio di spessore 6,0 µm (Titanium Tantalum Products (TITAN)). L'utilizzo di una membrana di questo tipo è supportato dall'elevato valore di conduttività (k^m) pari a 0,055 S/cm, maggiore di quello di alcune membrane commerciali tra cui IONSEP-HC-A (0,053 S/cm) e Nosepta AMX (0,048 S/cm) (Singh *et al.*, 2020).

Sono presenti sette compartimenti in una cella ED, due a contatto con gli elettrodi (EW), due per la soluzione diluita (DS) e due per la soluzione concentrata (CS). In entrambi i compartimenti EW fluisce una soluzione acquosa di solfato di sodio Na₂SO₄.

Nell'applicazione sviluppata da Singh *et al.* (2020), la separazione di NaOH avviene in un'unità di dimensioni ridotte (96 cm²) contenente 3 paia di membrane CEM e AEM. La soluzione alimentata è NaOH (0,1 M) inviata sia in CS che in DS, mentre in EW viene flussata una soluzione 0,1 M di Na₂SO₄. Il processo consente di ottenere un aumento della concentrazione in CS pari a 5,5 volte quello iniziale (0,55 M), mentre nel flusso diluito si ha una riduzione della concentrazione fino a 0,01 M. Il tipo di membrana utilizzata risulta stabile in ambiente alcalino e a temperature inferiori a 200°C, inoltre una temperatura maggiore incrementa le prestazioni della membrana AEM. Si ha un flusso di NaOH (J) pari a 2,02*10⁻⁴ mol/(m² s) a 35°C, che aumenta notevolmente a 5,5*10⁻⁴ mol/(m² s) a 65°C. A temperature maggiori diminuisce anche il consumo energetico passando da 1,33 kWh/kg a 35°C (efficienza di corrente (CE) pari a 75,7%) a 1,11 kWh/kg a 65°C (CE pari a 90,6%).

Questo capitolo risulta essere solamente un capitolo di approfondimento sulle tecniche disponibili per la separazione di questi prodotti da elettro-ossidazione di glicerolo. L'intenzione è quella di presentare le alternative processistiche presenti, al momento della stesura di questo lavoro di tesi, in letteratura scientifica e tra i brevetti depositati. L'analisi più approfondita e completa di queste tecnologie, coadiuvata anche da prove sperimentali, è rimandata al momento in cui ci sarà l'intenzione di procedere nello sviluppo di questo tipo di processo.

6. Conclusioni

Questo lavoro di Tesi si è articolato partendo dal concetto di sostenibilità dell'industria chimica scegliendo come materia prima per l'ottenimento di prodotti a valore aggiunto, un composto generato come sottoprodotto dalla trasformazione di biomasse quale è il glicerolo. Conversione portata avanti attraverso un processo elettrochimico con cogenerazione di energia elettrica strettamente correlato alla missione di ottenere processi più efficienti e, di conseguenza, meno impattanti sull'ambiente (intensificazione di processo).

Alla luce dei dati sperimentali ottenuti è possibile formulare alcune conclusioni per questo lavoro di Tesi. La prima evidenza è legata alla metodologia di sintesi, utilizzando il metodo per riduzione di polioli, per ottenere catalizzatori con una ridottissima quantità di specie attiva superficiale (catalizzatori Au/Ag/C 1, 2, 3). Con questa tecnica di sintesi è possibile ottenere nanoparticelle anche di dimensioni molto ridotte ma l'esiguo contenuto di Au (rapporto molare Au/Ag pari a 0,6%) non è stato depositato completamente a livello superficiale con una certa quota rimasta nella massa delle nanoparticelle di Ag, come dimostrato dalle CV in presenza di glicerolo. Per ottenere una deposizione puntuale della specie attiva ed assicurare elevata dispersione risulta quindi necessario utilizzare metodi di sintesi alternativi riportati in letteratura come l'elettro-deposizione. Diversamente il polyol method permette di ottenere un buon contenuto superficiale di specie attiva con maggiori carichi di metallo su carbone, come nel caso dei catalizzatori della famiglia Pd/Cu e il campione Au/Ag/C 4, nei quali la percentuale di specie attiva su carbone è circa del 12% in massa, come è possibile apprezzare dalle CV in presenza del solo elettrolita (KOH 0,1 M). La elevata presenza di ossidi nei vari sistemi catalitici può dimostrarsi legata al protocollo di sintesi utilizzato, in quando, nonostante la esigua solubilità di ossigeno in EG alla temperatura di sintesi (130°C), l'ossigeno presente in fase liquida è risultato sufficiente per reagire con gli ioni formati dalla dissociazione dei precursori portando alla formazione di una discreta quantità di ossidi sul substrato carbonioso. Un accorgimento efficace da adottare durante la sintesi è quello di gorgogliare azoto nella miscela reattiva durante la regolazione di pH per ottenere ambiente basico (pH 12 con NaOH 1 M in EG), continuando ad insufflare gas inerte per 30 minuti dopo questa fase in modo da rimuovere l'ossigeno residuo. In questo modo è possibile ottenere nanoparticelle catalitiche supportate con specie attive in fase metallica come dimostrato dalle analisi XRD del campione Au/Ag/C 4.

Dalle prove di attività elettrochimica si distingue il catalizzatore Pd/Cu/C che, nonostante la presenza di ossidi superficiali, è caratterizzato da elevate prestazioni verso l'elettro-ossidazione parziale di glicerolo con una corrente specifica di picco pari a 814 mA/mg_{Pd} (glicerolo 1 M, RDE a 300 rpm). Questo risultato permette di dimostrare le potenzialità del polyol method per la sintesi di catalizzatori per ossidazione parziale con performances analoghe a quelli ottenibili con tecniche non scalabili e non implementabili in processi continui che rappresentano lo stato dell'arte per queste applicazioni. Grazie alle prove in cella è stato studiato ed analizzato un meccanismo di desorbimento degli intermedi reattivi che limita la corrente di picco ottenibile in condizioni di ridotta resistenza diffusiva di materia (RDE ad elevate velocità di reazione) che deve essere considerato per l'applicazione di questa tipologia di sistemi catalitici supportati.

