

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

**Effetto del metodo di sintesi di nanoceria
drogata con ferro nella produzione
fotocatalitica di idrogeno**



Relatori:

Prof.ssa Serena Esposito
Dott.ssa Olimpia Tamaro

Candidato:

Gianluigi Lettieri

Ottobre 2024

Indice

1 Cambiamenti climatici e sviluppo sostenibile.....	12
2 Produzione di idrogeno	17
2.1 Idrogeno: un vettore energetico ideale	17
2.2 Produzione di idrogeno al giorno d'oggi.....	18
2.3 Idrogeno “verde”	20
2.3.1 Scissione della molecola d'acqua.....	20
2.3.2 Elettrolizzatori.....	21
2.4 Limiti dell'idrogeno verde.....	23
2.5 Idrogeno fotocatalitico: una tecnologia in rapida ascesa.....	24
3 Fotocatalisi	27
3.1 Fondamenti teorici della fotocatalisi	27
3.2 Produzione di idrogeno tramite fotocatalisi	30
3.3 Design del reattore fotocatalitico	33
3.4 Aumentare l'efficienza del processo: gli agenti sacrificali	33
3.4.1 Agenti sacrificali inorganici	35
3.4.2 Agenti sacrificali organici	35
3.5 Photoreforming del metanolo.....	36
4 Ossido di cerio (IV).....	40
4.1 Struttura, proprietà e applicazioni	40
4.1.1 Vacanze di ossigeno e band gap: i fattori chiave nella fotoattività della CeO ₂	41
4.1.2 Ceria alla nanoscala.....	44
4.2 Incrementare l'attività fotocatalitica: strategie di modifica della ceria	45
4.2.1 Eterogiunzione	45
4.2.2 Drogaggio del reticolo.....	47
4.3 Protocolli di sintesi.....	48
4.3.1 Sintesi per precipitazione in ambiente acquoso	48
4.3.2 Sintesi in micelle inverse.....	49
5 Tecniche di caratterizzazione	53
5.1 Analisi XRD.....	53
5.1.1 Fondamenti teorici della diffrazione	53
5.1.2 Dimensione media dei cristalliti.....	56
5.1.3 Strumentazione delle analisi XRD	56
5.2 Adsorbimento/desorbimento di N ₂	56
5.2.1 Modello di Brunauer–Emmett–Teller (BET).....	57
5.2.2 Isotherme di adsorbimento	58
5.2.3 Porosimetria	60

5.2.4	Misure di adsorbimento di N ₂	60
5.3	Spettri di fotoluminescenza	61
5.3.1	Principi teorici della fotoluminescenza	61
5.3.2	Misure di fotoluminescenza	62
5.4	Spettroscopia UV-Vis	63
5.4.1	Principi teorici della spettroscopia UV-Vis	63
5.4.2	La teoria Kubelka-Munk	63
5.4.3	Grafici di Tauc.....	64
5.4.4	Spettrofotometro UV-Vis	65
5.5	Spettroscopia Raman.....	66
5.5.1	Principio di funzionamento	66
5.5.2	Strumentazione Raman	68
5.6	Spettroscopia ICP-MS.....	68
5.6.1	Plasma ad accoppiamento induttivo	69
5.6.2	Strumentazione ICP-MS	69
5.7	Analisi al TEM	70
5.7.1	Strumentazione TEM	71
5.7.2	Analisi dei campioni di nanoceria al TEM.....	71
6	Procedura sperimentale	74
6.1	Protocollo di sintesi in micelle inverse	74
6.2	Protocollo di sintesi per precipitazione in ambiente acquoso	78
6.3	Prove fotocatalitiche: set up e condizioni operative.....	79
7	Discussione dei risultati	82
7.1	Analisi XRD	82
7.2	Adsorbimento/desorbimento di N ₂	85
7.3	Spettri di fotoluminescenza	87
7.4	Spettroscopia UV-Vis	90
7.5	Analisi al TEM	92
7.6	Spettroscopia Raman.....	93
7.7	Analisi ICP-MS	95
7.8	Test fotocatalitici.....	95
8	Prospettive future	99
8.1	Protocollo di sintesi in micelle inverse con Brij O20.....	99
8.2	Risultati delle caratterizzazioni	100
8.2.1	Analisi XRD.....	100
8.2.2	Adsorbimento/desorbimento di N ₂	101
8.2.3	Spettri di fotoluminescenza	101

8.2.4 Spettroscopia UV-Vis	102
8.3 Test fotocatalitici.....	103
9 Conclusioni.....	105
Bibliografia.....	108

Indice delle figure

Figura 1: Emissioni di CO ₂ equivalente negli anni [2].	12
Figura 2: Mix energetico negli anni [4].	13
Figura 3: Storico e previsione della richiesta di energie rinnovabili. [9]	15
Figura 4: Utilizzo attuale dell'idrogeno e previsione al 2030 in base al NZE [14].	19
Figura 5: I "colori" dell'idrogeno largamente riconosciuti [16].	19
Figura 6: Termodinamica della scissione di una mole d'acqua al variare della temperatura [17].	21
Figura 7: Schema di un elettrolizzatore alcalino (AEC) [21].	22
Figura 8: Schema di un elettrolizzatore a scambio protonico (PEM) [21].	23
Figura 9: Numero di pubblicazioni su Scopus utilizzando come parole chiavi "Photocatalysis" e "Green Hydrogen" [26].	25
Figura 10: Tecnologie di produzione dell'idrogeno in base all'attuale TRL [14].	25
Figura 11: Rappresentazione grafica del band gap o "energy gap" [32].	28
Figura 12: Classificazione dei materiali in base al valore del band gap [33].	28
Figura 13: Interazione del fotocatalizzatore con le differenti specie chimiche, in base al livello redox [33].	29
Figura 14: Rappresentazione schematica dell'esperimento di Fujishima e Honda (1972) [34].	30
Figura 15: Valori dei potenziali della VB e CB del fotocatalizzatore rispetto ai potenziali di ossidazione e riduzione dell'acqua [25].	31
Figura 16: Caratteristiche del band gap ideale di un fotocatalizzatore per water splitting [38].	32
Figura 17: Rappresentazione del fenomeno di SBR tra H ₂ e O ₂ [34].	32
Figura 18: I due possibili comportamenti di un agente sacrificale [34].	34
Figura 19: Schema dell'evoluzione fotocatalitica di H ₂ mediante la conversione di cellulosa, PLA, solfuri e alcol in prodotti chimici di valore aggiunto [45].	36
Figura 20: Meccanismi di ossidazione diretta e indiretta del metanolo mediante le lacune fotogenerate (h) e i radicali ossidrilici (OH) rispettivamente [49].	37
Figura 21: Possibili schemi di reazione e intermedi per il photoreforming del metanolo. (l) indica lo stato liquido, (a) lo stato adsorbito, (g) lo stato gassoso [49].	38
Figura 22: Reticolo cristallino dell'ossido di cerio [65].	41
Figura 23: Vacanze di ossigeno nella struttura cristallina della ceria [66].	42
Figura 24: Processo di formazione delle vacanze di ossigeno [68].	43
Figura 25: "Band gap" dell'ossido di cerio [72].	44
Figura 26: Rappresentazione dei piani reticolari {100}, {110} e {111} della ceria [81].	45
Figura 27: Tipologie di eterogiunzione descritte [85].	46
Figura 28: Formazione delle micelle inverse nel sistema olio-acqua [93].	49
Figura 29: Dinamiche di interazione tra due micelle [96].	50
Figura 30: Decrescita della dimensione media delle micelle inverse al diminuire della dimensione della testa idrofila e all'aumentare della polarità della coda idrofoba [98].	51
Figura 31: Fenomeno della diffrazione dei raggi X [99].	53
Figura 32: Rappresentazione del funzionamento di un tubo a raggi X [100].	54
Figura 33: Schema di funzionamento di un diffrattometro.	55
Figura 34: Processo di adsorbimento in mesopori e macropori secondo la teoria BET [105].	57
Figura 35: Classificazione delle isoterme di adsorbimento [106].	58
Figura 36: Classificazione dei cicli d'isteresi [106].	59
Figura 37: Burette avvitate sulla stazione di degasaggio (a sinistra) e di analisi (a destra) [108].	61
Figura 38: Eccitazione e ricombinazione delle cariche fotoindotte [110].	62

Figura 39: Sezione trasversale di un campione da analizzare [112].	64
Figura 40: Esempio di un grafico di Tauc e del calcolo grafico del band gap.	65
Figura 41: Schema di funzionamento di uno spettrofotometro [115].	66
Figura 42: Vibrazioni in un reticolo cristallino [116].	66
Figura 43: Diffusione Rayleigh, Raman di tipo Stokes e Raman di tipo anti-Stokes [117].	67
Figura 44: Spettrofotometro Raman schematizzato [116].	68
Figura 45: Grado di ionizzazione percentuale degli elementi nel plasma ICP [119].	69
Figura 46: Rappresentazione schematica dello strumento ICP-MS [121].	70
Figura 47: Rappresentazione schematica di un microscopio TEM [125].	71
Figura 48: Fase olio-tensioattivo prima dell'aggiunta della soluzione acquosa	76
Figura 49: Dropping della soluzione acquosa: inizio (a) e fine (b).	76
Figura 50: Aggiunta dell'ammoniaca (a) e fine della reazione (b).	77
Figura 51: Precipitato e surnatante dopo un ciclo di centrifuga.	77
Figura 52: Polvere di ceria su navicella post calcinazione.	78
Figura 53: Precipitazione in ambiente acquoso.	79
Figura 54: Reattore cilindrico utilizzato per le prove di fotocatalisi.	80
Figura 55: Diffratogrammi dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.	82
Figura 56: Focus sul picco di diffrazione più intenso.	83
Figura 57: Andamento del parametro di cella al variare della carica di Fe.	84
Figura 58: Diffratogrammi dei campioni di ceria pura e drogata del sistema senza micelle.	84
Figura 59: Isotherme di adsorbimento dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.	85
Figura 60: Distribuzione dimensionale dei pori dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.	86
Figura 61: Isotherme di adsorbimento (a) e distribuzione dimensionale dei pori (b) dei campioni di ceria pura e drogata del sistema senza micelle.	87
Figura 62: Rappresentazione schematica della struttura a bande della ceria [129].	88
Figura 63: Spettri di fotoluminescenza dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.	88
Figura 64: Spettri di fotoluminescenza dei campioni di ceria pura e drogata del sistema senza micelle.	89
Figura 65: Spettri UV-Vis dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.	90
Figura 66: Grafici di Tauc dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.	91
Figura 67: Spettri UV-Vis (a) e grafici di Tauc dei campioni di ceria pura e drogata del sistema senza micelle.	91
Figura 68: HRTEM del campione Fe 2.5% con micelle (a) e senza micelle (b).	92
Figura 69: Distribuzione dimensionale dei campioni Fe 2.5% con e senza micelle.	93
Figura 70: Spettri Raman dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.	94
Figura 71: Posizione e ampiezza del picco a metà altezza al variare della carica di Fe.	94
Figura 72: Andamento della produzione di idrogeno dei campioni con e senza micelle a confronto.	95
Figura 73. Andamento della produzione di idrogeno del sistema con micelle con diversi carichi di Fe.	96
Figura 74: Sintesi in micelle inverse con Brij O20.	99
Figura 75: Diffratogrammi dei campioni di ceria pura e drogata del sistema con Brij O20.	100
Figura 76: Isotherme di adsorbimento (a) e distribuzione dimensionale dei pori (b) dei campioni di ceria pura e drogata del sistema Brij O20.	101
Figura 77: Spettri di fotoluminescenza dei campioni di ceria pura e drogata della serie Brij O20.	102

Figura 78: Spettri UV-Vis (a) e grafici di Tauc (b) dei campioni di ceria pura e drogata della serie Brij O20.	102
Figura 79: Andamento della produzione di idrogeno dei sistemi Brij C10 e Brij O20 a confronto.	103

Indice delle tabelle

Tabella 1: Riduzione delle emissioni previste dall'IPCC Climate Change Report [7].	14
Tabella 2: Proprietà dell'idrogeno. [10] e [11] con modifiche.	17
Tabella 3: Termodinamica della scissione dell'acqua.	20
Tabella 4: Termodinamica della scissione del vapor d'acqua.	20
Tabella 5: Prodotti chimici utilizzati nel protocollo di sintesi in micelle inverse.	75
Tabella 6: Quantità di precursori utilizzate nella preparazione dei campioni con differente carica molare di Fe.	75
Tabella 7: Calcolo del parametro di cella e della dimensione media dei cristalliti per i campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.	83
Tabella 8: Calcolo del parametro di cella e della dimensione media dei cristalliti per i campioni di ceria pura e drogata del sistema senza micelle.	85
Tabella 9: Area superficiale e volume dei pori dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.	86
Tabella 10: Area superficiale e volume dei pori dei campioni di ceria pura e drogata del sistema senza micelle.	87
Tabella 11: Intensità di fotoluminescenza in corrispondenza del picco di emissione a 487 nm.	89
Tabella 12: Composizione chimica dei campioni del sistema micelle calcolata dall'analisi ICP-MS.	95
Tabella 13: Calcolo del parametro di cella e della dimensione media dei cristalliti per i campioni di ceria pura e drogata del sistema con Brij O20.	100
Tabella 14: Area superficiale e volume dei pori dei campioni di ceria pura e drogata del sistema Brij O20.	101

Abstract

Negli ultimi anni, il panorama energetico globale si sta evolvendo continuamente a causa di una spinta transizione verso fonti energetiche a basse emissioni e di una crescente consapevolezza riguardo l'impellente tema del cambiamento climatico. In questo contesto l'idrogeno verde, ossia generato da energia rinnovabile mediante elettrolisi dell'acqua, sta avendo un ruolo sempre più centrale nelle politiche energetiche di decarbonizzazione della maggior parte dei governi mondiali. Una delle maggiori criticità del processo di elettrolisi è l'elevata quantità di energia elettrica richiesta; esistono tuttavia altri processi in grado di ottenere idrogeno dall'acqua: tra questi vi è la fotocatalisi, che permette di trasformare l'energia solare in energia chimica.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è la progettazione e la sintesi di nanocatalizzatori a base di ossido di cerio (CeO_2), comunemente noto come ceria, per la produzione di idrogeno a partire da una soluzione acquosa di metanolo al 10% in volume: quest'ultimo riduce le reazioni di ricombinazione dei prodotti e permette di aumentare la resa finale. Per incrementare la fotoattività dei catalizzatori si è ricorso ad un'operazione di drogaggio utilizzando del ferro. La procedura di sintesi proposta è la precipitazione in ambiente acquoso, utilizzata per produrre catalizzatori con una differente percentuale molare di ferro drogante, che è stata variata da 0 a 5%. Per avere un maggiore controllo sulla dimensione delle particelle sintetizzate e per migliorarne le proprietà fotocatalitiche, è stato successivamente proposto un nuovo protocollo di sintesi, basato sull'utilizzo delle micelle inverse, utilizzando un adeguato tensioattivo.

I test catalitici sui campioni sintetizzati, condotti interamente presso l'Università degli Studi di Salerno, hanno evidenziato una fotoattività più spinta per i campioni preparati con le micelle e, tra questi, hanno individuato nel 2.5% molare la quantità ottimale di ferro drogante per avere una maggiore produzione di idrogeno. Per studiare le proprietà chimico-fisiche dei materiali sintetizzati e per correlare la struttura e la composizione dei campioni all'esito dei test, sono state condotte svariate caratterizzazioni, quali l'analisi XRD, l'adsorbimento di N_2 , la misura di fotoluminescenza, l'analisi al TEM e le spettroscopie UV-Vis, Raman e ICP-MS. Tali analisi hanno confermato la riproducibilità della procedura di sintesi ed evidenziato il riuscito drogaggio con il ferro.

1 Cambiamenti climatici e sviluppo sostenibile

Le attività umane incidono inequivocabilmente sul riscaldamento globale attraverso le emissioni di gas climalteranti. Essi sono dei composti chimici presenti nell'atmosfera terrestre che sono in grado di trattenere una parte non trascurabile del calore fornito dal Sole, causando il fenomeno noto come "effetto serra". Fra i principali gas climalteranti antropici, ossia direttamente legati alla presenza dell'uomo sulla Terra, si annoverano l'anidride carbonica (CO₂), il metano (CH₄), il protossido di azoto (N₂O) e gli alocarburi. L'impatto che ciascuno di questi gas ha sul riscaldamento globale non dipende solo dalla concentrazione in atmosfera, ma anche dalle caratteristiche strutturali della molecola stessa. Per comparare e sommare l'effetto di gas differenti occorre valutarne il GWP (*Global Warming Potential*, potenziale di riscaldamento globale), un fattore numerico che esprime il contributo di ogni singolo gas sull'effetto serra relativamente al contributo dell'anidride carbonica, a cui viene assegnato un GWP pari ad 1. In questo modo, per stimare l'impronta carbonica associata ad una determinata attività umana, si è soliti ragionare in termini di CO₂e (CO₂ equivalente), che corrisponde al prodotto tra la massa del gas serra considerato e il GWP dello stesso. Per convenzione, il calcolo del potenziale di riscaldamento globale si riferisce ad un periodo temporale di 100 anni. Ad esempio, il GWP del metano è uguale a 25: ciò significa che l'emissione di 1 tonnellata di metano equivale, ai fini del riscaldamento globale, all'emissione di 25 tonnellate di anidride carbonica. Un'evidente correlazione tra le attività antropiche e l'intensificazione del fenomeno del riscaldamento globale è data dall'aumento, anno dopo anno, delle emissioni di gas serra in atmosfera, che negli ultimi anni hanno superato le 50 GtCO₂e [1] (gigatonnellate, equivalenti a 10¹² kg). Si tratta di un valore estremamente elevato se comparato ai livelli registrati dalla società pre-industriale, come si evidenzia dalla Figura 1.

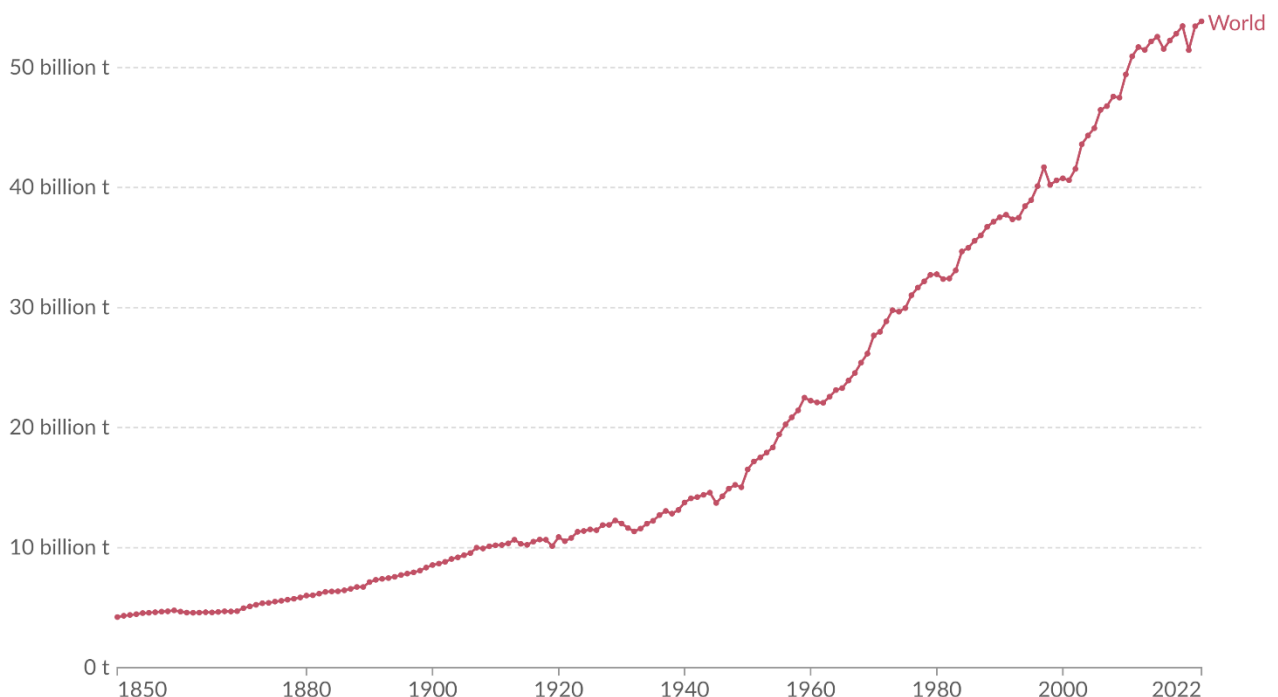


Figura 1: Emissioni di CO₂ equivalente negli anni [2].

Nel 2023 la domanda globale di energia ha raggiunto il valore record di 620 EJ [3] (exajoule, equivalente a 10¹⁸ J), determinando contestualmente anche un primato nell'utilizzo dei combustibili fossili, che hanno rappresentato l'81.5% dell'approvvigionamento totale di energia (Figura 2). Tra questi, il più utilizzato continua ad essere il petrolio greggio, seguito da

carbone e gas naturale; quest'ultimo, meno impattante dei primi due a parità di energia prodotta, è stato interessato negli ultimi anni da un appiattimento della richiesta a vantaggio di un maggiore utilizzo di petrolio e carbone, fonti energetiche più intensive dal punto di vista delle emissioni di gas serra. Questa situazione ha contribuito nel raggiungere per la prima volta le 37.4 Gt di CO₂ emesse in un singolo anno solare [5] considerando il solo settore energetico, che è di gran lunga il più impattante e costituisce da solo i tre quarti delle emissioni totali [6]. Gli altri settori critici riguardano l'industria e l'agricoltura. Quest'ultima è responsabile della quasi totalità delle emissioni di metano e protossido di azoto e pertanto sarà necessario agire concretamente anche in questo ambito, pensando a programmi di sostenibilità agricola incentrati, ad esempio, sull'implementazione di progetti di biogas su larga scala (per ridurre le emissioni di CH₄) e di utilizzo efficiente dei fertilizzanti (con inibitori della nitrificazione, per ridurre le emissioni di N₂O).

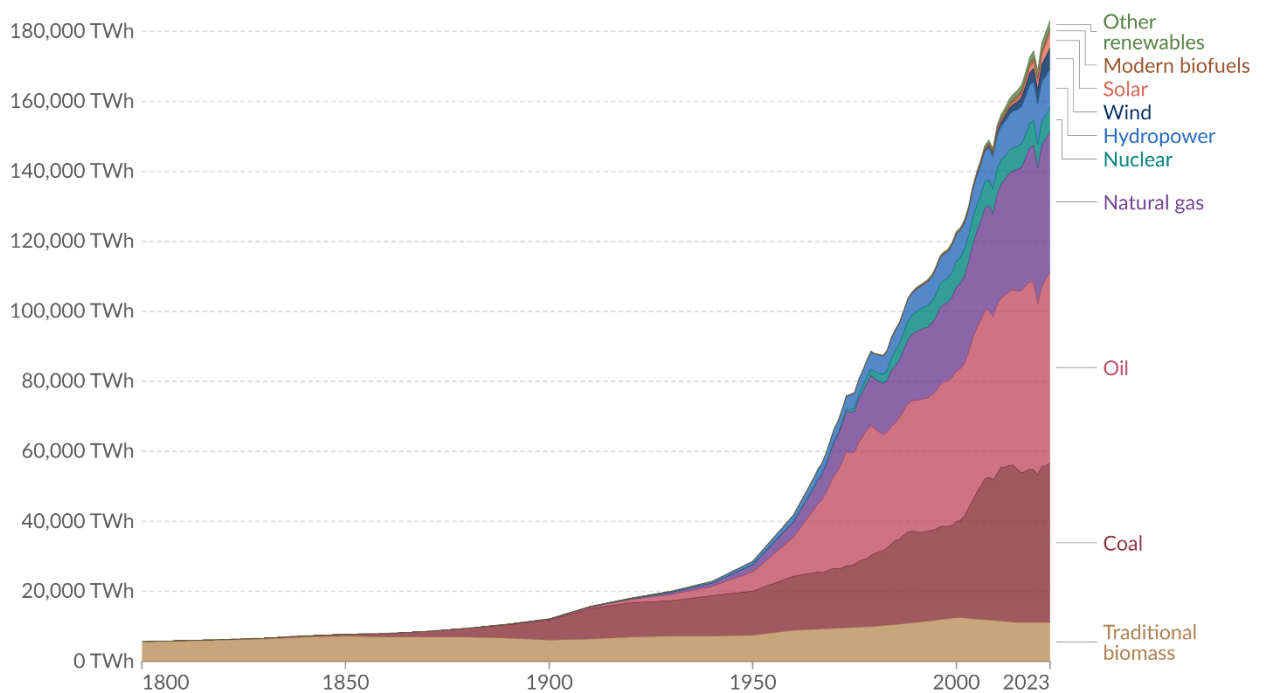


Figura 2: Mix energetico negli anni [4].