Dalle prove di caratterizzazione dei prodotti è emerso che i catalizzatori formati da Pd e Cu portano alla formazione preponderante di composti C3 da ossidazione parziale come acido tartronico ($C_3H_4O_5$) e acido glicerico ($C_3H_6O_4$). Come noto da letteratura e dimostrato in questa Tesi, utilizzando reattori elettrochimici è possibile variare la selettività di reazione in base al catalizzatore e al potenziale applicato ai capi della cella. Aumentando il potenziale applicato (da 0,9 a 1,1 V vs SHE) è possibile ottenere il prodotto C2 acido glicolico (C₂H₄O₃) che ha un valore commerciale quasi doppio rispetto agli altri prodotti C3 da ossidazione parziale (2768 €/kg contro 1534 €/kg di acido tartronico, purezza 99% per entrambi i composti). Utilizzando il catalizzatore più attivo sintetizzato durante questo lavoro di Tesi, Pd/Cu/C è possibile ottenere il prodotto di reazione C2 applicando un potenziale minore alla cella di circa 0,9 V vs SHE. Con questo catalizzatore il processo di elettro-ossidazione parziale viene reso maggiormente vantaggioso per due motivi principali: è sufficiente imporre un potenziale minore alla cella elettrochimica per ottenere il prodotto C2 rispetto al catalizzatore Pd/Cu/Pt/C, come indicato in precedenza; non risulta necessario utilizzare un altro metallo nobile durante la sintesi (Pt), riducendo il costo si produzione di questo catalizzatore ottenendo inoltre prestazioni elettrochimiche superiori in termini di corrente specifica di picco. Risultano comunque necessarie prove maggiormente approfondite sulla stabilità del sistema catalitico per poi procedere ad una fase di studio successiva.

La fase di studio conseguente a questa Tesi dovrebbe riguardare le prove in cella del catalizzatore Pd/Cu/C tramite la creazione di una MEA utilizzando una membrana a scambio anionico tra quelle elencate in questo documento. Grazie alla creazione di una cella elettro-chimica sarebbe possibile osservare una conversione quantitativa di glicerolo ed ottenere una caratterizzazione della selettività verso i vari prodotti a valore aggiunto a diversi tempi di reazione.

Globalmente sono stati ottenuti risultati soddisfacenti che possono portare questo processo di produzione di composti ad alto valore aggiunto da glicerolo verso uno stadio più avanzato di sviluppo di processo attraverso le fasi canoniche di ricerca e scale-up dei processi chimici.

7. Lista dei simboli

J

- area superficiale elettrodo, m². А В ampiezza a media altezza picchi XRD (FWHM), rad. С concentrazione specie reagente in elettrolita, mol/m³. concentrazione del componente i presente nella fase liquida nella sezione j (con j=I, $C_{i,j}$ II, III, IV) SMB, kg/m³. ΔG_r^0 variazione energia libera di Gibbs di reazione in condizioni standard, kJ/mol. ΛH_r^0 entalpia di reazione in condizioni standard, kJ/mol. d distanza fra i piani cristallini, Å. D coefficiente diffusivo in elettrolita della specie reagente in reazione elettro-chimica, m^2/s . E porosità colonna impaccata SMB, v/v. E⁰cella potenziale standard di cella elettrochimica, V vs SHE. ECSA area superficiale elettro-chimicamente attiva, m^2/g . F costante di Faraday (96485), C/mol. rapporto tra le velocità interstiziali di liquido e solido in sezione j (con j=I, II, III, γi IV) SMB. corrente specifica di picco durante scansione backward, mA/mg_{CAT}. iв corrente specifica legata al trasporto di materia verso l'elettrodo (diffusion iD current), mA/mg_{CAT}. iF corrente specifica di picco durante scansione forward, mA/mg_{CAT}. corrente specifica legata alla cinetica del processo elettrochimico (kinetic current i_K o limit current), mA/mg_{CAT}. flusso molecole di NaOH attraverso membrana a scambio anionico in processo di ED, mol/(m^2s). k^m conduttività ionica membrana a scambio anionico, S/cm. dimensione cristalliti, Å. L LHSV velocità spaziale oraria del liquido (Liquid Hourly Space Velocity), 1/h. sovratensione di semi reazione (anodica o catodica), V vs SHE. η lunghezza d'onda raggi-X, Å. Λ numero di elettroni scambiati in reazione elettrochimica. n Pe numero di Peclét. concentrazione del componente i presente nella fase solida nella sezione j (con j=I, Qi,j II, III, IV) SMB, kg/m³.
- carica specifica picco legato alla formazione di ossidi superficiali (legato a f Q_0 formazione monolayer superficiale di O_2), μ C/cm².

- Q_j velocità interstiziale volumetrica liquido in sezione j (con j=I, II, III, IV) SMB, m^3/s .
- Q_s velocità interstiziale volumetrica solido SMB, m³/s.
- R costante universale dei gas, J/(mol*K).
- θ angolo di diffrazione, °.
- σ^2 varianza della distribuzione dei tempi di permanenza.
- t_{switch} switching time o tempo di scambio posizioni iniezione flussi in sistema SMB, s.
- T temperatura, K.
- *v* velocità di scansione voltammetrie cicliche, V/s.
- V_c volume colonna sistema SMB, m³.

8. Riferimenti bibliografici

- Abdullah R. et al., 2019, Recent developments and potential advancement in the kinetics of catalytic oxidation of glycerol. Chemical Engineering Communications, 1-31.
- Alekseenko A. A. et al., 2018, Pt(Cu)/C Electrocatalysts with Low Platinum Content. Russian Journal of Electrochemistry 54 (5), 415–425.
- Arcanjo M. R. A. *et al.*, 2017, Conversion of glycerol into lactic acid using Pd or Pt supported on carbon as catalyst. *Catal. Today* **279**, 317–326.
- Aristov N., Habekost A., 2015, Cyclic Voltammetry A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes. World Journal of Chemical Education 5 (3), 115-119.
- Bagheri S. et al., 2015, Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. Renew. Sustain. Energy Rev. 41, 113–127.
- Bai H., Ho W. S. W., 2010, Recent developments in fuel-processing and proton-exchange membranes for fuel cells. *Polymer International* **60** (2011), 26–41.
- Behr A. *et al.*, 2008, Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry* **10**, 13-30.
- Benipal N. *et al.*, 2017, Direct glycerol fuel cell with polytetrafluoroethylene (PTFE) thin film separator. *Renewable Energy* **105**, 647-655.
- Bezerra C. W. B. *et al.*, 2007, A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources* 173, 891–908.
- Bianchini C., Shen P. K., 2009, Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. *Chemical Reviews* **109** (9), 4183–4206.
- Bijvoet J. M. et al., 1951, Determination of the absolute configuration of optically active compounds by means of X-rays. Nature 168, 271–272.
- Binder T. P., 2008, Simulated moving bed chromatographic purification of amino acids. Archer-Daniels-Midland Company, 18.
- Brundtland G. C., 1987, Our Common Future. The World Commission on Environmental Development, Oxford University Press (Oxford).
- Bušić et al., 2018, Recent Trends in Biodiesel and Biogas Production. Food Technol. Biotechnol. 56 (2), 152-173.
- BP Statistical Review of World Energy 68th Edition, 2019, available online at <u>https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf</u> (visited on 03/10/2020).
- Capron M., Dumeignil F., Skrzynska E., 2016, *Supported Metal Catalyst and Use Thereof* for Selective Oxidation of Glycerol. U. S. Patent Pub. No. US 2016/0272565 A1.
- Caselli G. *et al.*, 1997, Tartronates: a new generation of drugs affecting bone metabolism. *J. Bone Miner. Res.* **12**, 971–981.

- Chaisubanan N. *et al.*, 2017, Effect of heat-treatment on the performance of PtM/C (M= Cr, Pd, Co) catalysts towards the oxygen reduction reaction in PEM fuel cell. *Energy* **127**, 454-461.
- Chao T. *et al.*, 2017, Atomically Dispersed Copper–Platinum Dual Sites Alloyed with Palladium Nanorings Catalyze the Hydrogen Evolution Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 16047-16052.
- Charton F., Nicoud R.-M., 1995, Complete design of a simulated moving bed. J. Chromatogr. A 702 (1-2), 97-112.
- Chen J. *et al.*, 2013, Effect of NaBH₄ concentration and synthesis temperature on the performance of Pd/C catalyst for formic acid electro-oxidation. *Mater. Express* **2** (3), 176-180.
- Ciriminna R., Pagliaro M., 2004, Oxidation of tartronic acid and dihydroxyacetone to sodium mesoxalate mediated by TEMPO. *Tetrahedron Lett.* **45**, 6381–6383.
- Clough S. R., 2014, Glyceraldehyde. Academic Press (Oxford), 752–753.
- Coelho L.C.D. *et al.*, 2017, Selection of a stationary phase for the chromatographic separation of organic acids obtained from bioglycerol oxidation. *Adsorption* **23**, 627–638.
- Coelho L. C. D. *et al.*, 2018, Separation of tartronic and glyceric acids by simulated moving bed chromatography. *J. Chromatogr. A* **1563**, 62–70.
- Coelho L. C. D., Rodrigues A. E., Filho N. M. D. I., Vieira Faria R. P., Almeida A. M. P. R., 2019, *Process of separation and purification of glycerol derivatives*. International application No. PCT/IB2019/050161. International publication No. WO 2019/138338 A1; World Intellectual Property Organization.
- Coutanceau C. et al., 2019, Selective Electrooxidation of Glycerol Into Value-Added Chemicals: A Short Overview. Frontiers in Chemistry 7 (100), 1-15.
- Curran M. A., 2013, Life Cycle Assessment: a review of the methodology and its application to sustainability. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2**, 273-277.
- Davis W. R. *et al.*, 2000, Inhibition of HIV-1 reverse transcriptase-catalyzed DNA strand transfer reactions by 4-chlorophenylhydrazone of mesoxalic acid. *Am. Chem. Soc.* **39**, 14279-14291.
- Da Silva A. L., Müller I. L., 2010, Operation of solid oxide fuel cells on glycerol fuel: a thermodynamic analysis using the Gibbs free energy minimization approach. *Journal of Power Sources* **195**, 5637-5644.
- Da Silva G. P. *et al.*, 2009, Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnology Advances* 27, 30–39.
- De Blasio C., 2019, Thermogravimetric Analysis (TGA), in "Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology. Green Energy and Technology", Chapter 7., Springer Nature Switzerland, 91-102.
- Dietterle M. *et al.*, 1995, The initial stages of copper deposition on Ag(111): an STM study. *Surface Science* **342**, 29-37.