La crescente richiesta di energia ha quindi causato uno spasmodico utilizzo di combustibili fossili che, se da una parte ha accelerato lo sviluppo economico, dall'altra ha determinato un aumento delle emissioni di gas climalteranti in atmosfera e, pertanto, un incremento della temperatura media globale di 1.1 °C nel decennio 2011-2020 rispetto all'epoca pre-industriale [7] (1850-1900). Questo aumento, che ad una prima esamina può sembrare irrisorio, è in realtà associabile a gravissimi impatti negativi sull'ambiente e sulla salute umana, compreso un rischio molto più elevato di cambiamenti climatici pericolosi e potenzialmente catastrofici. Le conseguenze di tali variazioni sono molteplici: gli eventi meteorologici estremi sono molto più frequenti, minacciando la biodiversità e causando crisi economiche in settori critici come l'agricoltura. Per mitigare questi effetti e adattarsi ad essi, nell'ottica di proteggere il pianeta e la popolazione umana, è stato raggiunto un accordo vincolante ed universale sul clima. Nel 2015, alla XXII Conferenza delle Parti dell'UNFCCC (*United Nations Framework Convention on Climate Change*), o COP 21, è stato negoziato l'accordo di Parigi: un trattato internazionale firmato da 195 Paesi in cui si è posto come obiettivo quello di garantire una risposta comune alla minaccia posta dai cambiamenti climatici, nel contesto dello sviluppo sostenibile. Tra i vari obiettivi [8], l'accordo auspica di mantenere l'innalzamento della temperatura media globale

ben al di sotto di 2 °C rispetto ai livelli pre-industriali, perseguendo tutti gli sforzi possibili per limitare l'incremento a 1.5°C. Per raggiungere questo ambizioso scopo, sono state adottate delle politiche di adattamento e mitigazione: tra queste spicca l'adozione di un numero sempre crescente di tecnologie a basse emissioni, accompagnate da una diffusa informazione che ha reso la popolazione sempre più consapevole nei confronti della crisi climatica in atto. Tuttavia, secondo le più recenti stime dell'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) il riscaldamento globale continuerà ad aumentare nel breve termine (2021-2040) a causa dell'aumento delle emissioni cumulative di CO₂ in quasi tutti gli scenari modellati. Per capire quanto la presenza dei gas climalteranti in atmosfera sia correlata all'incremento della temperatura media globale, è importante sapere che, in base alle recenti stime scientifiche, per ogni 1000 GtCO₂e emesse dalle attività umane, la temperatura superficiale della Terra aumenta di un valore che va dai 0.27 ai 0.63 °C [7]. Va da sé quindi che, per limitare gli effetti del riscaldamento globale, è doveroso raggiungere la neutralità carbonica: le emissioni nette di CO₂ dovranno essere nulle entro il 2050 se si vogliono rispettare gli obiettivi posti dall'accordo di Parigi. Nello specifico, come evidenziato in Tabella 1, la riduzione delle emissioni dovrà rispettare una diminuzione costante e graduale negli anni, cercando di rispettare degli obiettivi quinquennali.

	Riduzione rispetto ai livelli di emissioni del 2019 (%)				
		2030	2035	2040	2050
Riscaldamento limitato a +1.5 °C	GHG	43 [34-60]	60 [49-77]	69 [58-90]	84 [73-98]
	CO ₂	48 [36-69]	65 [50-96]	80 [61-109]	99 [79-119]
Riscaldamento limitato a +2 °C	GHG	21 [1-42]	35 [22-55]	46 [34-63]	64 [53-77]
	CO ₂	22 [1-44]	37 [21-59]	51 [36-70]	73 [55-90]

Tabella 1: Riduzione delle emissioni previste dall'IPCC Climate Change Report [7].

La strada da percorrere per raggiungere la decarbonizzazione è fortemente correlata ad un percorso di transizione energetica: è doveroso passare dallo sfruttamento delle fonti fossili all'utilizzo di tecnologie caratterizzate da basse o nulle emissioni. Pertanto, un'attenzione sempre maggiore è rivolta da anni alle fonti di energia rinnovabile quali, tra le altre, il solare, l'eolico e l'idroelettrico. In tal senso, le politiche energetiche di ciascun Paese risultano cruciali: è importante investire realmente nella generazione di energia elettrica a basse emissioni e, contestualmente, limitare l'impiego di fondi indirizzati alla produzione di energia utilizzando combustibili fossili. Secondo le più recenti stime della IEA (*International Energy Agency*) la spesa globale sulle rinnovabili ha raggiunto nel 2023 un record senza precedenti: ben 735 miliardi di dollari, investiti in gran parte nelle tecnologie del fotovoltaico e dell'eolico. Nello stesso anno si è registrata una netta decrescita della spesa globale sui combustibili fossili, pari a 90 miliardi di dollari: tale cifra ha segnato un calo del 10% rispetto all'anno precedente. Questi dati, oltre ad essere attribuibili ad un sempre più prossimo esaurimento delle fonti fossili, sono indubbiamente sintomo di una sensibilità crescente sul tema del riscaldamento globale e di una forte volontà di investire in modo concreto per raggiungere gli obiettivi imposti dall'impellente crisi climatica. Il trend positivo degli ultimi anni è destinato a proseguire: secondo le proiezioni della IEA, entro il 2028 la generazione di energia elettrica rinnovabile raggiungerebbe circa 52 EJ, rappresentando un incremento del 70% rispetto al 2022 (Figura 33). Per comprendere quanto il ruolo della transizione energetica sia fondamentale nel raggiungere la neutralità carbonica, basti pensare che tra il 2019 e il 2023 le emissioni totali di gas climalteranti relative al settore energetico hanno registrato un aumento di 0.1 Gt. Senza il grande sviluppo delle

cinque tecnologie chiave dell'energia pulita (fotovoltaico, eolico, nucleare, pompe di calore e auto elettriche) le emissioni sarebbero state tre volte superiori. [2]

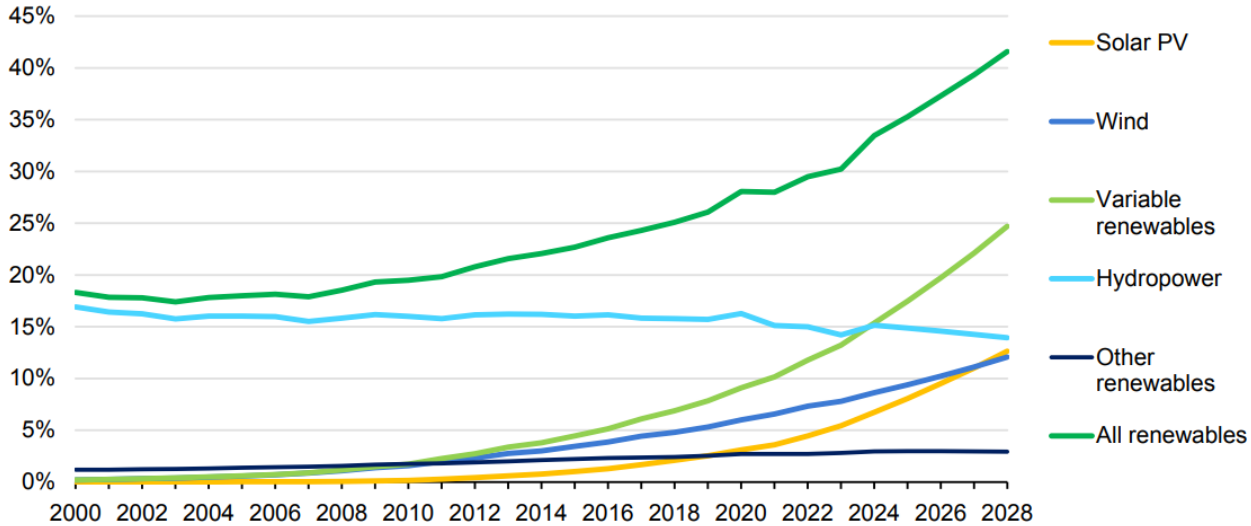


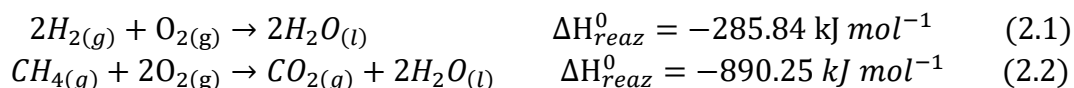
Figura 3: Storico e previsione della richiesta di energie rinnovabili. [9]

2 Produzione di idrogeno

Il cammino verso la completa decarbonizzazione passa attraverso l'utilizzo dell'idrogeno in settori critici quali quello chimico, energetico e dei trasporti. L'idrogeno è l'elemento chimico più semplice e abbondante nell'universo osservabile, nonché il più leggero; allo stato libero, a pressione atmosferica e a temperatura ambiente, è un gas biatomico (H_2) incolore, inodore e altamente infiammabile. Sulla Terra è presente quasi esclusivamente in forma legata nell'acqua, nei composti organici e negli organismi viventi e pertanto, per essere disponibile in forma libera, è necessario che sia generato attraverso diversi metodi di produzione, che si differenziano per la loro "impronta carbonica".

2.1 Idrogeno: un vettore energetico ideale

L'idrogeno è in grado di immagazzinare e fornire grandi quantità di energia per unità di massa senza generare idealmente emissioni di anidride carbonica o altri gas climalteranti durante la combustione. Infatti, la reazione di ossidazione dell'idrogeno è esotermica ($\Delta H_{reaz} < 0$) e l'unico prodotto di reazione è l'acqua, che a seconda delle condizioni termodinamiche può essere liquida o vapore; rispetto alla combustione del metano, caratterizzata dall'inevitabile produzione di CO_2 , sviluppa meno calore a parità di moli coinvolte nella reazione:



In Tabella 2 è possibile confrontare in modo più approfondito le differenti caratteristiche dell'idrogeno rispetto agli altri combustibili tradizionali quali il gasolio e il gas naturale. L'idrogeno si distingue per una spiccata densità energetica e un valore del potere calorifico inferiore sensibilmente più elevato (tre volte superiore a quella del gasolio), a fronte di un'energia di minima accensione ridotta; la bassa densità dell'idrogeno rappresenta un vantaggio dal punto di vista della sicurezza: in caso di fuoriuscite esso può disperdersi rapidamente verso l'alto.

Proprietà	Gasolio	Gas naturale	Idrogeno
Densità (kg/m^3)	4.40	0.717	0.084
Densità energetica (MJ/m^3)	42.7	35.8	10.8
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	43	50	120
Energia di minima accensione (MJ)	0.29	0.30	0.017
Rapporto stechiometrico aria/combustibile (kg)	14.6	17.2	34.3
Temperatura di autoignizione ($^{\circ}C$)	228-471	540	585

Tabella 2: Proprietà dell'idrogeno. [10] e [11] con modifiche.

La più grande limitazione dell'idrogeno è la sua bassa densità energetica volumetrica: basti pensare che un metro cubo di idrogeno fornisce meno di un terzo dell'energia fornita dallo stesso volume di metano. Questo aspetto comporta alcune difficoltà oggettive nello stoccaggio e nella distribuzione. Al giorno d'oggi, l'idrogeno può essere stoccato utilizzando svariate tecnologie [12] [13]:

- Gas compresso: si possono utilizzare dei serbatoi in cui l'idrogeno può raggiungere pressioni estremamente elevate, anche fino a 1000 bar. In questo modo è possibile diminuire il suo elevato volume.
- Idrogeno liquido: l'idrogeno viene liquefatto a $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ e successivamente conservato in serbatoi sotto pressione più moderata, tra i 250 e i 300 bar.
- Utilizzo di altri materiali: queste tecnologie si basano sull'utilizzo del fisisorbimento e del chemisorbimento. Il grande vantaggio di queste tecniche è quello di poter stoccare grandi quantità di idrogeno in modo sicuro, a basse pressioni e temperature vicine alla temperatura ambiente. Per il fisisorbimento si prediligono materiali caratterizzati da un'elevata area superficiale, quali i nanotubi di carbonio (CNTs): l'idrogeno si adsorbe sulla superficie del materiale e il valore dell'area superficiale disponibile determina la quantità di idrogeno che è possibile stoccare. Nel chemisorbimento si utilizzano prevalentemente l'ammoniaca e i LOHCs (*Liquid Organic Hydrogen Carriers*); si tratta di un'opzione particolarmente interessante, che offre la possibilità di raggiungere la densità energetica volumetrica più alta rispetto a tutte le altre tecnologie di stoccaggio. Ad esempio, nel caso dei LOHCs, lo stoccaggio prevede due step: si ha prima una fase di "carica" in cui avviene un'idrogenazione e successivamente una fase di "scarica", in cui avviene la deidrogenazione e si ha il rilascio dell'idrogeno che può essere utilizzato. Questo metodo facilita notevolmente il trasporto e permette di ottenere idrogeno a temperatura ambiente. Un esempio di LOHC è il DBT (dibenziltoluene).

2.2 Produzione di idrogeno al giorno d'oggi

La produzione globale di idrogeno ha raggiunto un valore di 95 Mt (megatonnellate, equivalenti a 10^9 kg) nel 2022, registrando un aumento del 3% rispetto all'anno precedente e confermando un trend di crescita ormai affermato da anni, interrotto solo nel 2020 a causa della crisi economica dovuta alla pandemia di Covid-19. Il settore in cui l'idrogeno è maggiormente impiegato è ad oggi quello industriale: nel 2022, 53 Mt di idrogeno sono state impiegate nella produzione di ammoniaca e metanolo e nel processo di riduzione diretta del ferro (DRI) per la produzione dell'acciaio; nello stesso anno circa 40 Mt di idrogeno sono state consumate dalle raffinerie, ma tale dato è destinato a diminuire secondo il *NZE (Net Zero Emissions) scenario*, a causa della futura riduzione dell'utilizzo del petrolio (Figura 4). Anche il settore dei trasporti contribuisce, seppur in minima parte, al consumo di idrogeno e sta avendo negli ultimi anni un incremento relativamente importante, dovuto all'utilizzo crescente dei veicoli elettrici. Per quanto riguarda il settore energetico, l'idrogeno che viene utilizzato come combustibile per la produzione di energia rappresenta una frazione trascurabile, basti pensare che meno dello 0,2% dell'energia globale viene prodotta utilizzando idrogeno [14].

Poiché, come già detto, l'idrogeno può essere prodotto in diversi modi, è doveroso fare un distinguo tra i differenti "tipi" di idrogeno, ossia i differenti processi che conducono alla sua produzione; negli ultimi anni è diventata di uso comune una classificazione "cromatica" dell'idrogeno. Anche se fino ad oggi non è mai stata considerata una suddivisione ufficiale e spesso nella letteratura si trovano diciture contraddittorie, è utile presentare questa classificazione per comprendere meglio le differenze, soprattutto in termini di costo e di impatto ambientale, tra gli svariati processi esistenti. I principali tipi di idrogeno, largamente riconosciuti, sono [15]:

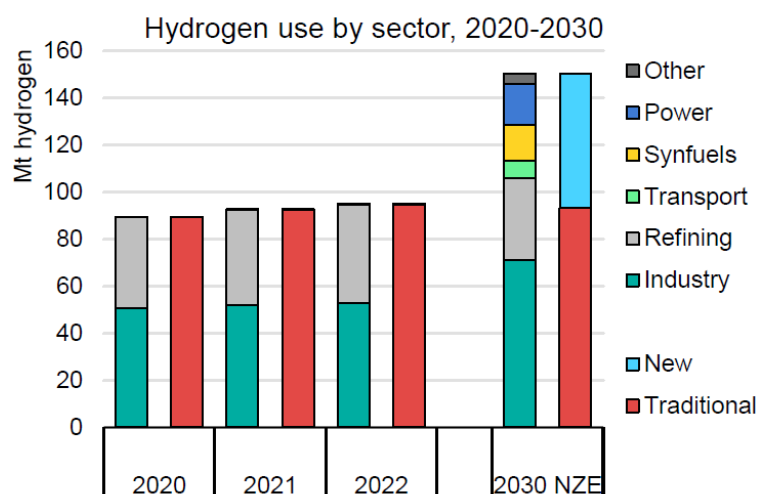


Figura 4: Utilizzo attuale dell'idrogeno e previsione al 2030 in base al NZE [14].

- Idrogeno “grigio”: è prodotto mediante steam reforming del metano (SMR) senza l'utilizzo della CCUS (Carbon Capture, Utilization and Storage), un processo che riduce sensibilmente le emissioni di CO₂ in atmosfera.
- Idrogeno “blu”: è ricavato mediante SMR, ma con l'utilizzo delle tecnologie di CCUS. Viene considerato un idrogeno a “basse emissioni”, in quanto il processo di SMR implica comunque la produzione di gas climalteranti.
- Idrogeno “verde”: è ottenuto dall'elettrolisi dell'acqua. Si utilizza un surplus di energia rinnovabile (fotovoltaico, eolico, ecc.) per scindere la molecola d'acqua in un elettrolizzatore.

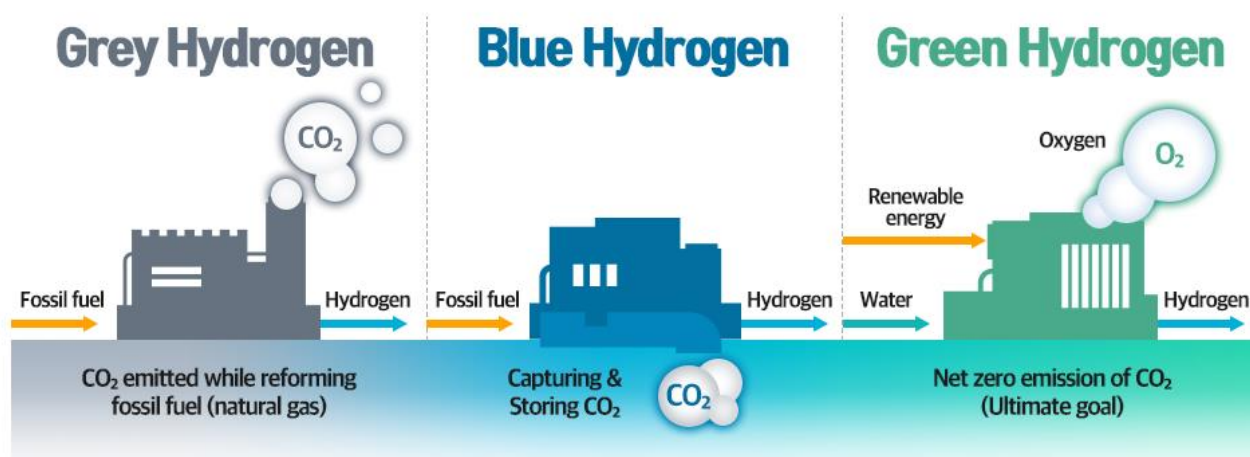


Figura 5: I “colori” dell'idrogeno largamente riconosciuti [16].

Nel 2022, più del 60% dell'idrogeno è stato prodotto dallo steam reforming del gas naturale senza CCUS e circa il 20% dalla gassificazione del carbone, ancora particolarmente diffusa in Cina. Nel settore della raffinazione, la quasi totalità dell'idrogeno utilizzato è ricavato come sottoprodotto dei processi di reforming della nafta: questa via rappresenta circa il 16% della

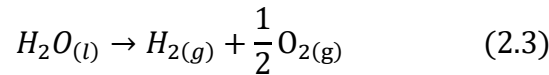
produzione globale di idrogeno. In questo contesto, l'idrogeno a basse emissioni, generato dall'elettrolisi dell'acqua e da combustibili fossili con CCUS, ha rappresentato nel 2022 lo 0,7%, corrispondente a meno di 1 Mt: un valore esiguo, ma in crescita rispetto agli anni precedenti. Infatti, il numero di progetti annunciati per la produzione di idrogeno in tal senso sta aumentando rapidamente e se venissero tutti effettivamente realizzati, nel 2030 si arriverebbe a produrne più di 20 Mt [14].

2.3 Idrogeno “verde”

Gran parte dell'idrogeno a basse emissioni è prodotto tramite il processo di elettrolisi dell'acqua. Il 2022 è stato un anno particolarmente proficuo, in cui si è raggiunta una capacità globale di elettrolizzatori di circa 700 MW, rappresentando un aumento del 20% rispetto all'anno precedente [14]. Si tratta pertanto di una tecnologia già affermata e particolarmente promettente, che permette di scindere la molecola d'acqua utilizzando energia elettrica per ottenere l'idrogeno, una forma stabile e stoccabile di energia chimica. Se l'energia elettrica impiegata deriva da fonti rinnovabili quali ad esempio il fotovoltaico e l'eolico, non si hanno praticamente emissioni di CO₂ ed è lecito parlare di idrogeno verde.

2.3.1 Scissione della molecola d'acqua

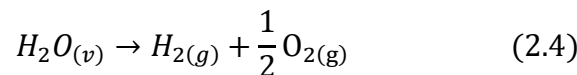
Il processo consiste nella scissione dell'acqua liquida (H₂O) nei suoi componenti, idrogeno (H₂) e ossigeno (O₂) in questo modo:



$\Delta_d H^0(H_2O_{(l)})$	+ 285.840 kJ mol ⁻¹
$\Delta_d S^0(H_2O_{(l)})$	+ 163.15 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
$\Delta_d G^0(H_2O_{(l)}) = \Delta_d H^0(H_2O_{(l)}) - T \cdot \Delta_d S^0(H_2O_{(l)})$	+ 237.22 kJ mol ⁻¹

Tabella 3: Termodinamica della scissione dell'acqua.

Anche l'acqua in forma di vapore può essere altrettanto dissociata in idrogeno e ossigeno gassosi seguendo la reazione:



$\Delta_d H^0(H_2O_{(v)})$	+ 241.80 kJ mol ⁻¹
$\Delta_d S^0(H_2O_{(v)})$	+ 44.10 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
$\Delta_d G^0(H_2O_{(v)}) = \Delta_d H^0(H_2O_{(v)}) - T \cdot \Delta_d S^0(H_2O_{(v)})$	+ 228.66 kJ mol ⁻¹

Tabella 4: Termodinamica della scissione del vapor d'acqua.

La differenza di entalpia tra le due reazioni è dovuta alla vaporizzazione dell'acqua in condizioni standard.

La scissione della molecola d'acqua rappresenta la reazione inversa della combustione dell'idrogeno precedentemente descritta ed è pertanto un processo endotermico e non spontaneo, caratterizzato da valori di ΔH e ΔG positivi in condizioni standard. Da un punto di vista termodinamico, come si evince dalla Figura 6, l'energia totale ΔH richiesta per separare una mole di acqua è circa costante lungo tutto il range di temperature operative. Anche la

differenza di entropia ΔS è approssimativamente costante e positiva, perciò il contributo $T\Delta S$ aumenta con la temperatura. Ne segue che l'energia libera di Gibbs, definita come $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, è positiva ma decresce all'aumentare della temperatura di lavoro. ΔG diventa negativa a temperature estremamente elevate, maggiori di 2500 K, e quindi la reazione inizia ad essere termodinamicamente favorita, ma esistono pochissimi materiali in grado di sopportare queste temperature e pertanto la dissociazione termica dell'acqua non è considerata per applicazioni pratiche [18].

La quantità di elettricità richiesta per dividere una mole di acqua è pari all'energia libera di Gibbs della reazione di dissociazione dell'acqua: $\Delta G_d = nFE$, dove:

- n è il numero di elettroni scambiati durante il processo (pari a 2).
- F è la costante di Faraday.
- E è la tensione associata alla reazione completa di dissociazione della molecola d'acqua nell'elettrolisi.