- Dong H. et al., 2015, Polyol Synthesis of Nanoparticles: Status and Options regarding Metals, Oxides, Chalcogenides, and Non-Metal Elements. Green Chem. 17 (8), 4107-4132.
- Dutrow B. L., Clark C. M., 2020, X-ray Powder Diffraction (XRD). *Geochemical Instrumentation and Analysis*, Science Education Resource Center (SERC) at Carleton College, available online at <u>https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html</u> (visited on 26/10/2020).
- Elendu O., 2017, Electro-Oxidation of Glycerol with Electroless CuNiMoP: Production of Fine Chemicals and Prospects for Co-Generation of Energy. A Dissertation submitted to the Department of Biomedical and Chemical Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, Florida State University.
- Elgrishi N. et al., 2018, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. J. Chem. Educ. 95, 197–206.
- El Rehim S. S. A. *et al.*, 1998, Electrochemical Behaviour of a Silver Electrode in NaOH Solutions. *Monatshefte für Chemie* **129**, 1103-1117.
- Engelhard Material Services, 2020, Engelhard Industrial Bullion (EIB) Prices (Last update EIB: October 19 2020 9:15 AM New York), BASF Corporation Catalysts, available online at https://apps.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/# (visited on 19/10/2020).
- ETIP Bioenergy, 2020, Biodiesel (FAME) production and use in Europe, available online at <u>https://www.etipbioenergy.eu/value-chains/products-end-use/products/famebiodiesel</u> (visited on 8/10/2020).
- Evans R. et al., 2018, Improving the Interpretation of Small Molecule Diffusion Coefficients. Anal. Chem. 90, 3987–3994.
- Farhat F. *et al.*, 2014, Scale-Up of the Polyol Process for Nanomaterial Synthesis. *Journal* of Materials Science and Chemical Engineering **2**, 1-11.
- Fievet F. et al., 1989, Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. MRS Bulletin 14 (12), 29–34.
- Fukuta K. *et al.*, 2010, Improved Maximum Power Density of Alkaline Membrane Fuel Cells (AMFCs) by the Optimization of MEA Construction. *ECS Transactions* 28 (30), 221-225.
- Garcia A. C. *et al.*, 2015, Promotional Effect of Ag on the Catalytic Activity of Au for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium. *ChemElectroChem* **2**, 1036–1041.
- Garsany Y. et al., 2011, Impact on film drying procedures on RDE characterization of Pt/VC electrocatalysts. J. Electroanal. Chem. 662 (2), 396-406.
- Giddey S. *et al.*, 2013, Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, 14576-14594.
- Godipurge S. S. *et al.*, 2016, A facile and green strategy for the synthesis of Au, Ag and Au–Ag alloy nanoparticles using aerial parts of R. hypocrateriformis extract and their biological evaluation. *Enzyme and Microbial Technology* **95**, 174-184.
- Gomes J. F., Tremiliosi-Filho G., 2011, Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. *Electrocatalysis* **2**, 96–105.

- Guo Z. *et al.*, 2016, Carbon Supported Oxide-Rich Pd-Cu Bimetallic Electrocatalysts for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media Enhanced by Cu/CuO_x. *Catalysts* **6**, 62-75.
- Habibi E., Razmi H., 2012, Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 16800-16809.
- Hájek M., Skopal F., 2010, Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. *Bioresource Technology* **101**, 3242–3245.
- Harrison G. E., Scarlett J., Wood M. A., 1991, A continuous process for the production of carboxylic acid esters. International application No. PCT/GB90/00064. International publication No. WO 90/08127; European Patent application EP 0 454 719 B1.
- Hirasawa S. *et al.*, 2013, Performance, structure and mechanism of Pd–Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. *J. Catal.* **300**, 205–216.
- Hofstead-Duffy A. M. *et al.*, 2012, Origin of the current peak of negative scan in the cyclic voltammetry of methanol electro-oxidation on Pt-based electrocatalysts: a revisit to the current ratio criterion. *J. Mater. Chem.* **22**, 5205–5208.
- Hu S. *et al.*, 2012, Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants. J. Agric. Food Chem. **60**, 5915–5921.
- Hu W. et al., 2015, Selective esterification of glycerol with acetic acid to diacetin using antimony pentoxide as reusable catalyst. Journal of Energy Chemistry 24, 632-636.
- Hua X. *et al.*, 2018, Integrated process for scalable bioproduction of glycolic acid from cell catalysis of ethylene glycol. *Bioresour. Technol.* **268**, 402–407.
- Huang X. Q. et al., 2011, Amine-Assisted Synthesis of Concave Polyhedral Platinum Nanocrystals Having {411} High-Index Facets. J. Am. Chem. Soc. 133 (13), 4718– 4721.
- Hummers W. S., Offeman R. E., 1958, Preparation of Graphitic Oxide. J. Am. Chem. Soc. 80, 1339.
- Ilie A. *et al.*, 2011, Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical performance of Direct Glycerol Solid Alkaline Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources* **196**, 4965–4971.
- Jézéquel D. *et al.*, 1995, Submicrometer zinc oxide particles: Elaboration in polyol medium and morphological characteristics. *Journal of Materials Research* **10** (1), 77–83.
- Jin C. *et al.*, 2016, Modification of Ag nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites with a small amount of Au for glycerol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 16851-16857.
- Jiu J. *et al.*, 2014, Facile synthesis of very-long silver nanowires for transparent electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2**, 6326–6330.
- Katryniok B. *et al.*, 2011, Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. *Royal Soc. Chem.* **13**, 1960–1979.
- Kind C. *et al.*, 2011, Citrate-Capped Cu₁₁In₉ Nanoparticles and Its Use for Thin-Film Manufacturing of CIS Solar Cells. *Chem. Mater.* **23**, 5269-5274.

- Klaas L. *et al.*, 2020, Electrochemical Studies of Pd-Based Anode Catalysts in Alkaline Medium for Direct Glycerol Fuel Cells. *Catalysts* **10**, 968-979.
- Kopetz H., 2013, Build a biomass energy market. Nature 494, 29-31.
- Kusada K. *et al.*, 2013, Discovery of Face-Centered-Cubic Ruthenium Nanoparticles: Facile Size-Controlled Synthesis Using the Chemical Reduction Method. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5493–5496.
- Kusada K. et al., 2014, Solid Solution Alloy Nanoparticles of Immiscible Pd and Ru Elements Neighbouring on Rh: Changeover of the Thermodynamic Behaviour for Hydrogen Storage and Enhanced CO-Oxidizing Ability. J. Am. Chem. Soc. 136, 1864–1871.
- Lim B, Xia Y., 2011, Metal nanocrystals with highly branched morphologies. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 50 (1), 76-85.
- Liu Z., Hong L., 2007, Electrochemical characterization of the electrooxidation of methanol, ethanol and formic acid on Pt/C and PtRu/C electrodes. *J Appl Electrochem* 37, 505–510.
- Lee K.-J. *et al.*, 2012, Structural evolution of Ag-Au nanoplates by pH controlled galvanic displacement. *Current Applied Physics* **12**, S53-S58.
- Lewis N. S., Nocera D. G., 2006, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA (PNAS)* **104** (50), 15729-15735.
- Len C., Luque R., 2014, Continuous flow transformations of glycerol to valuable products: an overview. *Sustainable Chemical Processes* **2** (1), 2-10.
- Lide D. R., 1999, *Handbook of chemistry and physics*, 84th edition, Boca Raton: Fla, CRC Press Inc.
- Mahata A. *et al.*, 2016, Single-layered Platinum Nanocage: A Highly Selective and Efficient Catalyst for Fuel Cell. *J. Mater. Chem. A* **4**, 12756-12767.
- Maheswari S. *et al.*, 2011, Carbon-Supported Silver as Cathode Electrocatalyst for Alkaline Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Electrocatal* **3**, 13–21.
- Makertiharta I. G. B. N., Dharmawijaya P. T., 2017, Progress on Zeolite-membrane-aided Organic Acid Esterification. 2nd Materials Research Society of Indonesia Meeting (MRS-Id 2016), Bandung, West Java, Indonesia, 24–26 October 2016. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 214, 012012.
- Maloney J. O., 2008, *Perry's chemical engineers' handbook*. 8th edition, McGraw-Hill Companies Inc.
- Mancharan R., Goodenough J. B., 1992, Methanol Oxidation in Acid on Ordered NiTi. J. Mater. Chem. 2 (8), 875-887.
- Marchetti J. M. et al., 2005, Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11, 1300-1311.
- Maya-Cornejo J. *et al.*, 2016, Electrooxidation of crude glycerol as waste from biodiesel in a nanofluidic fuel cell using Cu@Pd/C and Cu@Pt/C. *Fuel* **183**, 195–205.
- McCulloch B., Goodman W.H., 1991, *Process for purifying phenylalanine*. US Patent Appl. No. 631175.

- Miller-Klein Associates (UK), 2006, Impact of Biodiesel Production on the Glycerol Market, 1–5.
- Mingalev P. G. et al., 2019, Dehydration of Glycerol to Acrolein over Sulfated Iron Oxide Catalysts. Petroleum Chemistry 59 (9), 988-993.
- Monteverde A. H. A. *et al.*, 2015, Influence of the preparation method on Pt₃Cu/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta* 177, 51–56.
- Nakada S. et al., 2014, Global bioenergy: supply and demand projections. International Renewable Energy Agency (IRENA), Abu Dhabi, September 2014.
- Narayanamoorthy B. *et al.*, 2016, Enhanced Intrinsic Activity and Stability of Au–Rh Bimetallic Nanostructures as a Supportless Cathode Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Alkaline Fuel Cells. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4**, 6480–6490.
- Nishioka M. *et al.*, 2011, Continuous synthesis of monodispersed silver nanoparticles using a homogeneous heating microwave reactor system. *Nanoscale* **3**, 2621–2626.
- Neel P. U., 2009, Development And Exploitation Of Carbon Materials From Plant Sources. A Thesis for the Award of the Degree of Doctor of Philosophy. Indian Institute of Technology, Madras.
- Oberhauser W. *et al.*, 2018, Glycerol to lactic acid conversion by NHC-stabilized iridium nanoparticles. *J. Catal.* **368**, 298–305.
- OECD SIDS Initial Assessment Report for SIAM 14, 2002, Glycerol Cas No. 56-81-5. Paris (France), 26-28 March, available online at <u>https://hpvchemicals.oecd.org/ui/handler.axd?id=4b0a2d87-3183-40d4-84f5-</u> <u>0e118c647b19</u> (visited on 6/10/2020).
- Oezaslan M. et al., 2012, PtCu₃, PtCu and Pt₃Cu Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline and Acidic Media. *Journal of The Electrochemical Society* **159** (4), B444-B454.
- Okumu F., Mangaka M., 2016, Electrochemical Characterization of Silver-Platinum Various Ratio Bimetallic Nanoparticles Modified Electrodes. *Journal of Nano Research* 44, 114-125.
- Önal A., 2011, Overview on liquid chromatographic analysis of tetracycline residues in food matrices. *Food Chem.* **127**, 197–203.
- Pagliaro M. et al., 2007, From Glycerol to Value-Added Products. Angew. Chem. Int. Ed. 46, 4434–4440.
- Park S. *et al.*, 2012, A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs. *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (7), 5850-5865.
- Patterson A. L., 1939, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* 56, 978-982.
- Pinter J. K. *et al.*, 1967, Enzymic assay of glycerol, dihydroxyacetone and glyceraldehyde. *Arch. Biochem. Biophys.* **121**, 404–414.
- Peng X. *et al.*, 2017, Highly active and durable Pd-Cu catalysts for oxygen reduction in alkaline exchange membrane fuel cells. *Front. Energy* **11** (3), 299–309.