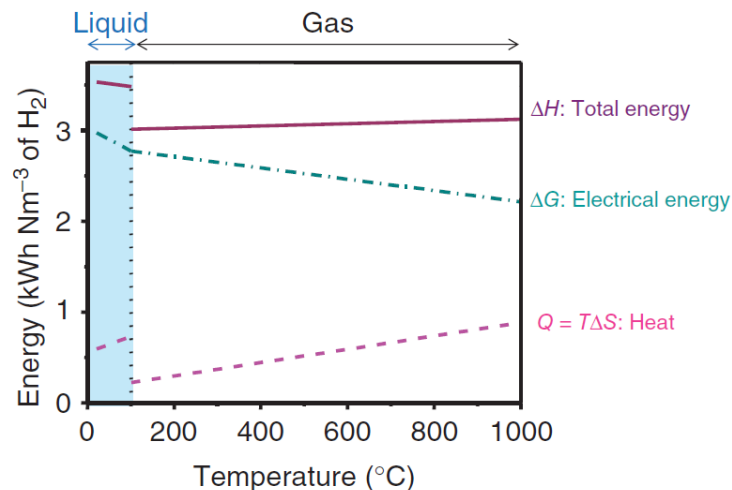


Figura 6: Termodinamica della scissione di una mole d'acqua al variare della temperatura [17].

2.3.2 Elettrolizzatori

Fornendo energia al sistema, tale reazione di *water splitting* può essere realizzata mediante un processo redox all'interno di un elettrolizzatore. Quest'ultimo prevede almeno una cella elettrolitica, composta da due elettrodi metallici (catodo e anodo) immersi o separati da un conduttore ionico, l'elettrolita, che può essere costituito da ioni dissolti in solventi liquidi polari, polimeri conduttori o ceramici conduttori. Per lo scale-up a livello industriale, un certo numero di celle (da 30 fino a 100) viene combinato in serie a formare uno *stack* al fine di raggiungere le capacità produttive richieste. È preferibile che le celle lavorino già in pressione, al fine di ottenere H_2 già pressurizzato e risparmiando sulla compressione a valle.

I principali tipi di elettrolizzatori attualmente in commercio sono:

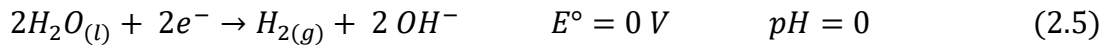
- Elettrolizzatori AEC (*Alkaline Electrolyzer Cell*)
- Elettrolizzatori PEM (*Proton Exchange Membrane*)
- Elettrolizzatori SOEC (*Solid Oxide Electrolyzer Cell*)
- Elettrolizzatori AEM (*Anion Exchange Membrane*)

Al giorno d'oggi, gli elettrolizzatori alcalini rappresentano circa il 60% della capacità installata, seguiti dai PEM che si attestano al 30%, ma questa tendenza è destinata ad invertirsi in futuro

con i PEM che conquisteranno sempre più mercato; per quanto riguarda i SOEC, essi rappresentano attualmente meno dell'1% della capacità installata, mentre gli AEM sono ad uno stato di sviluppo ancora inferiore [14].

Nei sistemi alcalini (AEC), le due semi-reazioni coinvolte sono [19]:

- reazione di evoluzione dell'idrogeno al catodo (HER), con produzione di H_2 e ioni ossidrili OH^- :



- reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) all'anodo, dove l'ossidazione degli ioni OH^- prodotti al catodo produce acqua e O_2 :



Il trasferimento degli ioni OH^- avviene attraverso il separatore poroso al lato anodico, separatamente al trasferimento degli elettroni, che avviene attraverso il circuito elettrico esterno (Figura 7).

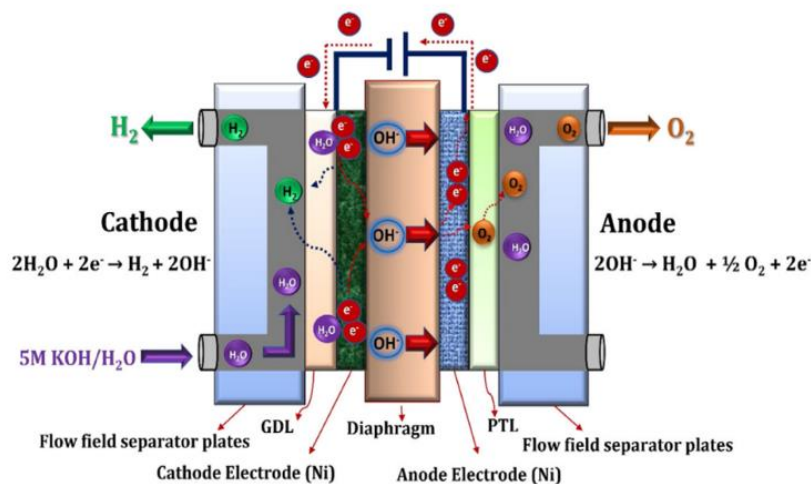
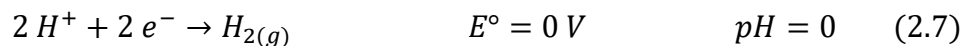


Figura 7: Schema di un elettrolizzatore alcalino (AEC) [21].

Diversamente, nei sistemi a conduzione protonica [20] (PEM, in Figura 8) le reazioni che avvengono al catodo e all'anodo sono rispettivamente:

- HER:



- OER:



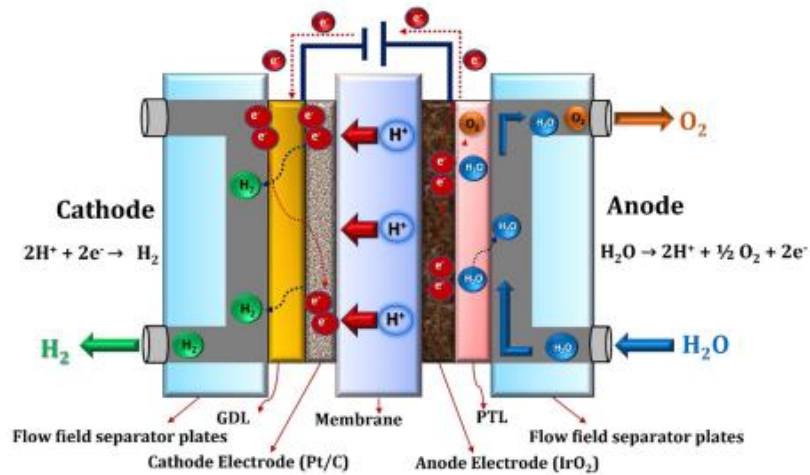


Figura 8: Schema di un elettrolizzatore a scambio protonico (PEM) [21].

2.4 Limiti dell'idrogeno verde

La principale problematica legata alla produzione dell'idrogeno verde è l'utilizzo di energia elettrica rinnovabile: si tratta di una forte limitazione che ha impedito a questa tecnologia di diffondersi più rapidamente. Inoltre, è doveroso sottolineare che il mercato degli elettrolizzatori è ancora fortemente legato ad alcuni materiali critici, quali platino e iridio, che rappresentano un'ulteriore voce di costo da tenere in considerazione. Al giorno d'oggi, il costo dell'idrogeno verde oscilla infatti tra i 3 e i 6 \$/kg a seconda della tecnologia impiegata, a fronte dei meno dei 2 \$/kg per l'idrogeno grigio [22].

Un'altra criticità di questi sistemi è l'efficienza degli elettrolizzatori. Solitamente, per caratterizzare l'elettrolisi dell'acqua, vengono utilizzate due diverse tensioni termodinamiche:

- il potenziale elettrico teorico E (minimo), da fornire per lo svolgimento della reazione:

$$E(T, p) = \frac{\Delta G_d}{nF} \quad (2.9)$$

- il potenziale termo-neutrale V_{tn} :

$$V_{tn}(T, p) = \frac{\Delta H}{nF} \quad (2.10)$$

Tuttavia, il potenziale reale effettivamente applicato tiene conto dei sovrapotenziali dovuti ai gradienti di concentrazione ad anodo e catodo, all'attivazione delle reazioni e alle perdite ohmiche negli elettrodi e nell'elettrolita:

$$V(T, p) = E(T, p) + \eta_{conc,c} + \eta_{conc,a} + \eta_{att,c} + \eta_{att,a} + \eta_{ohm} \quad (2.11)$$

Essi sono causati da irreversibilità nel sistema, che aumentano l'entropia e la richiesta di potenza elettrica rispetto al valore teorico. A seconda del valore di V , sono individuabili diverse condizioni di funzionamento [23]. Se $E < V < V_{tn}$, la cella opera in regime endotermico: l'elettricità fornita è sufficiente per iniziare il processo, ma non abbastanza per mantenerne

l'isotermicità. La cella (sistema aperto) sottrae il calore richiesto dall'ambiente circostante o tende a raffreddarsi. Nel caso in cui $V = V_{tn}$, si è in condizioni termoneutrali, e la richiesta termica della reazione è perfettamente eguagliata dal riscaldamento per effetto Joule indotto dalla potenza elettrica fornita. Infine, per $V > V_{tn}$ si opera in regime esotermico e la potenza elettrica fornita è in eccesso, producendo un surriscaldamento generalizzato dello stack. Tale condizione è indesiderata poiché la degradazione della cella è più rapida. Il calore richiesto o emesso in questi regimi è dato da:

$$\dot{Q} = (V - V_{tn}) \cdot I \quad (2.12)$$

dove I è l'intensità di corrente.

L'efficienza di una cella elettrolitica è definita come il rapporto tra la potenza teorica W_t richiesta per elettrolizzare l'acqua alimentata e la potenza reale W_r , maggiore a causa delle irreversibilità termiche nel sistema:

$$\eta_{el} = \frac{W_r}{W_t} \quad (2.13)$$

Gli elettrolizzatori attualmente in commercio hanno un'efficienza che si aggira intorno al 60-80% e utilizzano tra i 50 e i 60 kWh di energia elettrica per produrre 1kg di idrogeno: se si pensa che il potere calorifico dell'idrogeno prodotto si attesta a poco più di 30 kWh, è evidente che la disparità tra questi due dati suggerisce che questa tecnologia, sebbene molto promettente, è particolarmente energivora e ha bisogno di ulteriori studi e migliorie per essere più efficiente [22].

Anche l'acqua che viene utilizzata per generare idrogeno verde potrebbe rappresentare un problema. Secondo le stime della IRENA (*International Renewable Energy Agency*) più del 35% delle tecnologie per la produzione di idrogeno verde e blu sono situate in zone in cui la presenza di acqua non è costantemente garantita e pertanto questa filiera competerebbe con altri settori di vitale importanza. In questo panorama, la tecnologia PEM (*Proton Exchange Membrane*) ha in realtà un consumo d'acqua relativamente basso, che si attesta attorno ai 17.5 L per kg di H_2 prodotto ed è al momento la via meno impattante a livello idrico per generare idrogeno; una parte non trascurabile dell'acqua utilizzata occorre per regolare la temperatura del sistema: pertanto sarà cruciale in futuro migliorare l'efficienza degli elettrolizzatori in commercio per diminuire l'esigenza di raffreddare durante le operazioni [24].

2.5 Idrogeno fotocatalitico: una tecnologia in rapida ascesa

La generazione di idrogeno tramite fotocatalisi è una valida alternativa per sfruttare l'energia fornita dal sole e per produrre idrogeno senza ricorrere all'utilizzo di combustibili fossili, evitando inoltre l'utilizzo di preziosa energia elettrica nelle celle elettrolitiche.

La fotocatalisi consente di scindere la molecola d'acqua: in questo modo è possibile convertire direttamente l'energia solare in energia chimica. La quantità di energia fornita dal sole giornalmente (10^{22} J) copre di gran lunga il fabbisogno energetico annuale globale di energia e pertanto l'energia solare presenta il maggior potenziale per soddisfare la futura richiesta energetica e superare i problemi derivanti dall'uso tradizionale dei combustibili fossili. Con la fotocatalisi è possibile produrre combustibili rinnovabili, anche noti come "combustibili solari": infatti non solo è possibile generare idrogeno, ma con lo stesso meccanismo, tramite la riduzione della CO_2 , è possibile produrre idrocarburi di valore quali metano, metanolo, etanolo,

ecc. [25]. La produzione fotocatalitica di idrogeno è una tecnologia estremamente promettente che ha guadagnato negli ultimi anni l'attenzione di vari studi scientifici, come si intuisce dal crescente numero di lavori al riguardo (Figura 9).

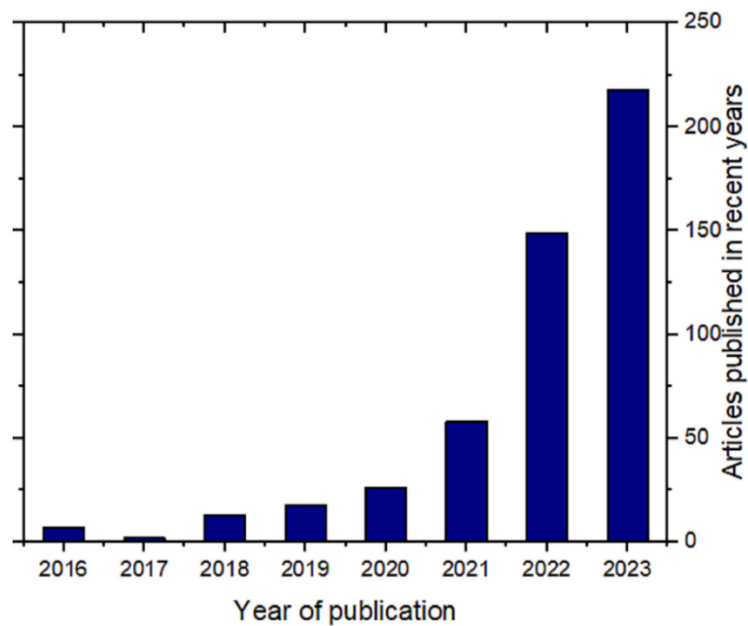


Figura 9: Numero di pubblicazioni su Scopus utilizzando come parole chiave “Photocatalysis” e “Green Hydrogen” [26].

Al momento è una tecnologia caratterizzata da un TRL (*Technology Readiness Level*) pari a 5 (Fig. 10) e può considerarsi convalidata in ambiente industrialmente rilevante. Infatti, nel 2023 la joint venture australiana Sparc Hydrogen, in collaborazione con l'università di Adelaide, ha messo appunto il primo prototipo di reattore fotocatalitico che si serve di concentratori solari senza l'utilizzo di energia elettrica con l'obiettivo di incrementare l'efficienza del processo e ridurre l'utilizzo dei fotocatalizzatori, due voci considerate estremamente problematiche per questa emergente tecnologia. Questa soluzione è anche in grado di catturare ed utilizzare il calore in eccesso per aumentare la produttività del sistema. L'obiettivo è quello di costruire entro la fine del 2024 un impianto pilota, per replicare su larga scala quanto già testato e dimostrare la modularità e la flessibilità di questo sistema, nonché la riduzione di costi rispetto ai tradizionali elettrolizzatori in commercio [27].

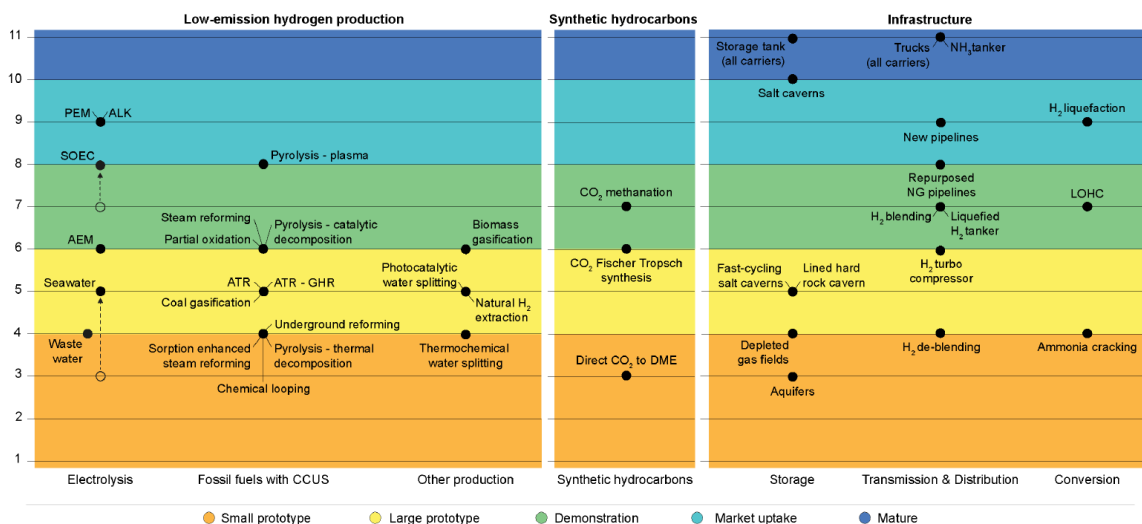


Figura 10: Tecnologie di produzione dell'idrogeno in base all'attuale TRL [14].

3 Fotocatalisi

La fotocatalisi è un processo catalitico attivato dalla luce. Questo termine è utilizzato per descrivere la variazione di velocità di una reazione chimica in presenza di un materiale, detto fotocatalizzatore, esposto ad una radiazione luminosa. A differenza della convenzionale definizione di catalisi, in cui le reazioni interessate sono spontanee dal punto di vista termodinamico, la fotocatalisi non solo è in grado di attivare reazioni termodinamicamente sfavorite, ma anche di fornire energia a reazioni spontanee. Durante questo processo la radiazione luminosa, caratterizzata da una certa lunghezza d'onda, è assorbita dal fotocatalizzatore ed entrambi sono coinvolti nelle successive reazioni [28]. Generalmente i fotocatalizzatori utilizzati sono dei semiconduttori, materiali caratterizzati da una resistività intermedia tra i metalli e gli isolanti; tra i più usati si annoverano l'ossido di titanio (TiO_2), l'ossido di tungsteno (WO_3) e l'ossido di zinco (ZnO) [29]. Le applicazioni della fotocatalisi sono estremamente variegata: ad esempio, importanti risultati sono stati raggiunti nella purificazione delle acque reflue, sia in termini di degradazione degli inquinanti che di rimozione dei microrganismi presenti; anche la purificazione dell'aria con l'utilizzo della fotocatalisi ha goduto negli ultimi anni di importanti passi in avanti, soprattutto nella riduzione dei cattivi odori all'interno di ambienti chiusi.

Convertire l'energia fornita dal sole in una forma di energia più facile da utilizzare e stoccare è da secoli una forte ambizione della comunità scientifica. Il primo studio sistematico di un processo chimico attivato dalla luce solare si deve al chimico svedese C.W. Scheel nel 1777, che ha descritto la riduzione del cloruro d'argento in argento metallico utilizzando luce violetta. Successivamente, nella prima metà dell'Ottocento, grazie ai pionieristici lavori di T. von Grothuss e J.W. Draper, viene definito il primo principio della fotochimica: solo la luce che viene assorbita è in grado di produrre un effetto fotochimico. L'idea di utilizzare un composto o un materiale in grado di catalizzare il processo è emersa solo negli anni Venti del Novecento, spinta dai lavori di Plotnikow e Landau [30]. Il vero periodo d'oro della fotocatalisi inizia negli anni Settanta del secolo scorso, in cui si inizia a pensare a questo meccanismo come ad uno strumento in grado di risolvere i problemi ambientali. In particolare, in campo energetico, sono stati di fondamentale importanza i lavori di *Inoue et al.* e di Fujishima e Honda. I primi hanno mostrato la fattibilità della riduzione fotocatalitica dell'anidride carbonica su semiconduttori irradiati da luce solare [31], mentre i secondi hanno studiato per la prima volta il *water splitting* fotoindotto per la produzione di idrogeno, dando inizio ad una rivoluzione in questo campo della ricerca.

3.1 Fondamenti teorici della fotocatalisi

Il termine fotocatalizzatore si compone di due parole: “foto”, che sta per fotone, e “catalizzatore”. Un fotone è un quanto di energia elettromagnetica: una particella priva di massa, di carica elettrica nulla e di spin unitario, considerabile il mediatore delle interazioni elettromagnetiche tra particelle cariche; col termine catalizzatore si definisce invece una sostanza in grado di esercitare un controllo sulla velocità di una reazione chimica senza consumarsi nella stessa, permettendo un aumento o un abbassamento dell'energia di attivazione.

Come già accennato, i fotocatalizzatori utilizzati sono dei semiconduttori. I materiali presenti in natura possono essere classificati in base alla capacità di condurre elettricità e ciò dipende dalla struttura elettronica a bande che caratterizza ogni materiale; in un atomo la combinazione degli orbitali dà luogo alla formazione di due bande: la banda di valenza (VB) e la banda di conduzione (CB). La prima, occupata dagli elettroni, è caratterizzata da un livello energetico minore, mentre la seconda è contraddistinta da una maggiore energia, senza essere però

occupata completamente dagli elettroni. Secondo la teoria degli orbitali molecolari, si è soliti definire la banda di conduzione come il LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) ossia l'orbitale molecolare non occupato a più bassa energia. Come mostrato in Figura 11, le due bande sono separate da un intervallo di energia proibita che non presenta bande accessibili, noto come “*band gap*” o “*energy gap*” (E_g).

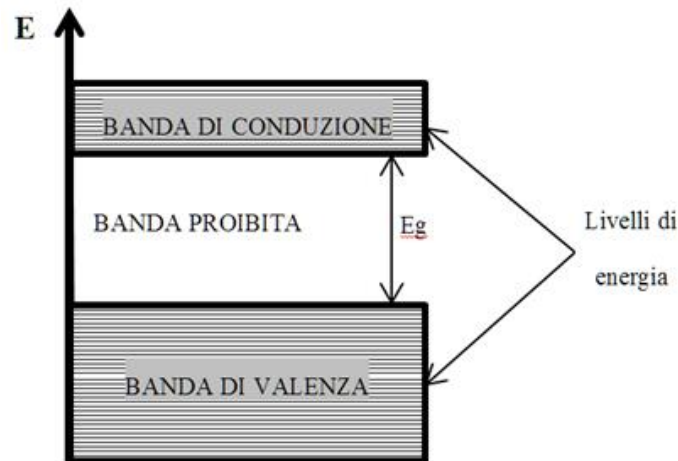


Figura 11: Rappresentazione grafica del *band gap* o “*energy gap*” [32].

In base al valore del *band gap*, è possibile suddividere i materiali in tre categorie (Figura 12):

- Conduttori: $E_g < 1,0 \text{ eV}$
- Semiconduttori: $1,5 \text{ eV} < E_g < 3,0 \text{ eV}$
- Isolanti: $E_g > 5,0 \text{ eV}$

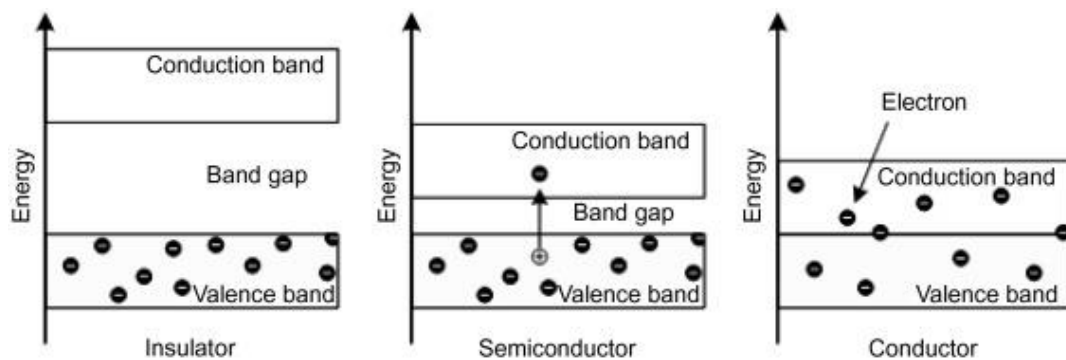
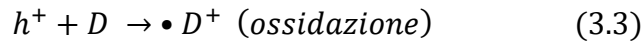
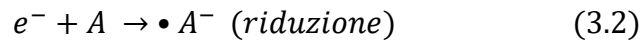
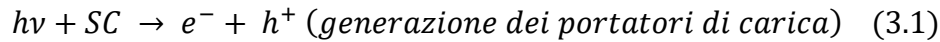


Figura 12: Classificazione dei materiali in base al valore del *band gap* [33].

I semiconduttori (SC) sono in grado di condurre elettricità anche a temperatura ambiente in presenza di luce e possono lavorare come fotocatalizzatori. Quando questi materiali sono esposti ad una fonte luminosa, ne assorbono i fotoni: se essi sono sufficientemente energetici, ovvero se la loro energia è uguale o superiore al band gap del materiale, essi possono provocare il trasferimento di un elettrone (e^-) dalla banda di valenza alla banda di conduzione, lasciando in quest'ultima una “buca” (h^+), definita lacuna: una particella di carica positiva che ha in valore assoluto la stessa carica dell'elettrone. Questo crea una coppia elettrone-lacuna, che può partecipare ad alcune reazioni che avvengono sui siti attivi del fotocatalizzatore. In particolare,

l'elettrone eccitato è in grado di ridurre un accettore di elettroni, mentre la lacuna può ossidare un donatore di elettroni. I meccanismi che si verificano sono pertanto:



Un esempio di accettore e donatore nella maggior parte delle applicazioni della fotocatalisi sono rispettivamente l'ossigeno (O₂) e l'acqua (H₂O). Una volta avvenuta questa reazione redox, si è in presenza di specie molto reattive, tipicamente dei radicali liberi, in grado di reagire con altri eventuali componenti del sistema, promuovendo successive reazioni che conducono alla formazione delle specie chimiche di interesse. In competizione con questo meccanismo precedentemente descritto può avvenire la ricombinazione della coppia elettrone-lacuna: si tratta di un processo esotermico altamente favorito che è indesiderato nelle applicazioni fotocatalitiche, in quanto limita l'efficienza del processo complessivo.

Le reazioni fotocatalitiche possono essere classificate in due macrocategorie, a seconda dello stato fisico dei reagenti:

- Fotocatalisi omogena: quando sia i reagenti che il fotocatalizzatore si trovano nella stessa fase (ad esempio liquida).
- Fotocatalisi eterogenea: quando i reagenti e il fotocatalizzatore si trovano in fasi differenti (comunemente quando ciò avviene i reagenti sono in fase liquida o gassosa e il fotocatalizzatore è un solido).

Il fotocatalizzatore può interagire con le specie chimiche interessate nel processo redox in quattro diversi modi, come mostrato in Figura 13:

- La riduzione dell'accettore avviene se il livello redox della specie interessata è inferiore alla banda di conduzione del semiconduttore.
- L'ossidazione del donatore avviene se il livello redox della specie interessata è maggiore della banda di valenza del semiconduttore.
- Si verificano sia la riduzione che l'ossidazione quando il livello redox della specie interessata è contemporaneamente inferiore alla banda di conduzione e maggiore della banda di valenza del semiconduttore.
- Non avviene né la riduzione né l'ossidazione se il livello redox della specie interessata è maggiore della banda di conduzione e inferiore alla banda di valenza del semiconduttore.

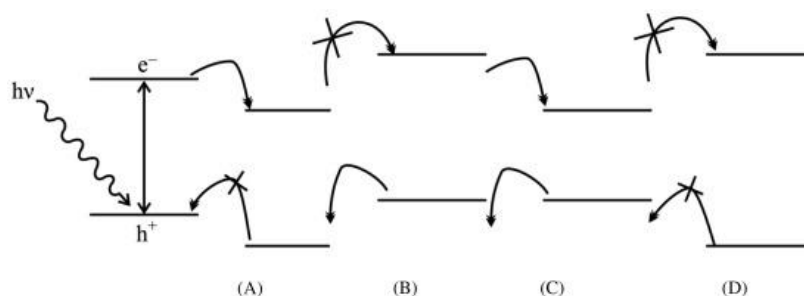
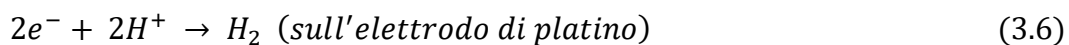
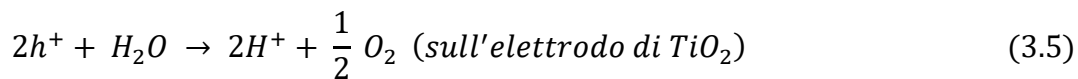
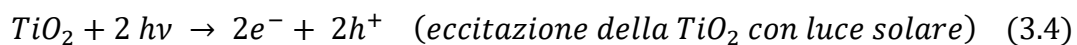


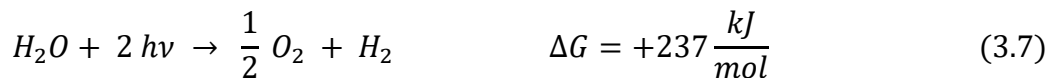
Figura 13: Interazione del fotocatalizzatore con le differenti specie chimiche, in base al livello redox [33].

3.2 Produzione di idrogeno tramite fotocatalisi

A causa della crisi petrolifera degli anni Settanta, l'attenzione verso nuove forme di energia, alternative rispetto ai combustibili fossili, è diventata sempre più forte. Nel 1972, Fujishima e Honda hanno registrato la produzione di idrogeno tramite scissione della molecola d'acqua in una cella foto-elettrochimica (PEC) costituita da un elettrodo di ossido di titanio (TiO_2 , titania) e da un contro elettrodo di platino nero, collegati da un carico elettrico (Figura 14). Quando la superficie dell'elettrodo di titania (l'anodo) viene irradiata, si registra il passaggio di corrente dall'elettrodo al platino (il catodo) all'elettrodo di TiO_2 : la direzione della corrente rivela che la reazione di ossidazione, ossia l'evoluzione dell'ossigeno, avviene sull'anodo mentre la reazione di riduzione, ovvero l'evoluzione dell'idrogeno, avviene sul catodo. Si può quindi supporre che la scissione della molecola d'acqua possa avvenire grazie alla luce visibile e senza l'applicazione di una tensione esterna, seguendo questi step [35]:



La reazione complessiva è:



Il valore positivo dell'energia libera di Gibbs che caratterizza questa reazione si traduce in una non spontaneità della reazione stessa e il tutto può essere visto come una sorta di fotosintesi artificiale, in cui l'energia solare è stoccata come energia chimica.

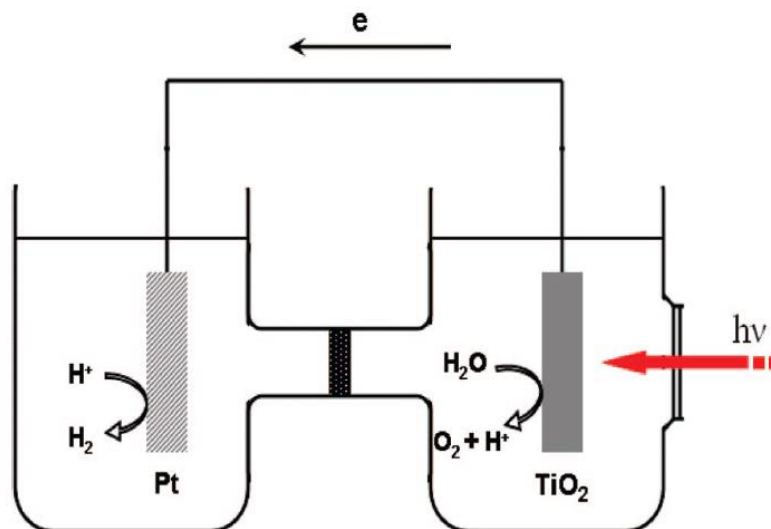


Figura 14: Rappresentazione schematica dell'esperimento di Fujishima e Honda (1972) [34].

Poiché l'acqua è trasparente, essa non è in grado di assorbire con efficacia lunghezze d'onda che rientrano nello spettro del visibile (400-700 nm). Per scindere la molecola d'acqua direttamente, senza l'utilizzo di sistemi catalitici, è necessaria una radiazione con una lunghezza d'onda inferiore ai 190 nm [35]: tali radiazioni sono completamente assorbite dallo strato di

ozono nell'atmosfera e ciò conferisce all'acqua una certa stabilità che, se da un lato ha permesso lo sviluppo della vita sulla Terra, dall'altro rende il *water splitting* un processo estremamente complesso [36].

Quando un fotocatalizzatore viene utilizzato per questa applicazione, è necessario che i potenziali della banda di valenza (VB) e della banda di conduzione (CB) soddisfino determinati requisiti [37]. In particolare, il potenziale della CB deve trovarsi ad un valore più negativo del potenziale di riduzione dell'acqua ad idrogeno ($E_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$ a pH 0), mentre il potenziale della VB deve assumere un valore più positivo del potenziale di ossidazione dell'acqua ad ossigeno ($E_{O_2/H_2O} = +1.23 \text{ V}$ a pH 0) (Figura 15). Inoltre è fondamentale che il fotocatalizzatore sia stabile nella soluzione acquosa quando è irradiato dalla sorgente luminosa [36]. Pertanto, per assistere alla decomposizione elettrochimica dell'acqua a temperatura ambiente e pressione atmosferica, è necessario applicare una tensione di almeno 1.23 V: questa differenza di potenziale è equivalente all'energia di una radiazione con una lunghezza d'onda di circa 1100 nm: l'energia fornita dalla luce visibile dovrebbe quindi essere in grado di decomporre l'acqua [36]. Tale valore può essere calcolato applicando la legge di Planck ($E = hv = hc/\lambda$): nota l'energia da applicare, è possibile ricavare la minima lunghezza d'onda in grado di far avvenire il processo [25].

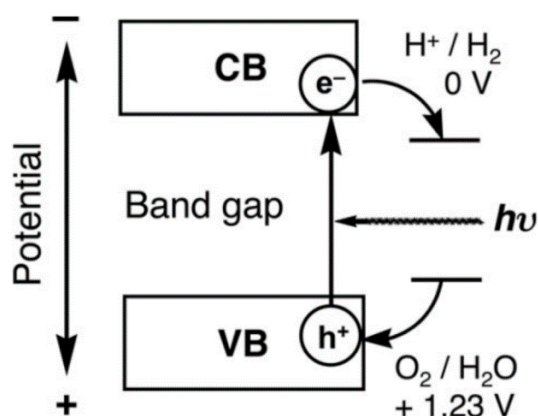


Figura 15: Valori dei potenziali della VB e CB del fotocatalizzatore rispetto ai potenziali di ossidazione e riduzione dell'acqua [25].

Complessivamente, la produzione di idrogeno avviene in tre step: il fotocatalizzatore, esposto alla luce, assorbe i fotoni con lunghezza d'onda uguale o superiore al band gap e gli elettroni vengono eccitati dalla banda di valenza (VB) alla banda di conduzione (CB). Successivamente si ha la formazione della coppia elettrone-lacuna, che può migrare sulla superficie del fotocatalizzatore, dove infine avvengono le reazioni precedentemente descritte: gli ioni H^+ sono ridotti in idrogeno molecolare H_2 dagli elettroni nella banda di conduzione, mentre l'acqua è ossidata in ossigeno molecolare O_2 dalle lacune nella banda di valenza [37].

Come si evince dalla reazione (3.7), per ogni molecola di ossigeno prodotta è richiesto il trasferimento di 4 elettroni ed è necessario fornire un'energia di 237 kJ/mol o di 1.23 eV (per elettrone). In realtà [38], per garantire che le reazioni procedano in modo sufficientemente veloce, è necessario che il semiconduttore possieda un *band gap* maggiore di 1.6-1.8 eV per poter essere utilizzato nel *water splitting* e, allo stesso tempo, per assorbire una vasta parte della radiazione visibile, il suo valore non dovrebbe eccedere i 2.2 eV, come evidenziato in Figura 16.

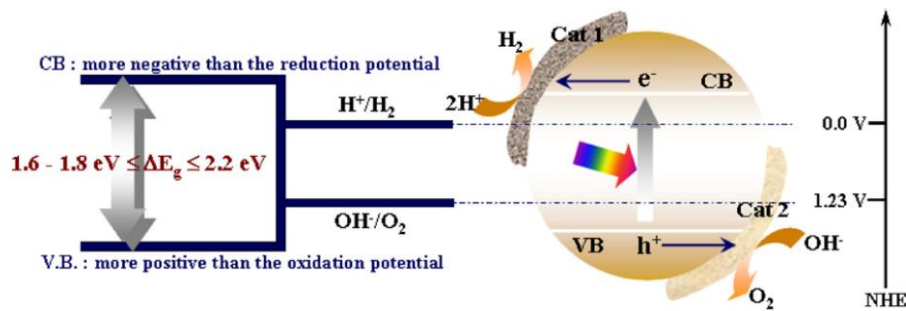


Figura 16: Caratteristiche del *band gap* ideale di un fotocatalizzatore per *water splitting* [38].

Questo fenomeno determina una sensibile riduzione nell'efficienza quantica (Q.E.) del processo. Questo parametro viene notoriamente utilizzato per confrontare le prestazioni di differenti fotocatalizzatori, e per questa particolare applicazione è definito come:

$$Q. E. (\%) = 100 * \frac{n * r \text{ (mol m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}}{e^a \text{ (Einstein m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}} \quad (3.8)$$

Dove:

- n può assumere valore 1 o 2, a seconda del meccanismo fotocatalitico.
- r è la velocità di reazione.
- e^a è la velocità volumetrica locale di assorbimento dei fotoni.

In pratica, l'efficienza quantica valuta il rapporto tra il numero di molecole di H_2 prodotte e il numero di fotoni che interagiscono con il fotocatalizzatore [39]. Nella maggior parte dei lavori il valore di n considerato è 2, perché sono richiesti due elettroni per produrre una molecola di idrogeno, come si evidenzia dall'equazione (3.6). Un altro fenomeno che influenza negativamente la quantità di idrogeno prodotto da questo processo è la reazione di H_2 e O_2 fotogenerati per riformare H_2O sulla superficie del catalizzatore. Questa reazione è nota come SBR (*Surface Back Reaction*) ed è fortemente influenzata dalla posizione dei siti attivi necessari per l'evoluzione dell'idrogeno e dell'ossigeno (Figura 17); la separazione di questi siti dipende dalle caratteristiche strutturali e superficiali del fotocatalizzatore [40]. Un'altra ragione che spiega la bassa efficienza della produzione fotocatalitica di idrogeno è la cattura degli elettroni e delle lacune fotogenerati da parte di altre sostanze, generalmente ioni presenti nell'acqua testata [34].

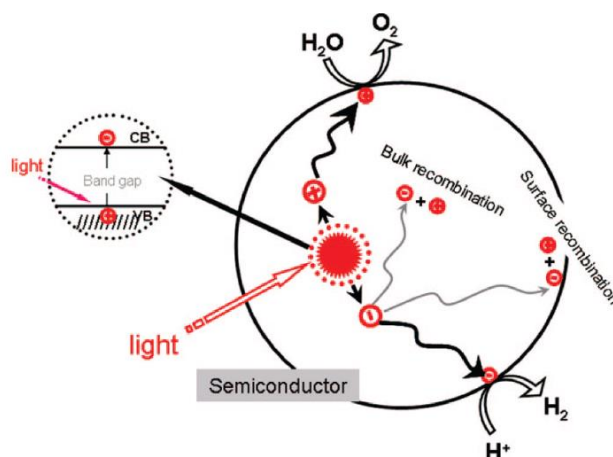


Figura 17: Rappresentazione del fenomeno di SBR tra H_2 e O_2 [34].

In sintesi, la produzione fotocatalitica di idrogeno è fortemente influenzata dai complessi meccanismi di reazione che avvengono e pertanto lo scopo della ricerca in questo campo è incentrata sullo studio dei fattori che ne favoriscono e aumentano la formazione. Tra questi, un ruolo primario è rivestito dai semiconduttori: il *band gap* e la struttura elettronica sono oggetto da anni di analisi approfondite e vengono modificati per massimizzare l'attività fotocatalitica dei materiali e la conseguente produzione di idrogeno. Questo aspetto è trattato in maniera esaustiva nel prossimo capitolo, che descrive le caratteristiche dei semiconduttori che più influenzano la produzione di idrogeno e fa una rassegna delle possibili tecnologie esistenti per trasformare i materiali utilizzati in applicazioni fotocatalitiche. Inoltre, un interesse sempre maggiore è rivolto nel miglioramento dei sistemi che funzionano efficacemente con la luce visibile, che rappresenta circa la metà dell'energia solare disponibile sulla superficie terrestre [38] [35].

3.3 Design del reattore fotocatalitico

Per rendere il *water splitting* fotocatalitico una tecnologia applicabile su larga scala è estremamente importante il design del reattore utilizzato. Generalmente, si è soliti distinguere due tipi di configurazioni reattoristiche:

- Sistemi dispersi: reattori con particelle di fotocatalizzatore in sospensione (reattore *slurry*);
- Sistemi immobilizzati: reattori con fotocatalizzatore posto su un supporto inerte (reattore a letto fisso).

I primi sono largamente utilizzati nella fotocatalisi. Questi reattori, essenzialmente modellabili come reattori *batch*, si ottengono disperdendo le particelle di fotocatalizzatore in ambiente acquoso; le particelle, in base ai processi di produzione con cui vengono sintetizzati, tendono ad aggregarsi e successivamente ad agglomerarsi nella soluzione acquosa, ottenendo larghi cluster di dimensione dell'ordine di 1 μm . In questi sistemi, un parametro fondamentale è la velocità di rotazione della girante, che deve essere sufficientemente elevata in modo da garantire l'assenza di zone stagnanti all'interno del sistema; pertanto, per lavorare in condizioni ideali, la velocità di miscelazione deve essere aumentata finché l'efficienza della conversione non varia. Un'alternativa applicabile ai sistemi *slurry* è l'utilizzo di un gas inerte che ha funzione di strippaggio: in questo modo si riesce ad ottenere una buona miscelazione senza ricorrere ad una girante e la separazione dei prodotti gassosi è notevolmente facilitata. A valle di questa tipologia di reattori è richiesta un'unità di separazione per le particelle catalitiche esauste: per questo motivo, la relativa complessità nel rendere questi sistemi continui fa talvolta protendere per l'utilizzo di reattori a letto fisso. I sistemi immobilizzati sono modellabili come dei reattori *PFR*, in cui solitamente si opera con portate elevate, in grado di generare una forte turbolenza che favorisce il trasferimento di materia. In questo caso, il sistema si compone di pannelli inclinati generalmente costituiti da materiali quali il PMMA (polimetilmetacrilato) che presentano alcune specifiche caratteristiche quali un'elevata trasmissione ottica, un'ottima resistenza meccanica e un'alta resistenza alla degradazione chimica [41].

Nei reattori fotocatalitici, un parametro estremamente importante è l'illuminazione. Essa può essere diretta o diffusa: nel primo caso, i fotocatalizzatori vengono attivati direttamente dai fotoni con cui vengono a contatto, senza l'utilizzo di altri strumenti; nel secondo caso sono presenti dei percorsi diffusi, generati da vari deflettori parabolici di luce che garantiscono l'illuminazione del massimo volume possibile, a fronte però di costi operativi più elevati [42].

3.4 Aumentare l'efficienza del processo: gli agenti sacrificali

Attualmente, l'impiego della fotocatalisi come tecnica su larga scala per la scissione della molecola d'acqua è fortemente limitato, in quanto il processo è caratterizzato da un'efficienza estremamente bassa o in taluni casi anche nulla, a seconda delle caratteristiche del semiconduttore utilizzato. Questo è dovuto al fatto che le simultanee reazioni di ossidazione e riduzione dell'acqua sono processi multi-step piuttosto complessi, che richiedono quattro elettroni [43]. Quello che accade è che le lacune fotogenerate (h^+) si ricombinano molto facilmente con gli elettroni (e^-) e questo limita fortemente l'efficienza complessiva della reazione. Una delle strategie maggiormente utilizzate è l'utilizzo di agenti sacrificali (SA), in grado di agire come accettori o donatori di elettroni (Figura 18). Nel caso in esame, gli agenti sacrificali utilizzati lavorano come donatori: essi riescono a catturare le lacune e a concentrare gli elettroni sulle semi-reazioni di riduzione [44]:



Infatti, quando il sistema fotocatalitico viene progettato utilizzando un agente sacrificale che funge da donatore di elettroni, le lacune fotogenerate (h^+) ossidano irreversibilmente gli elettroni forniti da questi composti chimici invece della molecola d'acqua. Quindi, successivamente, se il livello energetico dell'estremo inferiore della banda di conduzione del fotocatalizzatore utilizzato è ad un potenziale più negativo rispetto al potenziale di riduzione dell'acqua, quest'ultima può avvenire più facilmente, servendosi degli elettroni fotogenerati [45]. Di fatto l'agente sacrificale è un agente riducente: promuove la riduzione dell'acqua da parte dei fotoelettroni, agendo come una vera e propria "trappola" per le lacune (infatti sono anche noti come "hole scavengers", letteralmente "spazzini" di lacune): in questo modo la produzione di idrogeno aumenta sensibilmente. Pertanto, il ruolo degli agenti sacrificali nella produzione fotocatalitica di idrogeno è di "consumare" le lacune fotogenerate dal semiconduttore durante l'esposizione alla fonte luminosa e di fornire elettroni disponibili a sostenere la formazione di H_2 attraverso l'ossidazione, che inibisce efficacemente la ricombinazione dei portatori di carica [34]. Un altro vantaggio importante è che l'ossigeno non viene prodotto: in questo modo la reazione inversa (SBR) che porta alla formazione dell'acqua non avviene, incrementando la resa finale in idrogeno; tuttavia può accadere che, a seconda della tipologia di agente sacrificale utilizzato, i prodotti formati dall'ossidazione di queste specie chimiche reagiscano con l'idrogeno formatosi, partecipando a reazioni secondarie competitive [44].

Solitamente, si è soliti suddividere i donatori di elettroni utilizzati per la produzione fotocatalitica di idrogeno in due categorie: inorganici e organici.

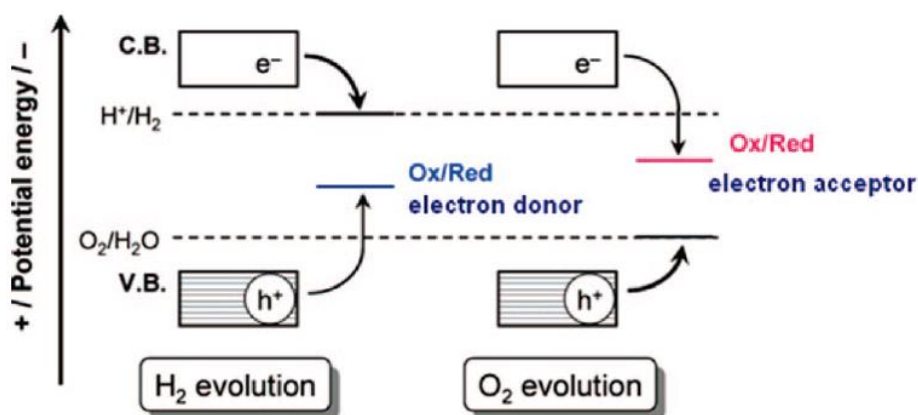


Figura 18: I due possibili comportamenti di un agente sacrificale [34].

3.4.1 Agenti sacrificali inorganici

La maggior parte degli agenti sacrificali inorganici si basano sugli ioni solfuro S^{2-} e gli ioni solfito SO_3^{2-} . Essi sono degli accettori di lacune estremamente efficienti e consentono l'effettiva separazione dei portatori di carica. Per questo motivo, uno dei fotocatalizzatori più utilizzati per la produzione di idrogeno dall'acqua, in presenza di questi ioni, è il solfuro di cadmio (CdS): il vantaggio principale è che a causa della presenza degli ioni solfuro S^{2-} , gli ioni Cd^{2+} dissolti in soluzione possono reagire andando a riformare CdS. Inoltre, è stato dimostrato che l'utilizzo dei soli ioni solfuro S^{2-} diminuisce la produzione di idrogeno perché porta alla formazione di ioni disolfuro S_2^{2-} , che hanno un potenziale di riduzione più negativo dei protoni in soluzione e competono con la loro riduzione. Pertanto, l'utilizzo di una miscela S^{2-}/SO_3^{2-} riduce la formazione di ioni disolfuro e aumenta sensibilmente la resa del processo [34].

Un altro sistema particolarmente significativo dal punto di vista ambientale è l'utilizzo di idrogeno solforato H_2S . Questo approccio può avere delle applicazioni pratiche, utilizzando il gas di scarto delle industrie chimiche, soprattutto nell'ambito dei processi di desolforazione del gas naturale. Quando l'idrogeno solforato è dissolto in una soluzione acquosa alcalina, si ha la formazione di ioni solfuro e il processo di produzione di idrogeno è fortemente migliorato [44].