- Petersen A. B. *et al.*, 2003, Sunless skin tanning with dihydroxyacetone delays broadspectrum ultraviolet photocarcinogenesis in hairless mice. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* **542**, 129–138.
- Puthiyapura V. K. *et al.*, 2018, Effect of Mass Transport on the Electrochemical Oxidation of Alcohols Over Electrodeposited Film and Carbon-Supported Pt Electrodes. *Topics in Catalysis* 61, 240–253.
- Quispe C. A. G. *et al.*, 2013, Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27, 475–493.
- Rahim S. A. N. M. et al., 2020, A review of recent developments on kinetics parameters for glycerol electrochemical conversion – A by-product of biodiesel. Science of the Total Environment 705, 135137.
- Rahmat N. *et al.*, Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 987-1000.
- Raman A. A. A. *et al.*, 2019, Two-Step Purification of Glycerol as a Value Added by Product From the Biodiesel Production Process. *Frontiers in Chemistry* **7** (774), 1-9.
- Roca-Ayats M. et al., 2016, Optimization of alkaline catalytic inks for three-electrode electrochemical half-cell measurements. *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 19656-19663.
- Rodrigues A. *et al.*, 2017, Upgrading the Glycerol from Biodiesel Production as a Source of Energy Carriers and Chemicals – A Technological Review for Three Chemical Pathways, *Energies* 10, 1817-1853.
- Roth A. *et al.*, 2018, Potentials of Biomass and Renewable Energy: The Question of Sustainable Availability, in *"Biokerosene"* (Kaltschmitt M., Neuing U. Eds.), Chap. 6. Springer-Verlag GmbH, Germany, 91-122.
- Schiffer Z. J., Manthiram K., 2017, Electrification and Decarbonization of the Chemical Industry. *Joule* 1, 10-14.
- Schramm H. *et al.*, 2003, Simulated moving bed process with cyclic modulation of the feed concentration. *J. Chromatogr. A* **1006**, 77–86.
- SDA, The Soap and Detergent Association (New York, USA), Glycerine & Oleochemical Division, 1990, Glycerine: An Overview, available online at http://www.aciscience.org/docs/glycerine an overview.pdf (visited on 6/10/2020).
- Sdrula N., 2010, A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. *Desalination* **250**, 1070–1072.
- Sheldon R. A., 1992, Organic Synthesis: Past, Present and Future. Chem. Ind. (London), 903-906.
- Sheldon R. A., 2000, Atom utilization, E factors and the catalytic solution. C. R. Acad. Sci. Paris, Serie Iic. Chemistry **3**, 541-551.
- Siebert D., Wendisch V. F., 2015, Metabolic pathway engineering for production of 1,2propanediol and 1-propanol by Corynebacterium glutamicum. *Biotechnology for Biofuels* **8** (91).