3.4.2 Agenti sacrificali organici

Sono estremamente vari i composti organici che sono stati e sono utilizzati come donatori di elettroni. Alcoli (metanolo, etanolo, isopropanolo, ecc.), acidi organici (acido formico, acido acetico, ecc.), aldeidi (formaldeide, acetaldeide, ecc.) e idrocarburi funzionano efficacemente come *hole scavengers*. Queste molecole sono ricche sia in carbonio che in idrogeno, pertanto la loro decomposizione rilascia, oltre all'idrogeno, prodotti indesiderati come l'anidride carbonica. L'obiettivo della ricerca in questo campo deve essere quello di progettare un sistema catalitico fortemente attivo, ma che non richieda una dose elevata di agenti sacrificali in modo da ridurre sia i costi che le emissioni di carbonio [34]. Nei sistemi fotocatalitici, tuttavia, l'utilizzo degli agenti sacrificali è a volte inevitabile, anche se nella maggior parte dei casi se ne impiega solo un piccolo quantitativo, in modo da ridurre sia i costi che le emissioni di carbonio.

In questo caso è quindi più opportuno parlare di *photoreforming* di molecole organiche. Nella fotocatalisi, con questo termine si definisce la reazione fotocatalitica in fase liquida di reforming di composti organici che porta alla formazione di H_2 e CO_2 ; se la reazione procede invece in fase gassosa è nota come *steam reforming*. Quest'ultima si differenzia fortemente dalla prima reazione: infatti il *photoreforming* procede a temperatura ambiente e pressione atmosferica, ed è notevolmente più contenuta dal punto di vista dei costi di processo. Per quanto concerne la termodinamica, il *photoreforming* è estremamente più favorito rispetto alla semplice scissione della molecola d'acqua a causa della significativa riduzione dell'energia libera di Gibbs, che può talvolta avere dei valori negativi. Le molecole coinvolte in questi processi possono essere spesso degli inquinanti: infatti i reflui con un quantitativo non trascurabile di alcol generato dal settore industriale rappresentano un serio problema ambientale. Un esempio è l'eccessiva produzione di scarti contenenti glicerolo e glicole etilenico. Nella produzione del biodiesel, è stato stimato che viene prodotto 1 kg di glicerolo ogni 10 kg di biodiesel: si tratta di un quantitativo estremamente elevato ed occorre trovare con urgenza una seconda vita per questa molecola. La raffinazione del glicerolo per ottenere un grado di purezza che ne permetterebbe l'utilizzo in settori quali l'industria alimentare o farmaceutica è estremamente costosa, pertanto è possibile pensare a questo composto come agente sacrificale nella produzione fotocatalitica di idrogeno [46].

Altri composti che possono essere utilizzati con questo scopo sono i carboidrati: amido, cellulosa, glucosio e saccarosio [47]. L'origine di molte delle molecole utilizzate è varia (Figura 19): possono provenire da biomasse lignocellulosiche e da loro derivati, così come da scarti di polimeri plastici (PLA, PET, PU, ecc.). Rispetto ad agenti sacrificali più costosi,

utilizzare composti che provengono da queste due filiere comporta maggiori vantaggi su larga scala e rappresenta un approccio decisamente più sostenibile. La tendenza degli ultimi anni è quella di utilizzare questi agenti sacrificali nella produzione di idrogeno, così da convertirli in molecole ad alto valore aggiunto: in questo modo, con un solo processo chimico, si riuscirebbero ad ottenere più scopi. La sfida più grande, in questo ambito, è certamente quella di migliorare l'efficienza fotocatalitica per limitare l'ossidazione e la conseguente formazione di CO₂.

Nel caso dei composti organici, gli effetti multipli degli agenti sacrificali rendono la provenienza dell'idrogeno finale prodotto ambigua. Infatti, nell'ambito della fotochimica, gli alcoli vengono comunemente utilizzati per produrre intermedi con alta riducibilità, spesso dei radicali liberi, che possono partecipare alle semi-reazioni di riduzione: ciò significa che il ruolo di questi composti può non limitarsi alla cattura delle lacune fotoindotte nelle semi-reazioni di ossidazione. Pertanto la vera fonte di idrogeno, in questo caso, è controversa e non semplice da definire, inoltre è difficile chiarire precisamente i meccanismi di reazione per la reazione complessiva di *water splitting* utilizzando questa tipologia di agenti sacrificali [48].

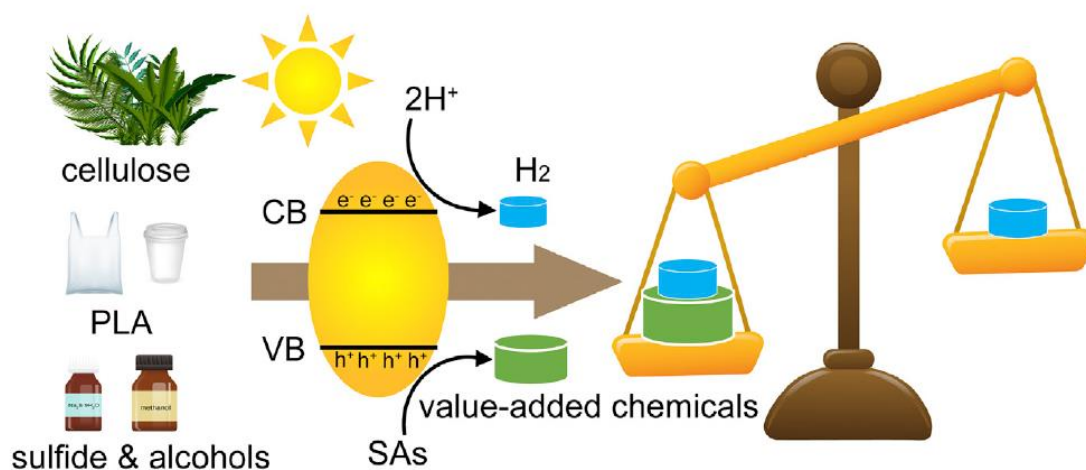


Figura 19: Schema dell'evoluzione fotocatalitica di H₂ mediante la conversione di cellulosa, PLA, solfuri e alcol in prodotti chimici di valore aggiunto [45].

3.5 Photoreforming del metanolo

Tra gli agenti sacrificali organici, la classe di molecole che mostra prestazioni migliori è indubbiamente quella degli alcoli. Essi, nell'ambito della produzione fotocatalitica di idrogeno, vengono ossidati selettivamente nei corrispondenti aldeidi o chetoni. Il metanolo è il più semplice degli alcoli e si presenta a temperatura ambiente come un liquido mobile, incolore e dal caratteristico odore alcolico. Nonostante la sua tossicità, è una molecola fondamentale in svariate applicazioni industriali: viene spesso utilizzato come reagente in numerosi processi chimici e presenta ottime caratteristiche come solvente. Nell'ambito della produzione fotocatalitica di idrogeno, il metanolo è considerato una molecola modello, in grado di catturare le lacune più velocemente sia dell'etanolo che del 2-propanolo; inoltre ha un elevato rapporto idrogeno/carbonio e, come l'etanolo, può essere ricavato dalle biomasse [45]. Un'altra caratteristica fondamentale di questo composto è l'assenza dei legami carbonio-carbonio nella struttura molecolare: questo previene, nel processo di reforming, la formazione di particolato [47] (Figura 20).

Il *photoreforming* del metanolo è stato proposto per la prima volta da Kawai e Sakata nel 1980 e da allora è stato studiato in modo molto approfondito. Solitamente, questo processo viene analizzato partendo con soluzioni acquose con concentrazioni di metanolo che oscillano tra il 5 e il 20% in volume [50]. Il primo stadio consiste nell'adsorbimento del metanolo sulla superficie del fotocatalizzatore. Le molecole di metanolo vengono deprotonate e si ha la formazione di gruppi metossile (CH_3O^-), che successivamente subiscono stadi di ossidazione formando radicali metossilici ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$) e poi formaldeide (HCHO) [51]. L'assorbimento di un fotone da parte del semiconduttore determina la generazione di due elettroni nella banda di conduzione e la conseguente formazione delle lacune che agiscono come agenti ossidanti. Successivamente la formaldeide può seguire due differenti destini [49].

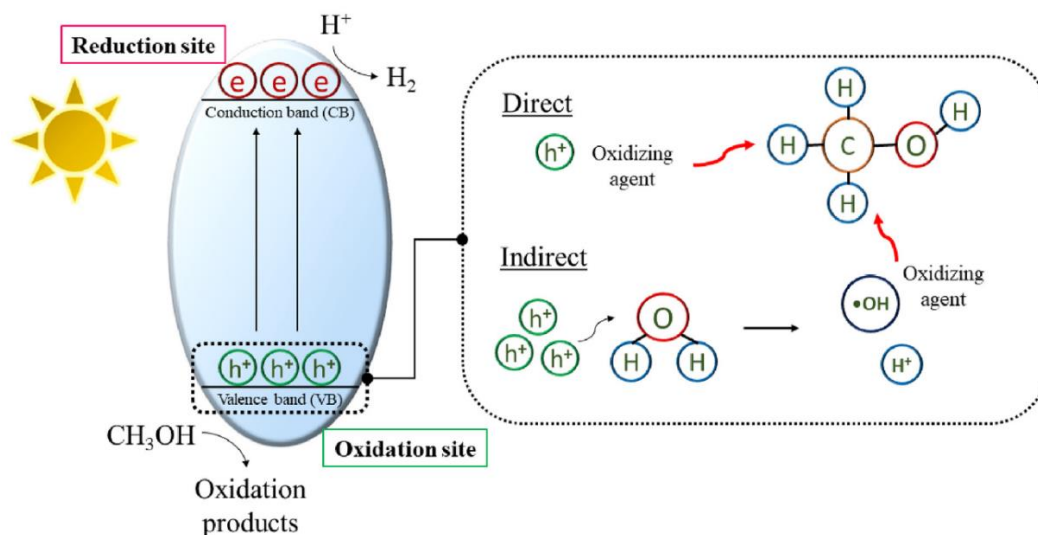
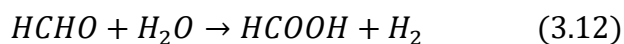
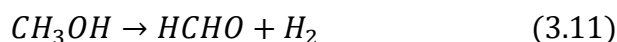


Figura 20: Meccanismi di ossidazione diretta e indiretta del metanolo mediante le lacune fotogenerate (h) e i radicali ossidrilici (OH) rispettivamente [49].

Nel primo caso, viene idratata e si ha la formazione di metandiolo ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$), che viene poi deidrogenato ad acido formico (HCOOH); l'ultimo step prevede l'ossidazione in idrogeno e anidride carbonica, anche se secondo i recenti studi di *Haselmann et al.* [52], un altro prodotto dell'ossidazione è il monossido di carbonio (CO). Quindi, in linea generale, le reazioni consecutive che avvengono nel *photoreforming* del metanolo sono [49]:



Nel secondo caso, la formaldeide può essere ossidata in specie formiche e, dopo ulteriori step di ossidazione, si ha la formazione di protoni e anidride carbonica; i protoni vengono successivamente ridotti dagli elettroni fotogenerati e si ha la formazione dell'idrogeno gassoso. Tutti i possibili step che avvengono [25] sono descritti in Figura 21.

Da un punto di vista della cinetica, le velocità di produzione di idrogeno e anidride carbonica obbediscono al modello di *Langmuir-Hinshelwood* (L-H), che si applica generalmente alle reazioni che dipendono dalla concentrazione del substrato, che in questo caso è il metanolo. A basse concentrazioni di metanolo, la velocità di produzione dell'idrogeno è direttamente proporzionale al substrato e pertanto obbedisce ad una cinetica del primo ordine; quando la concentrazione di metanolo aumenta, la velocità di produzione diventa indipendente dal substrato ed obbedisce ad una cinetica di ordine zero [53]. L'evoluzione della velocità di

formazione di idrogeno e anidride carbonica dal *photoreforming* nel tempo segue tre step [49]. Nel primo stadio, c'è un trend positivo nella velocità di formazione di queste due specie, che raggiunge un valore massimo nel secondo stadio, dove c'è una lieve decelerazione o un asintoto: questo comportamento dipende dalle caratteristiche del fotocatalizzatore; infine, nell'ultima fase, c'è una forte decrescita della velocità, dovuta all'esaurimento del substrato: se il *photoreforming* è condotto con elevate concentrazioni di metanolo è attesa un'assenza della fase di decrescita della velocità di formazione di idrogeno, che rimane costante. Anche le condizioni catalitiche del sistema possono influire sulla resa finale. *Bahruji et al.* [54] hanno condotto la stessa reazione sia in fase liquida che in fase gassosa, utilizzando un fotocatalizzatore di titanio su platino; la produzione di idrogeno è risultata 10 volte superiore in fase gassosa, in quanto la concentrazione del metanolo è relativamente più elevata e si ha una ridotta competizione con l'acqua per l'adsorbimento sul catalizzatore.

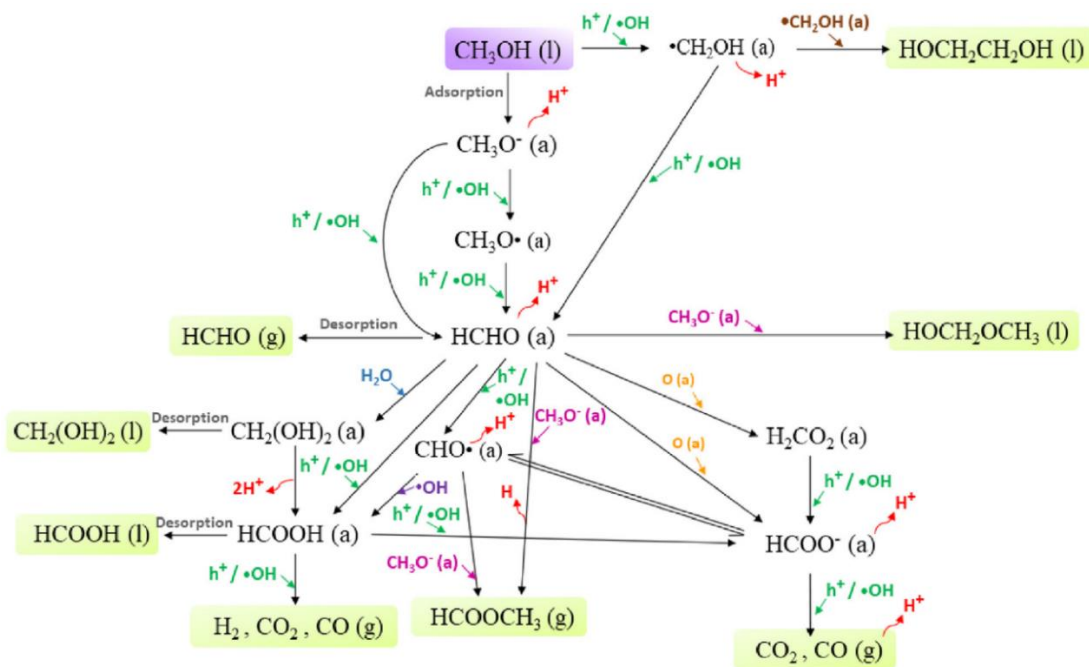


Figura 21: Possibili schemi di reazione e intermedi per il photoreforming del metanolo. (l) indica lo stato liquido, (a) lo stato adsorbito, (g) lo stato gassoso [49].

4 Ossido di cerio (IV)

Nel seguente capitolo è posta l'attenzione sui materiali utilizzati come fotocatalizzatori nella produzione di idrogeno. Come già accennato, i più affermati sono gli ossidi metallici, che presentano interessanti proprietà chimiche, elettroniche e strutturali. L'obiettivo di questa sezione è quello di valutare nel dettaglio le caratteristiche, i metodi di sintesi e le tecniche di drogaggio di uno tra i più promettenti e innovativi semiconduttori, l'ossido di cerio (IV).

Dopo il pionieristico lavoro di Fujishima e Honda nel 1972, che ha segnato l'inizio dello studio del *water splitting* tramite fotocatalisi, l'attenzione del mondo scientifico si è concentrata sull'utilizzo dell'ossido di titanio (TiO_2) in applicazioni quali il trattamento di acque reflue e la conversione di energia solare. La titania rappresenta pertanto il fotocatalizzatore di riferimento, grazie alla sua fotostabilità, all'alta attività, al basso costo e alla bassa tossicità. Questo materiale è presente in natura principalmente in tre forme cristalline differenti: il rutilo, l'anatasio e la brookite. Tuttavia, il principale svantaggio della titania consiste nell'elevato *band gap* (circa 3.2 eV per anatasio e brookite e 3.0 eV per rutilo) [55]: a questi valori è richiesta l'irradiazione con la luce UV per poter essere adeguatamente attiva, pertanto l'efficienza fotocatalitica nello spettro visibile della luce solare è fortemente limitata [56]. Un altro problema non trascurabile nell'utilizzo dell'ossido di titanio è l'elevata ricombinazione elettrone-lacuna, che in assenza di accettori o donatori di elettroni rappresenta la maggiore perdita di energia in questi sistemi catalitici.

La sfida attuale è quella di limitare l'utilizzo di luce ultravioletta, che rappresenta un'importante voce di costo in questi sistemi, e progettare dei fotocatalizzatori in grado di essere attivi se irradiati con luce visibile: in questo modo la produzione di idrogeno dall'acqua tramite fotocatalisi sarebbe un processo realmente sostenibile ed esportabile su larga scala. Attualmente, la ricerca scientifica è focalizzata sullo studio di fotocatalizzatori di nuova generazione, attivi già nello spettro del visibile, in grado di soddisfare i seguenti requisiti: basso costo, inerzia chimica e biologica, resistenza alla fotocorrosione ed elevata attività alla luce solare [57]. Al giorno d'oggi, alcuni materiali capaci di rispettare quasi tutte queste prerogative sono SrTiO_3 [58], BaTaO_2N [59], $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ [60] e BiVO_4 [61]: una nuova gamma di fotocatalizzatori caratterizzati da elevate prestazioni, ma dalla limitata disponibilità, dal costo elevato e dalla procedura di preparazione che può, in taluni casi, risultare complessa, che ne limitano di fatto il diffuso utilizzo [62]. In questo lavoro si è scelto pertanto di valutare un catalizzatore alternativo alla già sufficientemente studiata titania, in grado di offrire adeguate prestazioni e di rispettare interamente i requisiti precedentemente descritti; per questi motivi, si è optato per l'utilizzo di fotocatalizzatori a base di ossido di cerio (ceria), sintetizzati con differenti procedure, sia in forma pura che sottoposti a drogaggio con un altro metallo, il ferro.

4.1 Struttura, proprietà e applicazioni

Il cerio (Ce), elemento chimico di numero atomico 58, appartiene alla serie dei lantanidi, di cui è il più diffuso e reattivo. Anche se è annoverato tra gli elementi delle terre rare, è tra questi il più abbondante, costituendo lo 0,0046% in peso della crosta terrestre: per avere un'idea, il cerio è più abbondante dello stagno o del piombo e si trova in natura in quantità paragonabili allo zinco. Esso è il primo elemento della tavola periodica che possiede un elettrone allo stato fondamentale in un orbitale 4f e la sua configurazione elettronica è $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$. Il cerio è contraddistinto da una struttura elettronica variabile: gli orbitali 4f e 6s hanno energie molto simili, consentendo pertanto la variabile occupazione di questi due livelli. Questo elemento esiste in natura in due stati di ossidazione: Ce^{3+} e Ce^{4+} , con due tipi di ossidi noti come sesquiossido di cerio (Ce_2O_3) e diossido di cerio (CeO_2); lo stato di ossidazione Ce^{4+} è

solitamente considerato più stabile rispetto al Ce^{3+} , a causa della struttura elettronica $[Xe]4f^0$ più stabile della $[Xe]4f^1$, che caratterizza invece il Ce^{3+} [63].

L'ossido di cerio è un materiale estremamente versatile che viene impiegato in numerose applicazioni, ricoprendo un ruolo importante in svariati campi tecnologici. Esso viene utilizzato principalmente come catalizzatore o cocatalizzatore, fungendo da supporto attivo per altri catalizzatori. Dagli anni Settanta del secolo scorso è impiegato nei motori a benzina per ridurre le emissioni di idrocarburi, CO e NO_x e nei motori a gasolio per diminuire le emissioni di particolato. Il successo di questo materiale è dovuto alla sua capacità di cambiare lo stato di ossidazione in un vario range di temperatura, mantenendo la sua integrità strutturale [64]: infatti, in determinate condizioni, la ceria è in grado di stoccare e rilasciare ossigeno, assumendo le forme Ce^{3+}/Ce^{4+} . Questa caratteristica consente al materiale di ossidarsi e ridursi, in modo facile, veloce e reversibile e di oscillare tra lo stato ossidato (CeO_2) e lo stato ridotto (CeO_{2-x}), formando così una serie di composti non stechiometrici.

Dal punto di vista del sistema cristallino, il diossido di cerio (CeO_2) presenta una struttura cubica a facce centrate (fcc) di tipo fluorite, con un gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$. La cella unitaria misura 0.541 nm (5.41 Å). Essa contiene 4 atomi di cerio e 8 atomi di ossigeno (Ce_4O_8), riarrangiati in modo da avere ogni ione cerio coordinato da 8 ioni ossigeno ed ogni ione ossigeno coordinato da 4 ioni cerio (Figura 22). Nonostante la struttura fcc, gli atomi di cerio non sono caratterizzati da un impacchettamento compatto di sfere, caratterizzato da una più alta densità media, che invece caratterizza questa tipologia di reticolo. Il sesquiossido di cerio (Ce_2O_3), la forma dell'ossido più ridotta, è invece esagonale, con un gruppo spaziale $P3m1$. In questa struttura, gli atomi di cerio sono coordinati da 7 anioni ossigeno, con 4 di questi più vicini degli altri 3. Le composizioni intermedie di CeO_{2-x} con $0.5 < x \leq 0$ presentano comunque la struttura della fluorite, con gli atomi di cerio che mantengono posizioni prossime al tipo fcc [65].

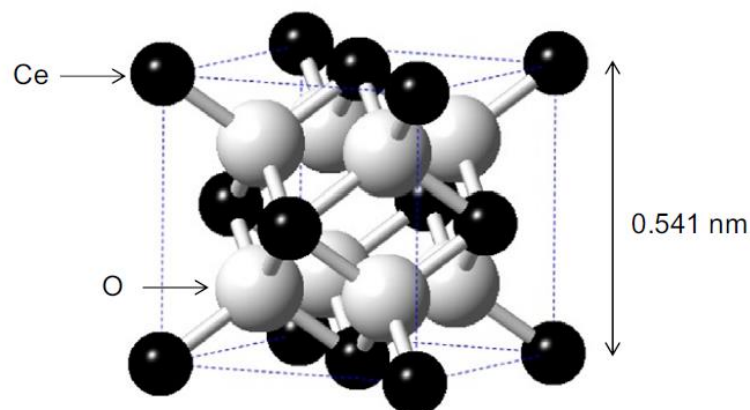
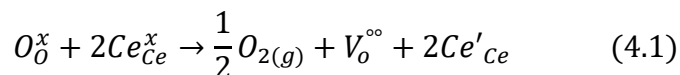


Figura 22: Reticolo cristallino dell'ossido di cerio [65].

4.1.1 Vacanze di ossigeno e band gap: i fattori chiave nella fotoattività della CeO_2

Come precedentemente accennato, la principale caratteristica della ceria è la presenza di vacanze di ossigeno, che rappresentano degli importanti difetti puntuali nel materiale analizzato (Figura 23). Questo concetto si descrive come la mancanza di un atomo di ossigeno (o di più atomi, e in questi casi si può parlare di bi-vacanza o tri-vacanza) tra gli otto atomi presenti nella struttura della cella unitaria. Per quantificare le vacanze di ossigeno presenti, è utile misurare il rapporto tra le forme Ce^{3+} e Ce^{4+} presenti in una determinata struttura. Questo aspetto può essere quantificato da un numero, noto come OSC (*oxygen storage capacity*), che esprime le micromoli di ossigeno liberate per grammo di materiale [66]; infatti, tale comportamento è regolato dall'abilità degli ioni di passare dai due stati di ossidazione stabili Ce^{4+} e Ce^{3+} . La

riduzione da Ce^{4+} a Ce^{3+} è accompagnata dal rilascio di un anione ossigeno del reticolo e tale processo reversibile può essere efficacemente descritto dalla notazione di Kröger-Vink:



Dove:

- O_O^x e Ce_{Ce}^x sono gli ioni ossigeno e cerio nel reticolo con le rispettive cariche formali attese.
- $V_O^{\circ\circ}$ rappresenta una vacanza di ossigeno (poiché due elettroni hanno lasciato il reticolo, la carica associata ha valore +2).
- Ce'_{Ce} corrisponde allo ione cerio nel reticolo che, a seguito della riduzione, ha una variazione pari a -1 rispetto alla sua carica formale.

Questa notazione enfatizza l'importanza delle vacanze di ossigeno nel reticolo nel processo di riduzione [67].

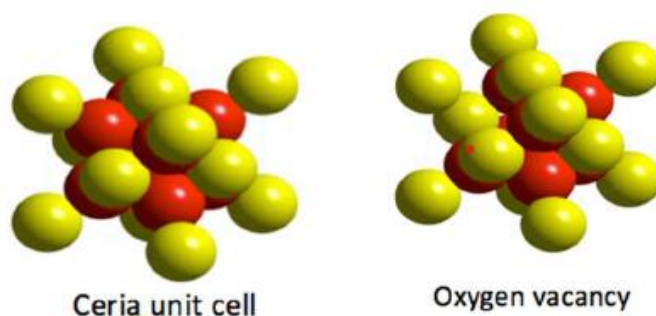


Figura 23: Vacanze di ossigeno nella struttura cristallina della ceria [66].

Per comprendere il meccanismo che porta alla formazione delle vacanze, è utile osservare in Figura 24 cosa accade a livello microscopico. Innanzitutto, è opportuno specificare che la rimozione di un atomo di ossigeno è facilitata dalla capacità dell'atomo di cerio di cambiare la propria configurazione elettronica, in particolare nell'effetto quantico di localizzazione e delocalizzazione dell'elettrone nell'orbitale 4f del cerio: questa è fondamentale nella capacità di stoccaggio di ossigeno della ceria. In condizioni riducenti, l'ossigeno lascia il reticolo creando un vuoto e lasciando due elettroni, che si localizzano su due atomi di cerio nelle immediate vicinanze della vacanza, trasformando Ce^{4+} in Ce^{3+} . In altre parole, la formazione di ossidi "ridotti" può essere vista anche come la formazione, la migrazione e la disposizione di complessi fittizi (Ce^{3+})-vacanza. Occorre tenere presente che questo processo è reversibile e dipende dalle condizioni esterne, in particolare dalla quantità di ossigeno. Per questi aspetti, è possibile considerare la capacità della ceria di stoccaggio e rilascio di ossigeno come un processo quantistico, che si manifesta direttamente nelle proprietà macroscopiche del materiale, utilizzato per questo motivo in così svariate applicazioni [68].

L'effettiva presenza delle vacanze di ossigeno nella struttura dell'ossido di cerio è stata più volte e in più modi dimostrata. A questo proposito, uno dei lavori "visivamente" più convincenti è quello di *Esch et al.* [69], che si basa sull'utilizzo del microscopio a effetto tunnel e su calcoli DFT (*Density Functional Theory*) sulla superficie del materiale. Grazie a questo studio, è stato possibile dimostrare che le vacanze di ossigeno, caratterizzate da differenti dimensioni, tipologie e distribuzione, rappresentano i difetti puntuali più rilevanti nel materiale e svolgono due ruoli chiave: oltre alla già citata capacità di stoccare e rilasciare ossigeno, promuovono la dispersione e l'attività dei metalli, soprattutto nobili, con cui l'ossido di cerio viene accoppiato per incrementare le prestazioni catalitiche [69].

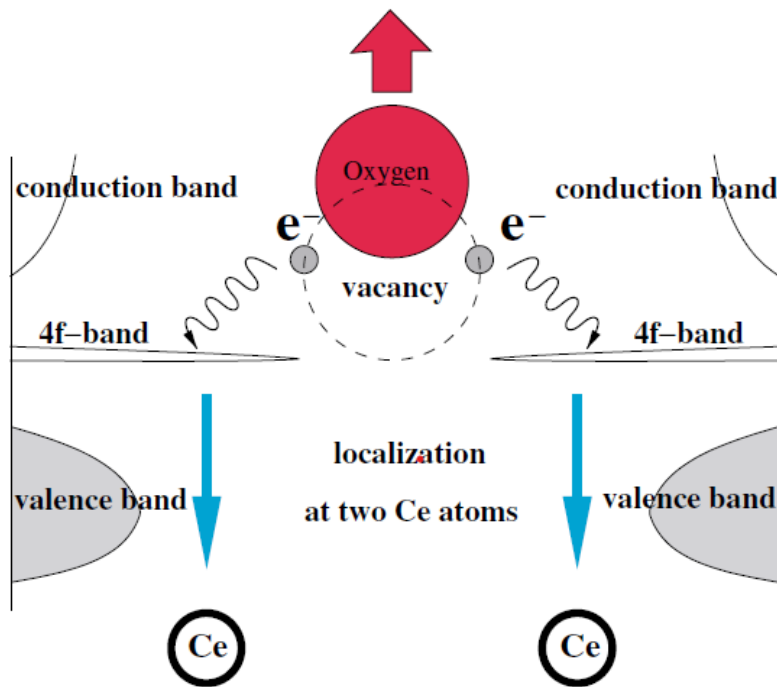


Figura 24: Processo di formazione delle vacanze di ossigeno [68].

A questo proposito, è importante sottolineare in che modo le vacanze di ossigeno incrementino le prestazioni fotocatalitiche della ceria. Intrappolando gli elettroni nella banda di conduzione, esse riducono efficacemente la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna e aumentano la separazione dei portatori di carica generati. Nella produzione fotocatalitica di idrogeno, le vacanze risultanti dall'interconversione dell'ossido tra Ce^{4+} e Ce^{3+} incrementano notevolmente il numero di lacune, facilitando la produzione di idrogeno; inoltre l'ossigeno che viene rilasciato è utilizzato per produrre radicali ossidrilici [70]. Il già citato rapporto $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ è strettamente legato alle proprietà strutturali e morfologiche della ceria e può essere controllato attraverso il protocollo di sintesi e l'aggiunta di altri atomi tramite drogaggio o eterogiunzione. Secondo alcuni studi presenti in letteratura [71], un maggior numero di ioni Ce^{3+} potrebbe essere certamente correlato all'aumento del numero di vacanze di ossigeno, ma al contempo una maggiore concentrazione di ioni Ce^{4+} permetterebbe di ridurre il band gap del materiale: pertanto è importante trovare un rapporto ottimale, in base all'applicazione di interesse.

Il *band gap* è una caratteristica fondamentale dei semiconduttori. Come descritto nella *sezione 3.1 Fondamenti teorici della fotocatalisi*, è definito come la differenza di energia tra il punto più basso della banda di conduzione (CB) e il punto più alto della banda di valenza (VB). Nel caso dell'ossido di cerio, come evidenziato in Figura 25, la parte inferiore della CB (Ce 4f) è a circa -0.4 eV e la parte superiore della VB (O 2p) è a circa 2.5 eV, entrambi riferiti al normale elettrodo di idrogeno (NHE, pH=0). Pertanto, il *band gap* calcolato (E_g) varia tra 2.8 e 3.1 eV. Si tratta di un valore elevato, che rende il materiale poco attivo alla luce visibile, anche se rispetto alla maggiore impiegata titania, lo spettro di assorbimento della ceria è spostato di 80 nm verso la regione del visibile [72]. Inoltre, a seconda della procedura di sintesi, è possibile notare valori differenti di band gap, che può essere notevolmente abbassato attraverso il drogaggio con altri metalli o con una riduzione delle dimensioni delle particelle, che promuove effetti quantistici che influenzano il band gap. L'influenza delle vacanze di ossigeno sul *band gap* della ceria è controversa, poiché esso risulta legato alla concentrazione, posizione e distribuzione delle stesse nel reticolo del materiale [73].

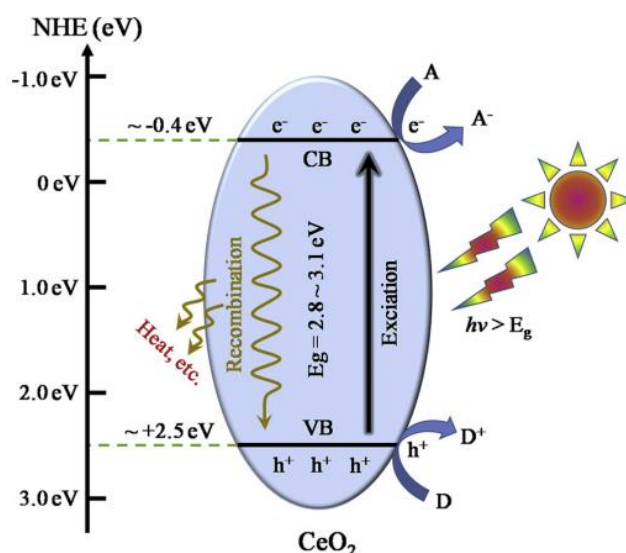


Figura 25: “Band gap” dell’ossido di cerio [72].

4.1.2 Ceria alla nanoscala

La regolazione delle proprietà di un materiale può avvenire non solo con la modifica della composizione chimica, ma anche attraverso la nanostrutturazione, che riduce l’utilizzo delle risorse naturali e conseguentemente i costi, rendendo questa tecnologia più accessibile, sostenibile e potenzialmente meno tossica [74]. La nanotecnologia è un campo di ricerca in continuo sviluppo, che sta ritagliandosi un ruolo sempre più influente negli ultimi anni. I nanocatalizzatori, di dimensioni dell’ordine dei nanometri, presentano infatti delle proprietà uniche, completamente diverse rispetto ai catalizzatori di dimensioni tradizionali. Queste caratteristiche sono dovute essenzialmente alla superficie e all’effetto quantistico dimensionale: alla nanoscala, infatti, le leggi della termodinamica classica si modificano e i nanomateriali si comportano in modo estremamente differente [75]. Rispetto ai catalizzatori di maggiori dimensioni, quelli nanostrutturati presentano un elevato rapporto area superficiale su volume, che determina un maggior numero di siti attivi. La riduzione delle dimensioni comporta la presenza di effetti di quantizzazione, dovuti al confinamento del movimento degli elettroni. Questo implica la presenza di livelli energetici discreti che dipendono dalla dimensione delle strutture e obbediscono alle leggi della meccanica quantistica [76].

La nanoceria è l’ossido di cerio di dimensioni comprese tra 1 e 100 nm [77]. Oltre alle applicazioni in ambito catalitico, negli ultimi anni ha acquisito un ruolo di rilievo nella letteratura scientifica nei campi della biomedicina, della nanomedicina, dei sensori, della somministrazione dei farmaci e dello stoccaggio di energia, come nel caso dell’utilizzo nei supercondensatori [78]. Rispetto all’ossido di cerio, la nanoceria presenta proprietà differenti: è stato scoperto che, al diminuire delle dimensioni, aumenta il rapporto Ce^{3+}/Ce^{4+} , determinando un conseguente aumento delle vacanze di ossigeno. La dimensione delle particelle è un parametro cruciale anche nel descrivere la reattività delle stesse. Infatti, a differenza della maggior parte delle nanostrutture, il reticolo della nanoceria si espande man mano che le particelle diventano più piccole e questo determina una riduzione nel rilascio e nel riassorbimento dell’ossigeno [66]. A questo proposito, secondo *Hailstone et al.* [79] esiste una dimensione della nanoceria, compresa tra 2 e 3 nm, per cui l’OSC (*oxygen storage capacity*), è massima.

Un altro fattore che influenza fortemente le caratteristiche della nanoceria è la morfologia. Infatti, studi sperimentali e computazionali hanno dimostrato che le proprietà di questo nanocatalizzatore sono correlate sia alla forma che alle dimensioni dei cristalliti: esse sono

legate alla capacità di esporre in maniera preferenziale superfici, bordi e angoli con differenti reattività. Questo aspetto ha portato, negli anni, ad un enorme aumento del numero di studi dedicati all'analisi della relazione tra la morfologia e i suoi effetti sulle proprietà catalitiche dell'ossido di cerio [80]. Quello che differenzia le possibili forme della ceria è la diversità dei piani reticolari esposti. Secondo alcuni studi, i piani reticolari dell'ossido di cerio (Figura 26) hanno differenti reattività [82]: in particolare, aumentando nei campioni il numero di piani esposti (100) e (110) rispetto al meno attivo e più stabile (111), aumenta notevolmente la capacità di rilasciare ossigeno. Per questo motivo, i nanocubi e i nanorods, che presentano come piano reticolare più esposto rispettivamente (100) e (110) sono sensibilmente più attivi rispetto ai nanopoliedri, caratterizzati da una maggiore esposizione del piano (111) [83].

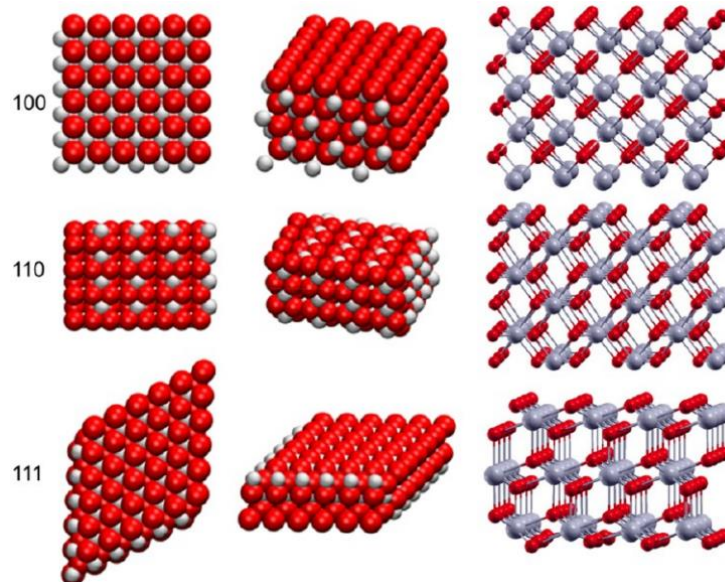


Figura 26: Rappresentazione dei piani reticolari {100}, {110} e {111} della ceria [81].

4.2 Incrementare l'attività fotocatalitica: strategie di modifica della ceria

Il principale obiettivo della ricerca scientifica sull'ossido di cerio nella fotocatalisi rimane quello di aumentarne l'attività, espandendo il range di assorbimento della luce verso la regione del visibile. Per perseguire questo scopo, sono state sviluppate negli anni numerose strategie in grado di modificare le proprietà strutturali, ottiche ed elettroniche della ceria.

4.2.1 Eterogiunzione

La tecnologia dell'eterogiunzione rappresenta una promettente opzione per il miglioramento delle proprietà fotocatalitiche della ceria. Essa si realizza accoppiando due o più semiconduttori che hanno proprietà complementari, in modo da ottenere un allineamento delle bande energetiche che sia in grado di favorire la migrazione delle cariche. Questo metodo promuove la separazione delle coppie elettrone-lacuna, espande il range di luce assorbibile dal materiale e incrementa le proprietà redox del catalizzatore risultante, andando di fatto a compensare le carenze dei singoli semiconduttori. Esistono differenti tipi di eterogiunzioni, che si classificano in base alle proprietà dei componenti, alla struttura delle bande energetiche e al meccanismo di movimento dei portatori di carica [84]:

- Eterogiunzione di tipo I: i livelli di energia della banda di conduzione (CB) e della banda di valenza (VB) di un semiconduttore sono completamente inclusi all'interno dei livelli di energia dell'altro semiconduttore. Quando queste giunzioni sono irradiate, sia gli

elettroni che le lacune si trasferiscono verso un singolo semiconduttore, portando alla ricombinazione delle cariche e riducendo l'efficienza della fotocatalisi. Per questo motivo, il tipo I è generalmente meno efficiente e non è ampiamente utilizzato per migliorare le prestazioni fotocatalitiche.

- Eterogiunzione di tipo II: sono costituite da due semiconduttori con livelli di energia della CB e della VB disallineati, dove la CB di un semiconduttore è più negativa rispetto all'altro, e la VB dell'altro è più positiva. Questo disallineamento favorisce il trasferimento di elettroni e lacune separatamente verso i due semiconduttori, migliorando pertanto la normale separazione delle cariche e riducendo la loro ricombinazione. Questo tipo di eterogiunzione migliora l'efficienza della fotocatalisi, ma la capacità redox è relativamente debole, poiché gli elettroni accumulati nella CB del semiconduttore meno negativo hanno un potenziale di riduzione debole.
- Eterogiunzione a schema Z: in questo caso i due semiconduttori sono accoppiati in modo tale che gli elettroni generati in uno si combinino con le lacune dell'altro, mentre le lacune e gli elettroni che rimangono partecipano separatamente alle reazioni redox. A differenza del tipo II, lo schema Z mantiene i portatori di carica fotogenerati con forte capacità redox separati, il che migliora significativamente le prestazioni di ossido-riduzione, rendendolo particolarmente efficiente per applicazioni ambientali come la rimozione di inquinanti e la produzione di idrogeno.
- Eterogiunzione Schottky: si forma tra un semiconduttore e un metallo, e gioca un ruolo fondamentale in diversi sistemi fotocatalitici. La sua peculiarità è la creazione di una barriera, un'interfaccia che favorisce il trasferimento degli elettroni tra i due materiali e blocca la ricombinazione delle cariche, migliorando l'efficienza dell'eterogiunzione. Infatti, durante l'illuminazione, gli elettroni fotogenerati nel semiconduttore possono attraversare questa barriera ed essere intrappolati dal metallo, mentre le lacune rimangono nel semiconduttore. Questo processo riduce drasticamente la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna.

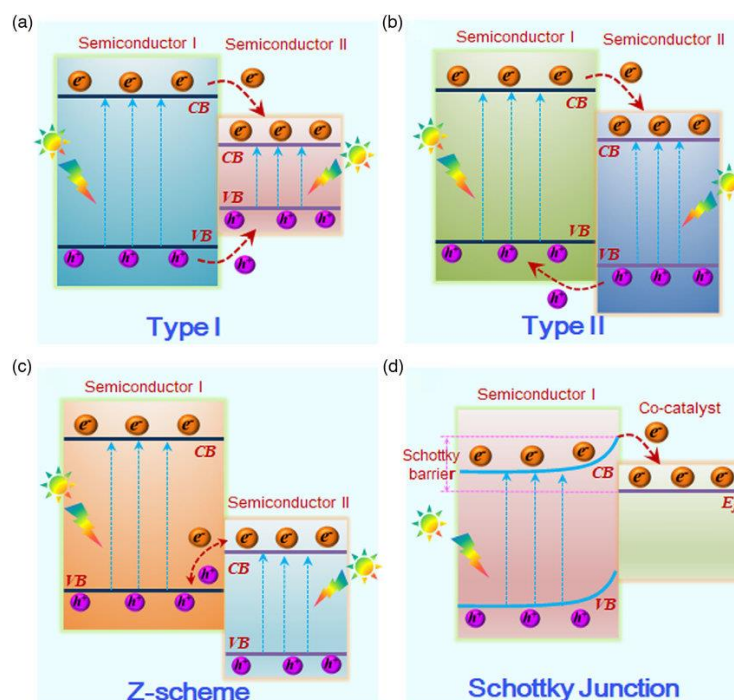


Figura 27: Tipologie di eterogiunzione descritte [85].

Pur essendo una strategia valida e affermata, l'eterogiunzione può essere estremamente complessa, in quanto dipende da una vasta gamma di parametri difficili da gestire: la concentrazione dei materiali appaiati, il criterio di appaiamento e l'immobilizzazione del composito. Per questi motivi l'utilizzo di questa tecnologia è fortemente limitato.

4.2.2 Drogaggio del reticolo

Tra le possibili soluzioni adottabili per incrementare la fotoattività della ceria, la più impiegata è indubbiamente il drogaggio (*doping*) del reticolo. Si tratta di un processo di introduzione di atomi estranei nel cristallo di un semiconduttore puro o "intrinseco". Il drogaggio può essere di due tipi:

- Drogaggio di tipo *n*: viene aggiunto al reticolo un eteroatomo che presenta un elettrone di valenza *in più* rispetto a quelli richiesti per inserirsi nel reticolo attraverso legami covalenti. In questo modo, tale elettrone è libero di muoversi. Il semiconduttore, pertanto, presenta una banda di energia discreta, costituita dagli elettroni liberi, che si trova appena al di sotto della banda di conduzione. Generalmente, avendo i semiconduttori 4 elettroni di valenza, il drogaggio di tipo *n* viene realizzato con l'introduzione di elementi del V gruppo, caratterizzati da 5 elettroni di valenza, quali arsenico e fosforo.
- Drogaggio di tipo *p*: viene aggiunto al reticolo un eteroatomo che presenta un elettrone di valenza *in meno* rispetto a quelli richiesti per inserirsi nel reticolo attraverso legami covalenti. In questo modo si va a formare una lacuna, che può essere vista come una vera e propria particella di carica positiva, libera di spostarsi nel reticolo. Il semiconduttore, pertanto, presenta dei livelli energetici vuoti nella banda di valenza. In questo caso, il drogaggio viene realizzato utilizzando atomo appartenenti al III gruppo, caratterizzati da 3 elettroni di valenza, quali il boro e l'alluminio.

Nel caso specifico dell'ossido di cerio, il drogaggio può comportare una riduzione del band gap e la creazione di numerose vacanze di ossigeno. La ceria è particolarmente incline all'operazione di drogaggio a causa del variabile stato di ossidazione degli ioni cerio nel reticolo: è infatti possibile sostituire i cationi sia nello stato di ossidazione +4 che +3, con differenti droganti. Il drogaggio della ceria può avvenire utilizzando elementi metallici o non metallici [86]:

- Drogaggio con elementi non metallici: tra gli elementi più utilizzati si annoverano l'azoto, lo zolfo e il fosforo. I non metalli incrementano la capacità di assorbimento della luce visibile da parte dell'ossido di cerio: questo può essere spiegato con il fenomeno dell'ibridazione, che si verifica tra gli orbitali p del non metallo e gli atomi di ossigeno presenti nella ceria. Questo determina uno spostamento verso l'alto della banda di valenza, determinando una conseguente riduzione del band gap.
- Drogaggio con elementi metallici: in questo caso è possibile individuare ancora due sottogruppi: il drogaggio con elementi metallici di transizione e il drogaggio con terre rare [87]. L'incorporazione di ioni metallici di transizione quali ferro, cobalto, nichel o rame nel reticolo dell'ossido di cerio può creare dei livelli energetici aggiuntivi, modificare la struttura elettronica e migliorare le proprietà redox del catalizzatore [88].

Nel presente lavoro di tesi l'ossido di cerio è stato modificato attraverso un'operazione di drogaggio, utilizzando come elemento metallico il ferro. Si è scelto di utilizzare questo elemento per la sua buona compatibilità ambientale, l'elevata reperibilità e il costo

notevolmente più basso rispetto alle terre rare e ad altri metalli di transizione [89]. Il sistema ceria-ferro mostra inoltre un enorme incremento della capacità di scambio dell'ossigeno rispetto alla ceria non drogata o drogata con altri metalli a causa dell'effetto sinergico che si ha tra le coppie redox dei cationi del cerio (Ce^{4+}/Ce^{3+}) e del ferro (Fe^{3+}/Fe^{2+}). Alla microscala, l'introduzione degli ioni Fe^{3+} nella struttura cristallina, responsabili di un drogaggio di tipo p, diminuisce l'energia di attivazione del rilascio di ossigeno, migliorando sensibilmente questo fenomeno.

Non sempre il drogaggio garantisce il miglioramento delle proprietà fotocatalitiche: può accadere che i cationi dell'elemento drogante formino degli agglomerati che fungono da centri di ricombinazione, peggiorando di fatto le prestazioni del sistema. Il drogaggio dell'ossido di cerio con il ferro è piuttosto complesso e dipende da molti parametri: uno su tutti è il quantitativo di ferro necessario per garantire una sua effettiva inclusione nel reticolo del semiconduttore senza compromettere la struttura cristallina delle particelle [90]. Per questo motivo, la scelta di un'efficace via di sintesi è cruciale nelle proprietà del nanocatalizzatore.