- Simões M. et al., 2012, Electrochemical Valorisation of Glycerol. ChemSusChem 5, 2106-2124.
- Simoneit B. R. T., 2004, Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview. *Adv. Space Res.* **33**, 88–94.
- Sims B., 2011, Growing demand for glycerine to keep up with supply increases. *Biodiesel Magazine*, BBI International, available online at <u>http://biodieselmagazine.com/articles/7553/growing-demand-for-glycerin-to-keep-up-with-supply-increases</u> (visited on 9/10/2020).
- Singh A. K. *et al.*, 2020, Alkaline stable thermal responsive cross-linked anion exchange membrane for the recovery of NaOH by electrodialysis. *Desalination* **494**, 114651.
- SRS International (Temecula (CA), USA), SRS Engineering Biodiesel, 2013, available online at <u>http://www.srsbiodiesel.com/technologies/glycerin-purification/glycerin-specifications/</u> (visited on 8/10/2020).
- Stelmachowski M., 2011, Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: a review. *Ecological Chemistry and Engineering's* **18**, 9-30.
- Synder L. R. et al., 2010, Introduction to Modern Liquid Chromatography 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (NJ), USA. [ISBN 978-0-470-16754-0]
- Tabatabaei M. *et al.*, 2015, Recent trends in biodiesel production. *Biofuel Research Journal* 7, 258-267.
- Talebian-Kiakalaieh A. *et al.*, 2018, Oxidation of bio-renewable glycerol to value-added chemicals through catalytic and electro-chemical processes. *Applied Energy* 23, 1347–1379.
- Testino A. *et al.*, 2015, Continuous Polyol Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles Using a Segmented Flow Tubular Reactor (SFTR). *Molecules* 20, 10566-10581.
- Thamsiriroj T., Murphy J. D., 2010, Can rapeseed biodiesel meet the European Union sustainability criteria for biofuels? *Energy & Fuels* 24, 1720–1730.
- ThermoFischer Scientific, 2011, Safety Data Sheet: Glycolic acid CAS-No 79-14-1 (Revision date 18 January 2018). *ThermoFischer Scientific*, available online at <u>https://www.fishersci.com/msdsproxy%3FproductName%3DO610850%26productD</u>escription%3DGLYCOLIC%2BACID%2BCERT%2B50G%26catNo%3DO6108-50%26vendorId%3DVN00033897%26storeId%3D10652 (visited on 22/10/2020).
- Tian N. *et al.*, 2007, Synthesis of tetrahexahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. *Science* **316**, 732-735.
- Tian X. *et al.*, 2016, Green oxidation of bio-lactic acid with H2O2 into tartronic acid under UV irradiation. *Royal Soc. Chem.* **6**, 41007–41010.
- Tian X. et al., 2019, Engineering bunched Pt-Ni alloy nanocages for efficient oxygen reduction in practical fuel cells. Science 366, 850–856.
- Trost B. M., 1991, The atom economy: a search for synthetic efficiency. *Science* **254**, 1471-1477.
- Villa A. *et al.*, 2015, Glycerol Oxidation Using Gold-Containing Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **48** (5),1403-1412.
- Wang H.-F., Liu Z.-P., 2008, Comprehensive Mechanism and Structure-Sensitivity of Ethanol Oxidation on Platinum: New Transition-State Searching Method for Resolving the Complex Reaction Network. J. Am. Chem. Soc. 130, 10996–11004.
- Wang Y. et al., 2003, A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages. *Electrochemistry Communications* 5, 662–666.
- Wee H.-M. *et al.*, 2012, Renewable energy supply chains, performance, application barriers, and strategies for further development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 5451-5465.
- Werpy T., Petersen G., 2004, Top value added chemicals from biomass, Volume I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. United States Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, available online at <u>https://www.osti.gov/biblio/15008859</u> (visited on 9/10/2020).
- Wright S., 2020, INSIGHT: Europe glycerine spot prices post triple-digit rises on fears of further biodiesel output cuts (based on FD NEW data). *ICIS* (London), Reed Business Information Ltd., available online at <u>https://www.icis.com/explore/resources/news/2020/04/03/10490229/europe-glycerine-spot-prices-post-triple-digit-rises-on-fears-of-further-biodiesel-output-cuts</u> (visited on 9/10/2020).
- Xiao Y. *et al.*, 2013, A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in biodiesel production: experimental and simulation study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 14291–14296.
- Xiong Y. *et al.*, 2017, PdCu alloy nanodendrites with tuneable composition as highly active electrocatalysts for methanol oxidation. *RSC Adv.* 7, 5800–5806.
- Yan H. et al., 2014, Separation of NaOH and NaAl(OH)₄ in alumina alkaline solution through diffusion dialysis and electrodialysis. Journal of Membrane Science 469, 436–446.
- Yang C.-C., 2004, Preparation and characterization of electrochemical properties of air cathode electrode. *International Journal of Hydrogen Energy* **29**, 135 143.
- Yang F. *et al.*, 2020, Ultrasmall Pd-Cu-Pt Trimetallic Twin Icosahedrons Boost the Electrocatalytic Performance of Glycerol Oxidation at the Operating Temperature of Fuel Cells. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1908235.
- Yang Y. et al., 2014, Galvanic Replacement-Free Deposition of Au on Ag for Core–Shell Nanocubes with Enhanced Chemical Stability and SERS Activity. J. Am. Chem. Soc. 136, 8153–8156.
- Yongprapat S. *et al.*, 2016, Improvement of catalytic performance of AuAg/C catalysts prepared by galvanic displacement technique for glycerol electrooxidation in alkaline medium. *Journal of Applied Electrochemistry* **48**, 317–328.
- Zhang C. *et al.*, 2016, Cu-promoted Pt/activated carbon catalyst for glycerol oxidation to lactic acid. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **424**, 91–97.
- Zhang F. *et al.*, 2016, Ethanol electrooxidation on Pd/C nanoparticles in alkaline media. *Journal of Energy Chemistry* **25**, 71–76.

- Zhang H. et al., 2013, Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications. Accounts of Chemical Research 46 (8), 1783–1794.
- Zhang J. *et al.*, 2012, A remarkable activity of glycerol electrooxidation on gold in alkaline medium. *Electrochimica Acta* **59**, 156–159.
- Zhang Y. *et al.*, 2018, Rational Design and Synthesis of Bifunctional Metal Nanocrystals for Probing Catalytic Reactions by Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Mater. Chem. C* **6**, 5353-5362.
- Zhang Y.-Y. *et al.*, 2017, Catalytic activity of Pd-Ag nanoparticles supported on carbon nanotubes for the electro-oxidation of ethanol and propanol. *J. Fuel Chem. Technol.* **45** (4), 475–483.
- Zhao M. *et al.*, 2020, Pd-Ru Alloy Nanocages with a Face-Centred Cubic Structure and Their Enhanced Activity toward the Oxidation of Ethylene Glycol and Glycerol. *Small Methods* **4**, 1900843.
- Zhou Y., Shen Y., 2018, Selective electro-oxidation of glycerol over Pd and Pt@Pd nanocubes. *Electrochemistry Communications* **90**, 106–110.



Figura 9.1: Curva voltammetrica per il campione Au/Ag/C 1 in elettrolita saturo di N_2 . Elettrolita KOH 0,1 M e scan rate 10 mV/s.



Figura 9.2: Curva voltammetrica per il campione Au/Ag/C 2 in elettrolita saturo di N_2 . Elettrolita KOH 0,1 M e scan rate 10 mV/s.



Figura 9.3: Curve voltammetriche per la tipologia di campioni Au/Ag/C in elettrolita saturo di N_2 . Elettrolita KOH 0,1 M e scan rate 10 mV/s.



Figura 9.4: Curve voltammetriche di Pd/C commerciale ed Pd/C sintetizzato con polyol method (Pd/C HT) variando composizione ink, in elettrolita saturo di N_2 . Elettrolita KOH 0,1 M e scan rate 10 mV/s.



Figura 9.5: Curve cronoamperometriche a potenziale costante applicato pari a 0,8836 V vs SHE per il sistema catalitico Pd/Cu/Pt/C 2 TT. La prova è suddivisa tre periodi da due ore intervallati dall'estrazione di campioni della fase reagente per l'identificazione dei prodotti di reazione. Ogni 30 minuti è stata effettuata una rimozione delle bolle di gas presenti su CE. In grafico (d) è presente l'andamento della corrente in ogni finestra temporale da trenta minuti.