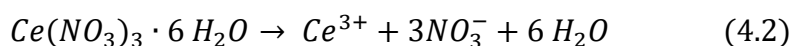
4.3 Protocolli di sintesi

La metodologia di sintesi ricopre un ruolo fondamentale nella progettazione di un fotocatalizzatore. La scelta di un elemento drogante compatibile con il semiconduttore di interesse non garantisce un effettivo miglioramento delle proprietà strutturali, elettroniche ed ottiche se non è accoppiata ad un efficace protocollo in grado di valorizzare al meglio le caratteristiche del sistema.

Negli ultimi anni sono stati sviluppati diversi approcci di sintesi della nanoceria. Tra questi si annoverano metodi idrotermali, metodi sol-gel, metodi solvotermali, processi mecano-chimici, sintesi sonochimiche, sintesi elettrochimiche, metodi di sintesi accoppiati con microonde, metodi di precipitazione con differenti agenti precipitanti, ecc. [91]. Le diverse metodologie di sintesi possono generare particelle di nanoceria con varie forme e dimensioni. Come già discusso, queste caratteristiche sono fortemente correlate alle proprietà chimico-fisiche del fotocatalizzatore e, pertanto, la scelta tra questi numerosi approcci risulta di fondamentale importanza [77].

4.3.1 Sintesi per precipitazione in ambiente acquoso

La sintesi di nanoceria attraverso il metodo della precipitazione è una delle tecniche più utilizzate, grazie alla sua semplicità e alla possibilità di condurre tale protocollo sia a temperatura ambiente che ad alta temperatura. Il precursore del cerio maggiormente impiegato è il nitrato di cerio esaidrato ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$), che viene sciolto in acqua assieme, eventualmente, al precursore dell'elemento metallico selezionato per il drogaggio. La dissoluzione avviene mediante la reazione:



Successivamente, tramite l'aggiunta di un agente precipitante quale l'ammoniaca o l'idrossido di sodio, si accelera il processo di precipitazione delle nanoparticelle, che avviene spontaneamente quando il pH della soluzione assume un valore prossimo a 10.4 [77]. Negli ultimi anni questa semplice tecnologia di sintesi è stata notevolmente migliorata, come si evince dal lavoro di *Caputo et al.* [92], che ha proposto l'utilizzo del glicole etilenico come co-fattore da utilizzare nella precipitazione oltre all'ammoniaca: tale molecola è in grado di complessare gli ioni Ce^{3+} , controllando così l'omogeneità della reazione e riducendo la tendenza delle nanoparticelle di ceria ad agglomerarsi.

Il principale svantaggio di questo protocollo è la difficoltà nel controllare efficacemente le dimensioni delle particelle che si formano. In questo modo, non sempre l'omogeneità dei

prodotti e la replicabilità della sintesi è garantita [73]; inoltre, anche la stechiometria del prodotto finale potrebbe non essere rispettata.

4.3.2 Sintesi in micelle inverse

A causa delle limitazioni dettate dalla sintesi basata sulla mera precipitazione, in questo lavoro si è sviluppato ed ottimizzato un protocollo di sintesi alternativo, basato sulla precipitazione con micelle inverse. Questa metodologia è definita da un sistema in cui è presente una fase continua, costituita da un solvente organico, e da un tensioattivo, ossia una molecola anfifilica, che contiene sia un gruppo idrofobo (la coda) che un gruppo idrofilo (la testa). Le molecole di tensioattivo si dispongono attorno ad ogni singola goccia di soluzione acquosa che viene lentamente aggiunta al sistema, formando uno strato monomolecolare, con le code idrofobe rivolte verso la fase continua oleosa e la testa idrofila che punta verso l'interno (Figura 28). In questo modo si va a creare uno spazio confinato in cui si disperdono i precursori dei sali inorganici, una *pool* che limita la crescita delle particelle controllandone le dimensioni, la morfologia e la polidispersità e conseguentemente le proprietà chimico-fisiche [94]. Le dimensioni tipiche di queste microemulsioni hanno un range abbastanza ristretto, che varia dai 2 a 50 nm, una grandezza inferiore alla lunghezza d'onda della luce, il che motiva la loro trasparenza [95].

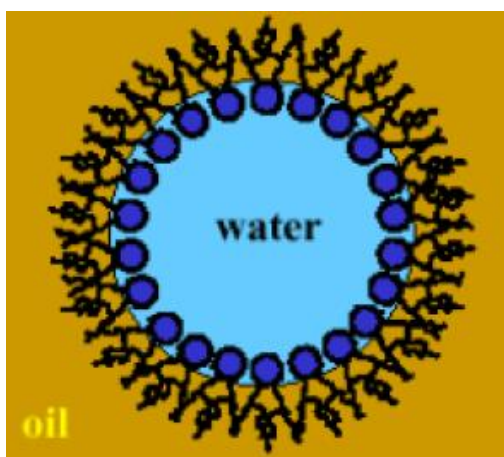


Figura 28: Formazione delle micelle inverse nel sistema olio-acqua [93].

I principali fattori che spiegano i cambiamenti strutturali nella microemulsioni sono la forma del tensioattivo, l'entropia del sistema e alcune proprietà del tensioattivo quali la forza ionica e il pH [93]. Alcune fra le più importanti quantità utilizzate per definire l'attività dei tensioattivi all'interno dei sistemi delle microemulsioni sono il numero di aggregazione, ossia il numero di molecole di tensioattivo per ogni micella che va a formarsi, e la CMC (concentrazione critica micellare). Quest'ultimo parametro è definito come la concentrazione minima di tensioattivo al di sopra del quale si ha la formazione delle micelle. Inoltre, è possibile controllare la dimensione delle micelle inverse controllando il parametro w , definito come il rapporto molare tra l'acqua e il tensioattivo. Generalmente, all'aumentare di questo valore aumentano le dimensioni della *pool* d'acqua formata dal disporsi delle micelle inverse e di conseguenza la dimensione delle nanoparticelle sintetizzate; questa corrispondenza è stata confermata in numerosi lavori, ma recentemente è stata messa in dubbio [93]. Pertanto, il fattore più determinante sulla morfologia e le proprietà dei prodotti è certamente l'interazione dinamica che avviene tra le singole micelle. Ogni micella, infatti, può essere considerata come un sito di nucleazione indipendente, in cui la cinetica di reazione è più lenta rispetto alle reazioni convenzionali che avvengono nel bulk. Si ha poi la diffusione delle singole micelle e la successiva fusione tra di loro, che realizza un vero

e proprio scambio di materiale. Tale fenomeno può avvenire attraverso due differenti meccanismi [96] (Figura 29):

- *Water channel*: si ha la formazione di un canale transitorio che permette lo scambio tra due micelle.
- *Droplet coalescence*: lo scambio tra due micelle avviene grazie alla loro coascelenza.

Se la velocità di reazione che porta alla formazione delle nanoparticelle è più veloce del processo di scambio, la cinetica della reazione è controllata dai meccanismi di scambio precedentemente descritti e dal moto Browniano delle particelle. Viceversa, se il processo di scambio è più veloce della velocità di reazione, la cinetica è controllata da alcune caratteristiche “locali” quali il pH, la polarità delle molecole d’acqua, ecc. [96].

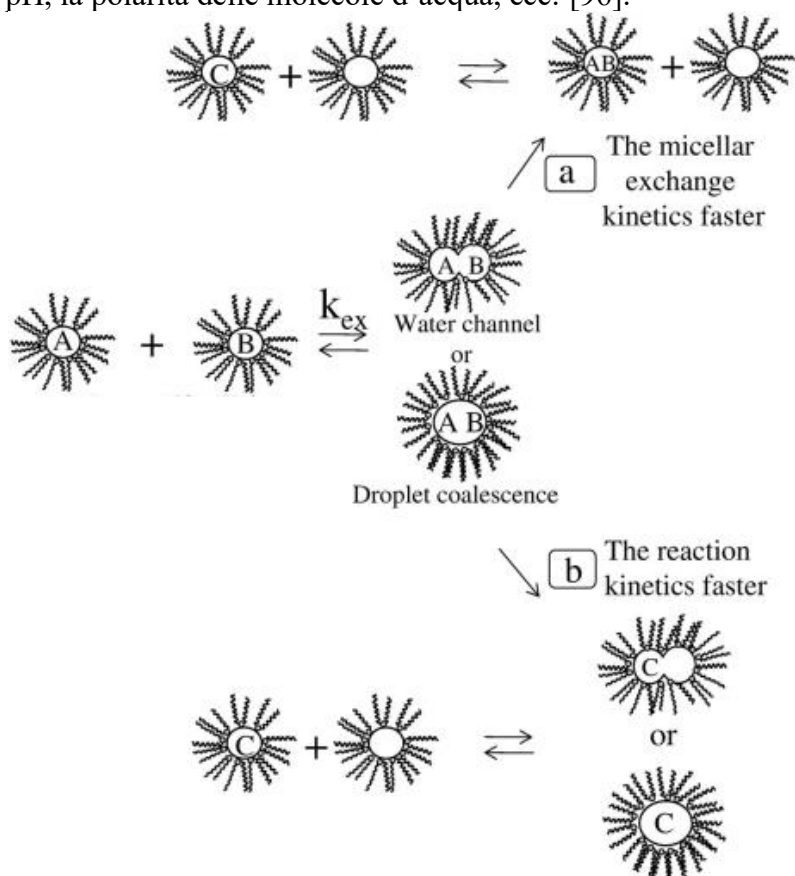


Figura 29: Dinamiche di interazione tra due micelle [96].

Un aspetto non trascurabile nell’efficace riuscita di questo protocollo di sintesi è la corretta scelta del tensioattivo. In generale, i tensioattivi possono essere ionici o non ionici, in base al loro comportamento in acqua e alla carica che possiedono, che determina la natura del loro comportamento. I tensioattivi ionici possono essere anionici o cationici. Essi sono caratterizzati da una carica rispettivamente negativa o positiva in corrispondenza della testa; se nella stessa struttura sono presenti entrambe le tipologie di carica si parla di tensioattivi zwitterionici. In questo gruppo il tensioattivo più utilizzato nella formazione delle micelle inverse è l’AOT (*Bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate*), un tensioattivo anionico in grado di formare micelle di dimensioni nanometriche. I tensioattivi non ionici fungono da agenti disperdenti, favorendo una distribuzione uniforme delle particelle che si vanno a formare. Essi non presentano cariche in corrispondenza dei gruppi idrofili, ma riescono comunque ad assumere, per valori maggiori del proprio CMC, la caratteristica disposizione delle micelle inverse. Tendenzialmente, le strutture formate dai tensioattivi non ionici sono più stabili di quelle plasmate dai tensioattivi ionici, che

possono risentire maggiormente delle variazioni di pH o delle concentrazioni degli elettroliti. In questo lavoro di tesi si è scelto di utilizzare un tensioattivo non ionico, appartenente alla famiglia dei *Brij*. Essi hanno una buona solubilità, una bassa tossicità e sono caratterizzati da una catena di gruppi ossietilenici idrofila e una catena idrocarburica idrofoba [97].

Le caratteristiche dei differenti tensioattivi di tipo *Brij* influenzano molto le dimensioni delle micelle inverse che si formano nel processo di sintesi. A questo proposito è fondamentale lo studio di *Ghosh* [98] che, attraverso il *dynamic light scattering* (DLS), ha studiato la forma e la dimensione delle micelle. Il risultato del lavoro, evidenziato in Figura 30, fa emergere due importanti aspetti: la dimensione media delle micelle inverse diminuisce al diminuire della grandezza della testa idrofila e aumenta al diminuire della polarità della coda idrofoba. Questo avviene perché una testa più voluminosa è in grado di trattenere una maggiore quantità di acqua all'interno della micella, rendendola più grande; l'incremento della polarità delle code determina invece un differente capacità di interagire con l'acqua e influenza la dimensione della *pool* che si forma, restringendola [98].

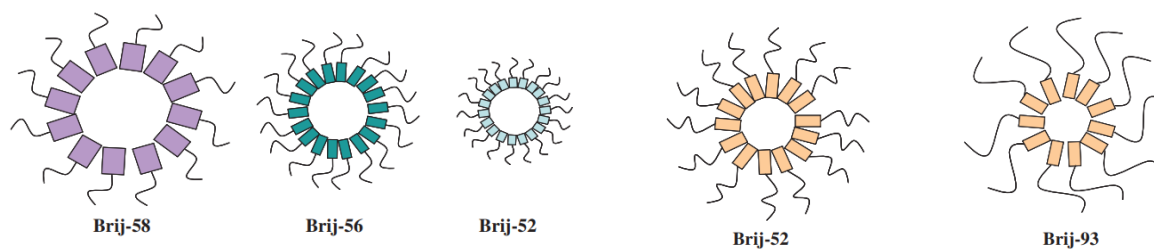


Figura 30: Decrescita della dimensione media delle micelle inverse al diminuire della dimensione della testa idrofila e all'aumentare della polarità della coda idrofoba [98].

Nel protocollo di sintesi in micelle inverse è possibile stabilizzare la polarità del nucleo micellare aggiungendo in soluzione un co-surfattante, solitamente un alcol che influenza la dimensione delle particelle che si formano. Le molecole di co-surfattante penetrano nell'interfaccia micellare andando a modificare la distanza media tra i gruppi idrofili polari (teste) del tensioattivo, riducendone la repulsione elettrostatica. Se da un lato l'aggiunta di questi composti rende la sintesi più stabile, dall'altro porta ad un aumento delle dimensioni della *pool*: un'elevata concentrazione di co-surfattante favorisce la formazione di particelle con una distribuzione granulometrica più elevata [93]. Il co-surfattante scelto per stabilizzare il protocollo di sintesi della nanoceria è l'1-butanol.

5 Tecniche di caratterizzazione

5.1 Analisi XRD

Una delle tecniche di caratterizzazione più importante per lo studio dei solidi cristallini è la diffrazione dei raggi X: una prova rapida e non distruttiva che viene largamente impiegata per identificare le fasi cristalline di un materiale, determinare la geometria del reticolo e stimare la dimensione media dei cristalliti. Il processo consiste nell'investire con un fascio di raggi X il campione, che genera fenomeni di diffrazione. Solitamente, con il termine raggi X ci si riferisce alle radiazioni elettromagnetiche che hanno lunghezza d'onda compresa tra 10^{-3} nm e 10 nm. I raggi X utilizzati nell'ambito della ricerca sui materiali hanno lunghezza d'onda inferiore a 0,1-0,2 nm: essi sono noti come *raggi duri* e si distinguono dai *raggi molli*, che sono caratterizzati da una lunghezza d'onda maggiore e sono pertanto meno energetici. Guardando allo spettro elettromagnetico, i raggi X si collocano tra i raggi γ e i raggi UV e pertanto hanno una lunghezza d'onda sicuramente inferiore alla luce visibile; ciò consente di analizzare strutture molto piccole, che non possono essere viste con un ordinario microscopio.

5.1.1 Fondamenti teorici della diffrazione

Le distanze tra gli atomi di un cristallo hanno lo stesso ordine di grandezza delle lunghezze d'onda dei raggi X e pertanto, quando un fascio di raggi X colpisce un cristallo, è possibile osservare dei fenomeni di diffrazione. Considerando un cristallo come un insieme di piani, si ha che i raggi X che vengono deviati dai piani presenti nel reticolo interferiscono tra loro in modo costruttivo o distruttivo, a seconda dell'angolo di incidenza e dell'orientamento del reticolo; nello specifico, si ha un'interferenza costruttiva quando la differenza di fase tra le onde deviate è un multiplo di 2π (Figura 31).

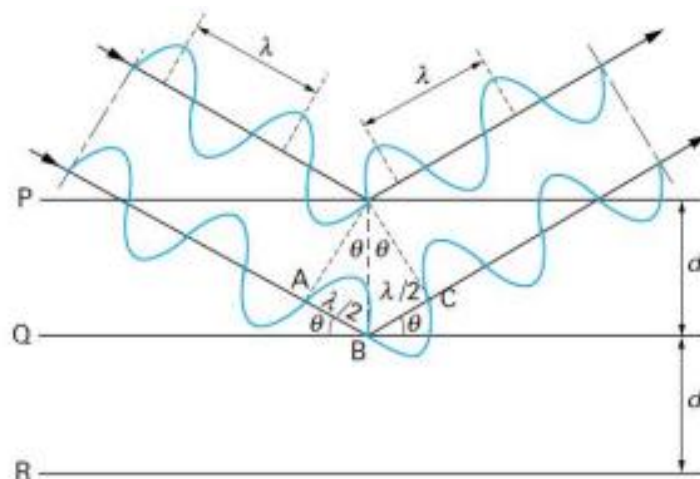


Figura 31: Fenomeno della diffrazione dei raggi X [99].

Questa condizione si verifica se la differenza di cammino tra i raggi deviate dai diversi piani è un multiplo intero della lunghezza d'onda del raggio incidente, così come descritto dalla *legge di Bragg*:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (5.1)$$

Dove:

- n è un numero intero positivo.
- λ è la lunghezza d'onda della radiazione.
- d è la distanza tra due piani adiacenti.

- θ è l'angolo tra il raggio incidente e il piano del reticolo.

Ogni piano reticolare è descritto da tre numeri interi: h, k e l , gli indici di Miller. Per un cristallo cubico semplice, la distanza tra le singole celle unitarie è descritta da una sola costante a , il parametro di cella. Pertanto, la distanza tra piani reticolari adiacenti può essere espressa come:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.2)$$

Si ricava quindi l'espressione dell'equazione di Bragg per un reticolo cubico:

$$n \lambda = \frac{2 a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.3)$$

Infine, è importante sottolineare che solo se l'interferenza tra le radiazioni è costruttiva, e quindi solo se la legge di Bragg è soddisfatta, si ha diffrazione.

I raggi X vengono generati quando gli elettroni, accelerati fino a raggiungere una velocità molto elevata, decelerano rapidamente. Tipicamente, essi sono prodotti in un tubo a raggi X (o tubo radiogeno), un'ampolla di vetro sotto vuoto che contiene due elementi metallici: un catodo e un anodo (Figura 32). Il catodo è la fonte di elettroni e consiste in un filamento di tungsteno mantenuto ad un alto valore negativo di tensione, mentre l'anodo è collegato ad una messa a terra e ha tensione nulla. Il filamento catodico viene riscaldato dal passaggio della corrente elettrica a tal punto che gli elettroni, accelerati, bombardano l'anodo: quando quest'ultimo viene colpito, gli elettroni perdono la loro energia cinetica ed emettono raggi X. In realtà, solo una piccola frazione dell'energia elettrica consumata dal tubo, inferiore all'1%, viene efficacemente convertita in raggi X; la restante parte è rilasciata come calore, rendendo necessario raffreddare l'anodo metallico con una corrente d'acqua.

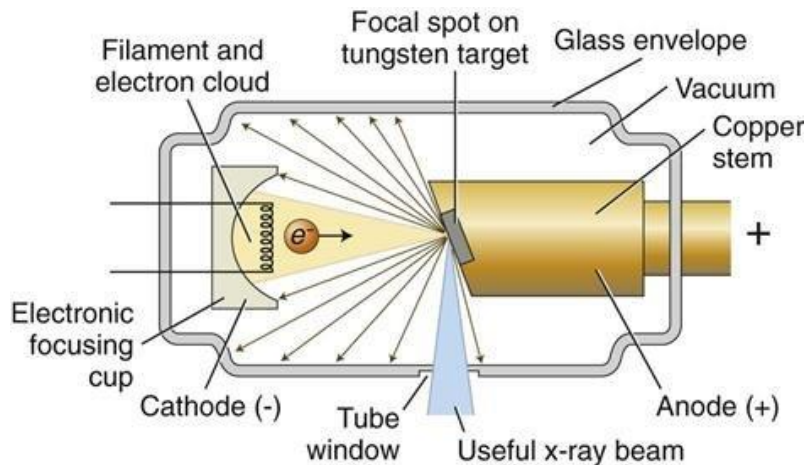


Figura 32: Rappresentazione del funzionamento di un tubo a raggi X [100].

L'energia dei fotoni di radiazione X prodotti è massimizzata quando gli elettroni accelerati si fermano completamente in una singola collisione e trasferiscono tutta la propria energia cinetica in energia disponibile per i fotoni [101]. Quando ciò avviene, è possibile ricavare la massima frequenza e la minima lunghezza d'onda disponibili in funzione della tensione applicata al catodo:

$$e V = h v_{max} = h \frac{c}{\lambda_{min}} \quad (5.4)$$

Dove:

- e è la carica dell'elettrone.
- V è la tensione applicata al catodo.
- h è la costante di Planck.
- ν_{max} è la massima frequenza possibile.
- λ_{min} è la minima lunghezza d'onda possibile.
- c è la velocità della luce.

In realtà, ciò che avviene è che la maggior parte degli elettroni va incontro ad innumerevoli collisioni e perde gran parte della propria energia, emettendo fotoni con un'energia minore di $h\nu_{max}$. Per questo motivo, lo spettro di raggi X provenienti dal tubo radiogeno è costituito da differenti lunghezze d'onda ed è noto come *radiazione continua* o *radiazione bianca*. L'intensità della radiazione emessa varia continuamente con la lunghezza d'onda e dipende dalla tensione applicata e dal tipo di metallo di cui è costituito l'anodo; infatti, all'aumentare della differenza di potenziale al catodo, aumenta l'energia cinetica degli elettroni che bombardano l'anodo e diminuisce la lunghezza d'onda minima che può essere ottenuta. Quando l'energia degli elettroni accelerati è maggiore di un determinato valore, è possibile notare, nello spettro dei raggi X generati, la presenza di alcuni picchi molto accentuati in corrispondenza di determinati valori di lunghezza d'onda: essi sono noti come *linee caratteristiche*, e la loro posizione varia in base al tipo di metallo di cui è fatto l'anodo. Questo fenomeno è attribuibile all'espulsione di un elettrone dal guscio elettronico interno di un atomo "bersaglio" dell'anodo; difatti, se uno degli elettroni che colpisce l'anodo ha energia sufficientemente elevata, può allontanare un elettrone dal guscio K dell'atomo dell'anodo, lasciando l'atomo in uno stato eccitato. Successivamente, per abbassare l'energia del sistema, avviene una riorganizzazione della nuvola elettronica con il trasferimento di un elettrone, appartenente ad un guscio più esterno, verso la vacanza che si è formata. La differenza di energia tra i due stati determina l'emissione di un fotone a raggi X, che è descritto da una lunghezza d'onda ben definita, caratteristica del metallo di cui è fatto l'anodo [102].

Lo strumento utilizzato per condurre questo tipo di analisi è il diffrattometro (Figura 33), che è costituito dal già menzionato tubo radiogeno, da un monocromatore, un goniometro, un porta-campione e un rivelatore di raggi X.

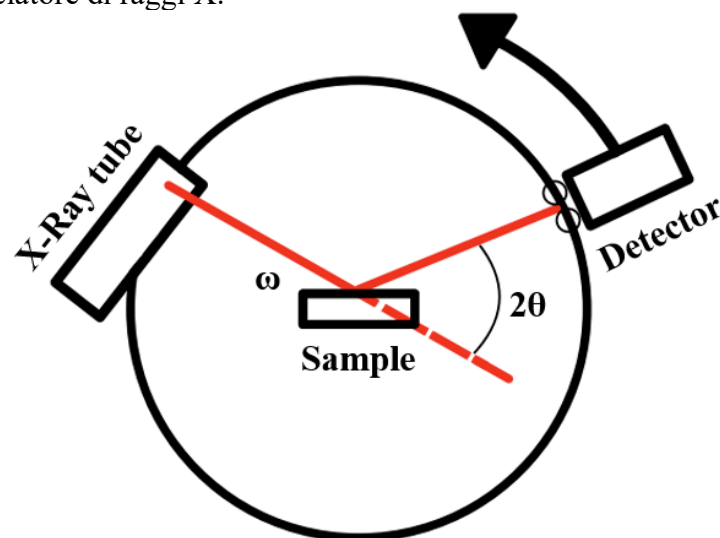


Figura 33: Schema di funzionamento di un diffrattometro.