Figura 9.6: Curva cronoamperometrica a potenziale costante applicato pari a 0,9261 V vs SHE per il sistema catalitico Pd/Cu/C. La prova è suddivisa tre periodi da due ore intervallati dall'estrazione di campioni della fase reagente per l'identificazione dei prodotti di reazione. Ogni 30 minuti è stata effettuata una rimozione delle bolle di gas presenti su CE. In grafico (d) è presente l'andamento medio della corrente in ogni finestra temporale da trenta minuti.



Figura 9.7: Curve voltammetriche a diversa velocità di scansione con Pd/Cu/C. Le curve sono state ottenute preparando l'elettrodo di lavoro con una doppia deposizione di ink catalitico $(3 \ \mu L + 3 \ \mu L)$ per migliorare la stabilità ad alti scan rate. CV effettuate in presenza di glicerolo 1 M in KOH 0,1 M.



Figura 9.8: Curve voltammetriche a diversa velocità di scansione con Pd/C commerciale. Le curve sono state ottenute preparando l'elettrodo di lavoro con una doppia deposizione di ink catalitico (3 μ L + 3 μ L) per migliorare la stabilità ad alti scan rate. CV effettuate in presenza di glicerolo 1 M in KOH 0,1 M.



Figura 9.9: Curve voltammetriche a diversa velocità di scansione con Ru/C commerciale. Le curve sono state ottenute preparando l'elettrodo di lavoro con una doppia deposizione di ink catalitico $(3 \ \mu L + 3 \ \mu L)$ per migliorare la stabilità ad alti scan rate. CV effettuate in presenza di glicerolo 1 M in KOH 0,1 M.



Figura 9.10: Curve voltammetriche a diversa velocità di scansione con Au/Ag/C 2 GD 2. Le curve sono state ottenute preparando l'elettrodo di lavoro con una doppia deposizione di ink catalitico (3 μ L + 3 μ L) per migliorare la stabilità ad alti scan rate. CV effettuate in presenza di glicerolo 1 M in KOH 0,1 M.



Figura 9.11: Curve voltammetriche a diversa velocità di scansione con Au-Ag/C 2 GD 2. Le curve sono state ottenute preparando l'elettrodo di lavoro con una doppia deposizione di ink catalitico $(3 \ \mu L + 3 \ \mu L)$ per migliorare la stabilità ad alti scan rate. CV effettuate in presenza di glicerolo 1 M in KOH 0,1 M.



Figura 9.12: CV ottenute in presenza di glicerolo (1 M) in elettrolita alcalino (KOH 0,1 M) per il catalizzatore Au-Ag/C 4 a diverse velocità di rotazione dell'elettrodo a disco (RDE), espresse in giri al minuto (rpm). I picchi di riferimento per l'ossidazione di glicerolo sono quello a 0,85 V vs SHE (forward scan) e 0,7 V vs SHE (backward scan), scan rate 20 mV/s.



Figura 9.13: Dipendenza lineare della corrente di picco di andata con la velocità di scansione. Con i relativi colori sono rappresentati le rette di interpolazione di ogni serie di dati e nell'inserto tabellare sono indicate i parametri dell'interpolazione.

10. Ringraziamenti

Il primo ringraziamento va, ovviamente, al mio relatore Alessandro Monteverde che mi ha seguito per tutta la durata di questo lavoro, guidandomi durante la parte sperimentale ed essendo sempre pronto ad un confronto nel caso avessi qualche dubbio o domanda. In particolare, vorrei ringraziarlo per l'estrema disponibilità dimostrata per permettermi di svolgere questo lavoro al meglio delle mie possibilità, nonostante i tempi stretti a disposizione. Inoltre, il mio ringraziamento va anche alla mia co-relatrice Simelys Hernandez per la disponibilità ed i preziosi consigli per ottenere un lavoro migliore.

Vorrei inoltre ringraziare tutti gli amici che in questi anni mi sono stati vicini, i quali mi hanno affiancato durante questo percorso. Grazie a Linda che ha sempre dimostrato di essermi vicina nonostante la distanza geografica che ci separa, supportandomi e consigliandomi nei periodi difficili. Grazie a Luca, amico d'infanzia ed unica persona che riesce veramente a farsi coinvolgere nei cosiddetti "discorsi da ingegneri". Grazie a Sabrina, con la quale ho condiviso diversi progetti durante questi ultimi due anni, brillante ed affidabile durante il lavoro ma soprattutto complice dei tanti momenti di spensieratezza. Grazie voi che avete reso questi anni un po' più leggeri.

Il mio ringraziamento più grande va ai miei genitori e a mia sorella per avermi supportato e sopportato in tutti questi anni. Grazie a mamma Simona, la quale c'è sempre stata nei momenti difficili che mi ha aiutato a crescere e maturare, supportandomi in tutte le scelte difficili che ho dovuto affrontare, Grazie a papà Paolo che ha sempre creduto in me e mi ha trasmesso la sua dedizione e determinazione che mi hanno aiutato a superare molti problemi. Grazie a Valeria che mi è sempre stata vicina e che spero di aver reso almeno un pochino fiera di avere me come fratello. Grazie a nonna Anna e nonno Lorenzo per l'affetto dimostrato in tutti questi anni e che hanno sempre creduto in me e nelle mie potenzialità (regalando un libro sulla matematica ad un ragazzino che ha avuto problemi con le tabelline). Grazie a nonna Maristella che pur non essendo più tra noi, è sempre vicina a me e ricordo con profondo affetto. Infine, grazie agli zii Ezio, Susanna, Francesco e Aldo che si sono sempre interessati a quello che faccio e mi hanno sempre supportato in questo.

Grazie a tutte queste persone perché mi hanno reso il ragazzo che sono oggi e senza i quali non sarei riuscito ad arrivare fino a questo traguardo. Spero che quello che ho fatto fino ad ora li abbia resi almeno un po' fieri di me e non smetterò mai di ringraziali perché è soprattutto merito loro.