Il campione è adagiato sul porta-campione ed è fisso, mentre il tubo radiogeno e il rivelatore ruotano simultaneamente intorno al campione, grazie all'ausilio del goniometro; la geometria

del sistema è tale per cui il tubo ruota di un angolo θ , mentre il rivelatore si muove di 2θ : in questo modo, è possibile irradiare il campione con angoli diversi ed intercettare i raggi X che vengono rifratti con un angolo doppio rispetto a quello incidente. Inoltre, poiché per l'analisi XRD è necessaria una radiazione monocromatica, la radiazione prodotta dal tubo radiogeno viene filtrata dal monocromatore, che assorbe i raggi con lunghezza d'onda diversa da quella di interesse. L'intensità dei raggi X intercettati dal rivelatore viene registrata, convertita in conteggi al secondo e mostrata a schermo in funzione dell'angolo 2θ . Il grafico risultante prende il nome di *diffratogramma*. L'attendibilità del diffratogramma ottenuto viene verificata confrontandolo con i file JCPDS per confermare che il campione analizzato presenti la struttura attesa.

5.1.2 Dimensione media dei cristalliti

Un'altra informazione importante che è possibile ricavare dalla diffrazione dei raggi X è la dimensione dei cristalliti, i singoli monocristalli che compongono un materiale policristallino. Per questo scopo, si utilizza l'equazione di Scherrer:

$$d = \frac{K \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (5.5)$$

Dove:

- K è un fattore di forma adimensionale che dipende dalle particelle.
- λ è la lunghezza d'onda della radiazione.
- $FWHM$ è la larghezza del picco di diffrazione considerato, misurata a metà altezza.
- θ è l'angolo di diffrazione del picco considerato.

L'equazione può essere applicata ad ogni picco presente nel diffratogramma ottenuto, per poi determinare la dimensione media dei cristalliti.

5.1.3 Strumentazione delle analisi XRD

Le analisi XRD sui campioni di ossido di cerio sintetizzati sono stati condotti su un diffrattometro X'Pert Philips PW3040, utilizzando una radiazione $\text{Cu K}\alpha$ (con lunghezza d'onda pari a 1,541874 Å e differenza di potenziale applicata pari a 40 kV), facendo variare l'angolo 2θ tra 5° e 90°, con uno step di 0,02° della durata di 1 secondo ciascuno. Per quanto riguarda il calcolo della dimensione media dei cristalliti, nel calcolo con l'equazione di Scherrer è stato utilizzato un valore di K pari a 0,9.

5.2 Adsorbimento/desorbimento di N_2

L'area superficiale e la porosità di un catalizzatore sono delle informazioni fondamentali per fornirne un'adeguata caratterizzazione e valutarne l'applicazione e l'efficacia. La misura di queste due proprietà è possibile tramite il fenomeno dell'adsorbimento, che avviene all'interfaccia di un solido, detto adsorbente, che è posto a contatto con uno o più miscele fluide, che rappresentano l'adsorbato.

L'adsorbimento può essere fisico o chimico. Il primo è un fenomeno di natura reversibile e caratterizzato da deboli interazioni intermolecolari come le forze di van der Waals; esso dipende esclusivamente dalle proprietà dell'adsorbente ed è noto anche come fisisorbimento. Il secondo invece è un fenomeno irreversibile, caratterizzato dalla presenza di forti legami chimici intramolecolari (ionici o covalenti) che si instaurano tra l'adsorbente e l'adsorbato; pertanto esso dipende da entrambi ed è chiamato anche chemisorbimento.

Nel caso dei materiali porosi, la misura dell'area superficiale e della porosità si basa sull'adsorbimento fisico di un gas. Nello specifico, attraverso la misura del volume di gas che si adsorbe a temperatura costante sul campione analizzato, è possibile determinare successivamente, applicando alcuni modelli, l'area superficiale e la distribuzione dimensionale dei pori. A questo proposito, poiché sono vari i materiali per cui la porosità è di interesse, è necessario classificare i pori, e quindi i campioni analizzati, in base alle loro dimensioni, intese come lunghezze dei diametri. Pertanto i *micropori* hanno dimensioni più piccole di 2 nm, i *mesopori* hanno un diametro compreso tra i 2 e i 50 nm ed infine i *macropori* sono più larghi di 50 nm. Con il termine *nanopori* ci si riferisce invece a tutti i pori che hanno un diametro inferiore a 100 nm [103].

5.2.1 Modello di Brunauer–Emmett–Teller (BET)

Il modello utilizzato per l'interpretazione dei dati raccolti è quello di Brunauer–Emmett–Teller (BET), dal nome dei tre scienziati che nel 1938 lo elaborano, e che rappresenta ancora oggi la procedura più utilizzata. Il modello BET è un'estensione della teoria già proposta da Langmuir e fonda le sue radici sul concetto di adsorbimento multistrato. La teoria BET si basa su quattro ipotesi fondamentali [104]:

- le molecole di gas si adsorbono fisicamente sul solido costituendo strati multipli.
- le molecole di gas interagiscono solo con gli strati adiacenti.
- la teoria di Langmuir può essere applicata ad ogni strato considerato.
- l'entalpia di adsorbimento del primo strato è costante e maggiore di quelle del secondo strato e dei successivi, che sono considerate uguali all'entalpia di condensazione del gas.

Il gas che è stato impiegato in quest'analisi è l'azoto, che durante la prova si adsorbe sulla superficie del solido ad una temperatura pari a quella di condensazione, cioè 77 K: in queste condizioni il gas è al di sotto della temperatura critica e può condensare sulla superficie del solido.

Nel caso dei *mesopori*, il processo di fisisorbimento avviene in più passaggi: in primo luogo, per bassi valori di pressione, sono presenti solo alcuni siti in cui le molecole di gas si adsorbono a bassa pressione. Successivamente, all'aumentare della pressione (Figura 34), si ha un *adsorbimento monostrato*, in cui tutte le molecole che vengono adsorbite sono a contatto con il solido e saturano la superficie del campione; un ulteriore incremento della pressione determina il fenomeno dell'*adsorbimento multistrato*, in cui alcune delle molecole di gas non si adsorbono direttamente sulla superficie del solido, ma costituiscono un secondo strato. All'aumentare del numero degli strati, le molecole di gas adsorbite riempiono completamente i pori e ha luogo la condensazione dell'azoto. Conoscendo quindi la dimensione delle molecole di gas, è possibile quantificare, a partire dalla quantità di gas adsorbito, l'area superficiale totale del campione in esame, compresi i pori in superficie, mentre i pori inaccessibili al gas non vengono considerati.

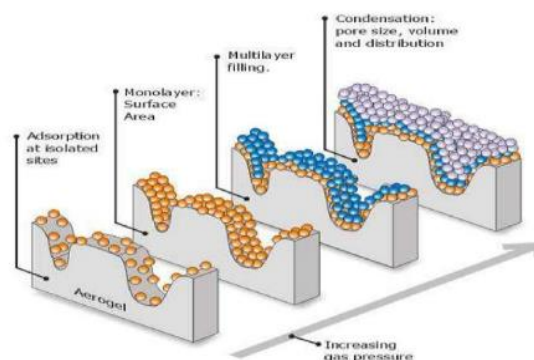


Figura 34: Processo di adsorbimento in mesopori e macropori secondo la teoria BET [105].

5.2.2 Isotherme di adsorbimento

Il metodo più efficace per valutare la quantità di gas adsorbito è l'*isoterma di adsorbimento*, che correla, al volume di azoto adsorbito, la pressione relativa (p/p°) dove p è la pressione di equilibrio e p° è la tensione di vapore del gas alla temperatura di misura. In base alla classificazione fornita dalla IUPAC, esistono ben sei famiglie di isoterme (Figura 35), che si differenziano in base all'andamento delle curve di adsorbimento e desorbimento; valutando le forme delle isoterme è possibile quindi valutare la struttura porosa del campione in esame [106].

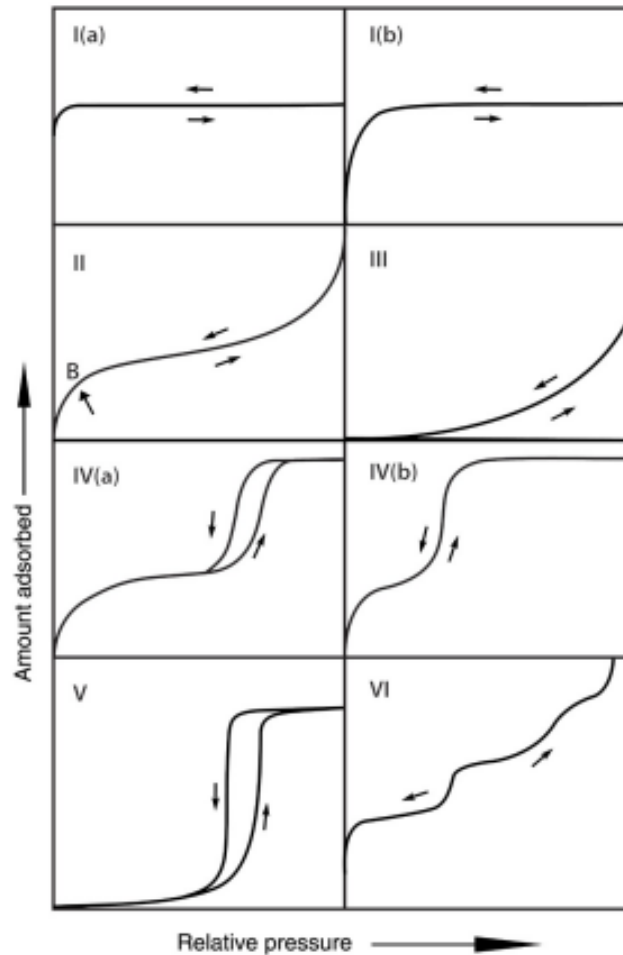


Figura 35: Classificazione delle isoterme di adsorbimento [106].

- Le isoterme di tipo I sono caratteristiche dei solidi microporosi, con superfici esterne relativamente piccole; nello specifico, le tipo I(a) sono date da materiali con micropori molto stretti, di dimensioni paragonabili a quelle delle molecole, mentre I(b) sono proprie dei materiali con una più ampia distribuzione di dimensioni dei pori. In generale, l'andamento orizzontale è indice di un'area superficiale piuttosto bassa.
- Le isoterme di tipo II sono tipiche dei materiali macroporosi o non porosi; la forma peculiare si deve ad un adsorbimento monostrato-multistrato anche a valori elevati di pressione relativa. Infatti, per questi solidi, generalmente lo spessore del multistrato adsorbito aumenta in modo illimitato quando p/p° è pari ad 1. Il punto B, se ben marcato come in figura, corrisponde al punto in cui la copertura monostrato è completa e l'adsorbimento multistrato inizia.
- Le isoterme di tipo III, a differenza delle precedenti, non presentano un cambio di concavità o un andamento a *ginocchio*, e pertanto sono caratteristiche dei materiali per

cui non si ha una netta formazione di un monostrato adsorbito e le interazioni tra il solido e il gas sono relativamente deboli.

- Le isoterme di tipo IV sono proprie dei materiali mesoporosi e presentano un andamento molto simile alle isoterme di tipo II, dovuto anche in questo caso ad un adsorbimento monostrato-multistrato, ma seguito dal fenomeno della condensazione del gas all'interno dei pori. Inoltre, l'isoterma non tende a valori infiniti, ma si assesta raggiungendo un plateau. Se il campione in esame è caratterizzato da mesopori sufficientemente larghi, come nel caso del tipo IV(a), è presente anche un ciclo d'isteresi: il ramo inferiore descrive il riempimento dei mesopori per condensazione, mentre il ramo superiore lo svuotamento per evaporazione.
- Le isoterme di tipo V sono tipiche di materiali micro e mesoporosi utilizzati per l'adsorbimento di acqua.
- Le isoterme di tipo VI sono caratteristiche di materiali non porosi ed estremamente uniformi.

La teoria di BET si applica efficacemente solo ai materiali che presentano isoterme di tipo II e IV. Inoltre, a seconda della forma del ciclo d'isteresi che caratterizza le isoterme di adsorbimento di alcuni materiali è possibile ottenere un'analisi più dettagliata della morfologia dei pori. Infatti, in linea generale, si ha che la curva di desorbimento si discosta da quella di adsorbimento perché le velocità con la quale le molecole di gas si adsorbono e desorbono sono diverse: questo è dovuto alla presenza di strutture più complesse in cui, per esempio, i pori più larghi e capienti sono collegati alla superficie esterna attraverso dei colli più stretti.

Secondo la classificazione IUPAC, sono ben distinguibili cinque forme di cicli d'isteresi [106] (Figura 36).

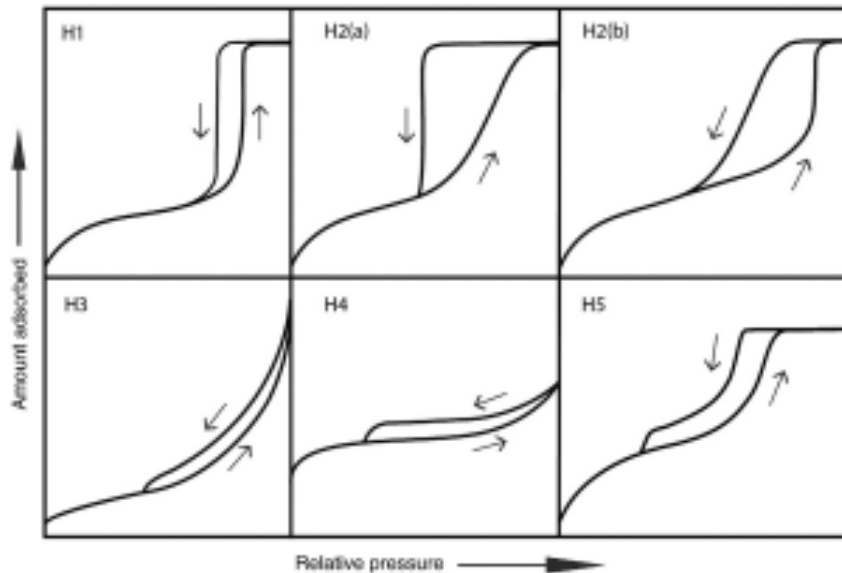


Figura 36: Classificazione dei cicli d'isteresi [106].

- Il ciclo H1 è caratteristico dei materiali che presentano un range piuttosto stretto di mesopori uniformi.
- Il ciclo H2 è tipico di solidi con strutture porose più complesse; per la tipologia H2(a) il ramo di desorbimento molto ripido è attribuibile al blocco dei pori, presenti in un ristretto range di dimensioni, mentre nel caso del ciclo H2(b) questo fenomeno è attenuato da una distribuzione maggiormente variegata dei pori bloccati.
- Il ciclo H3 è proprio di alcuni materiali costituiti da aggregati non rigidi, come le argille.

- Il ciclo H4 è tipico delle zeoliti e dei carboni mesoporosi.
- Il ciclo H5, sebbene abbastanza raro, è caratteristico di alcune strutture contenenti dei pori aperti o solo parzialmente bloccati.

A partire dall'isoterma di fisisorbimento è possibile ricondursi all'*equazione BET*:

$$\frac{\left(\frac{p}{p^0}\right)}{n \left(1 - \left(\frac{p}{p^0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (5.6)$$

Dove:

- n rappresenta la quantità di moli di gas adsorbite alla pressione relativa p/p^0 .
- n_m è la quantità di moli di gas che si adsorbono formando un monostrato completo. Per poter ricavare n_m si considera l'equazione BET nell'intervallo di pressione relativa compreso tra 0.05 e 0.3, valori per cui l'equazione ha una forma lineare, e a partire dalla pendenza e dall'intercetta della retta descritta dall'equazione, è possibile ottenere n_m .
- C è un parametro legato esponenzialmente all'energia di adsorbimento del monostrato e descrive l'entità delle interazioni adsorbato-adsorbente; nello specifico, quando C assume valori inferiori a 2, il metodo BET non è applicabile.

Una volta noto il numero di moli di gas che si adsorbono creando un monostrato completo, conoscendo l'area che una singola molecola di azoto occupa alla sua temperatura di ebollizione (pari a 0,162 nm²), è possibile moltiplicare questi due valori per determinare l'area superficiale. Infine, dividendo per la massa del campione analizzato, si arriva ad ottenere l'area specifica BET (m²/g).

5.2.3 Porosimetria

Per quanto riguarda la dimensione, il volume e la distribuzione dei pori, essi vengono determinati attraverso i modelli BJH (Barrett, Joyner and Halenda), che utilizzano l'equazione di Kelvin modificata [107]. Per i pori cilindrici, essa assume questa forma:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{-2\gamma V_m}{RT(r_p - t_c)} \quad (5.7)$$

Dove:

- γ è la tensione superficiale del fluido nel bulk.
- V_m è il volume molare del gas condensato.
- r_p è il raggio del poro.
- t_c è lo spessore del multistrato adsorbito.

Tuttavia, è stato dimostrato che i modelli che si basano su questa equazione sottostimano significativamente la dimensione dei pori per i mesopori più stretti di 10 nm, rendendo necessario l'utilizzo di alcune tecniche di simulazione molecolare.

5.2.4 Misure di adsorbimento di N₂

Le misure di adsorbimento di azoto sui campioni di nanoceria sintetizzati sono state condotte utilizzando uno strumento *Quantachrome Autosorb1* collegato al pc mediante il software *ASAP 2020*. Ogni campione è stato introdotto sul fondo di una buretta da 9 mm, in cui è stata inserita un'asta di vetro per compensare il volume vuoto. Il sistema è stato pesato per accertarsi che la massa del campione analizzato fosse sempre compresa nel range 40-60 mg. La buretta è stata prima montata sulla stazione di degasaggio, operazione necessaria per rimuovere umidità e altri

contaminanti. Questa prima fase ha una durata di 3 ore e raggiunge una temperatura di 120 °C. Al termine del degasaggio, la buretta è stata nuovamente pesata perché il campione potrebbe aver perso peso: si tratta di un'operazione fondamentale perché sia il valore dell'area superficiale che del volume dei pori sono riferiti alla massa di catalizzatore analizzato. Successivamente, la buretta è stata spostata nella stazione di analisi (Figura 37) ed è stata condotta la misura di adsorbimento di azoto a 77 K. Per mantenere la temperatura costante e garantire un adsorbimento sufficientemente elevato si è posizionato un contenitore con dell'azoto liquido al di sotto della stazione.



Figura 37: Burette avvitate sulla stazione di degasaggio (a sinistra) e di analisi (a destra) [108].

5.3 Spettri di fotoluminescenza

Il termine fotoluminescenza descrive il fenomeno per cui alcuni materiali, sotto l'effetto di una eccitazione elettromagnetica, assorbono fotoni per poi emettere spontaneamente una luce. Lo studio degli spettri di fotoluminescenza permette di valutare le proprietà ottiche di un semiconduttore, in quanto fornisce una descrizione della velocità di ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna fotoindotte. Questo parametro rappresenta un elemento fondamentale nel determinare l'attività e l'efficacia di un fotocatalizzatore.

5.3.1 Principi teorici della fotoluminescenza

Essa è regolata dalla meccanica quantistica e si compone essenzialmente di tre step [109]:

- L'assorbimento.
- Il rilassamento.
- La ricombinazione.

All'inizio del processo di assorbimento, il campione viene colpito da una radiazione luminosa. Durante questa interazione, i fotoni vengono assorbiti dagli elettroni, che acquisiscono energia sufficiente per saltare dalla banda di valenza a una banda energetica superiore. Questa

transizione energetica provoca la formazione di una lacuna e, pertanto, la generazione di una coppia elettrone-lacuna ($e^- - h^+$), fondamentale per i processi successivi. Al termine dell'assorbimento segue la fase del rilassamento. Gli elettroni eccitati presenti nella banda di conduzione perdono energia a causa della collisione con altri elettroni, mentre le lacune si spostano verso il livello energetico superiore della banda di valenza. Questo comportamento porta ad una riduzione del gap energetico tra i due portatori di carica. Non si tratta di una situazione completamente stabile, in quanto le coppie possono ancora ricombinarsi tra di loro. Questa condizione si verifica in tempi rapidissimi, dell'ordine delle decine dei femtosecondi. Infine, si ha la fase della ricombinazione. Il sistema ritorna alla configurazione elettronica che contraddistingueva il materiale prima dell'eccitazione elettromagnetica attraverso la ricombinazione dei portatori di carica fotoindotti. Gli elettroni ritornano alle lacune della banda di valenza, rilasciando l'energia in eccesso (Figura 38). Questo fenomeno può avvenire in due differenti modi:

- Ricombinazione radiativa: l'energia in eccesso viene rilasciata sotto forma di fotoni.
- Ricombinazione non-radiativa: l'energia in eccesso viene trasferita al reticolo atomico.

Il campione eccitato, nel ritornare allo stato energetico iniziale, emette una luce (causata dalla ricombinazione radiativa) e si riscalda (la ricombinazione non-radiativa genera calore a causa dell'agitazione termica indotta nel reticolo).

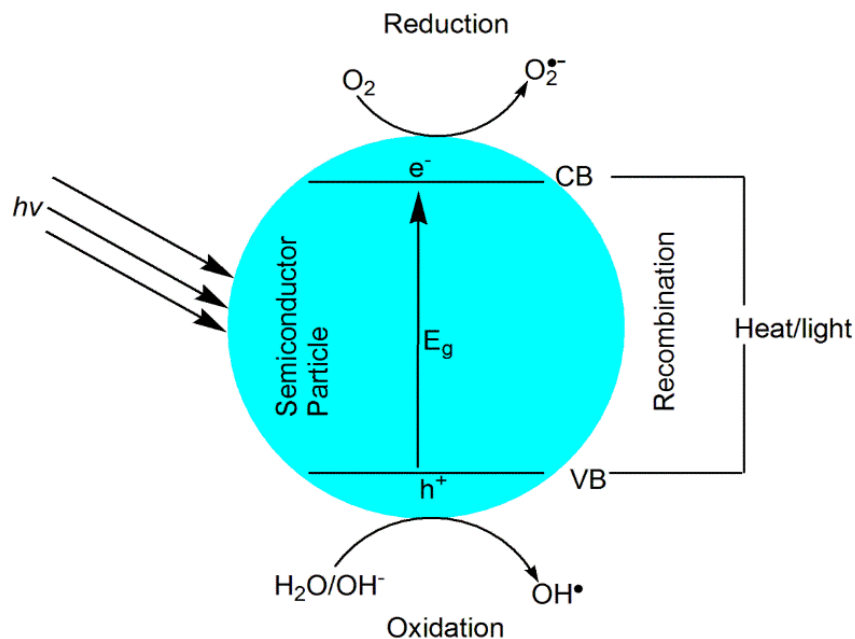


Figura 38: Eccitazione e ricombinazione delle cariche fotoindotte [110].

5.3.2 Misure di fotoluminescenza

Gli spettri di fotoluminescenza permettono di valutare dettagliatamente i livelli elettronici occupati, le transizioni interbanda e i tassi di ricombinazione, radiativa e non, del campione analizzato. Le misure sono state effettuate mediante uno spettrofotometro *Perkin Elmer LS 55 Fluorescence Spectrometer*, monitorato mediante il programma *FL Winlab*. Le misure degli spettri vengono effettuate tre volte su ogni campione per avere una maggiore affidabilità nei dati analizzati; pertanto i profili riportati corrispondono alla media di ogni misurazione.

Nelle misure di fotoluminescenza, vengono acquisiti gli spettri di emissione impostando dal software la lunghezza d'onda del fascio di eccitazione che colpisce il campione analizzato. Questa procedura consente di analizzare il fenomeno della ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna a una specifica lunghezza d'onda λ , andando a valutare l'intensità dei profili

ottenuti [111]. Durante le misurazioni, sono state configurate sullo spettrofotometro le seguenti impostazioni:

- Lunghezza d'onda del fascio di eccitazione: 285 nm
- Intervallo di misurazione: 305 – 550 nm
- Cut-off: 290 nm
- Ampiezza della fenditura (*slit*) di eccitazione: 10 nm

5.4 Spettroscopia UV-Vis

La spettroscopia UV-Vis è una delle tecniche di caratterizzazione fondamentali per determinare le proprietà ottiche di un fotocatalizzatore. Questa tecnologia viene impiegata per determinare l'assorbanza di un semiconduttore mediante l'utilizzo di uno spettrofotometro UV-Vis. Inoltre, con i grafici di Tauc ricavabili da queste misure, è possibile calcolare il *band gap*, pari alla differenza di energia tra il punto più basso della banda di conduzione (CB) e il punto più alto della banda di valenza (VB).

5.4.1 Principi teorici della spettroscopia UV-Vis

La spettroscopia UV-Vis si basa sull'interazione tra un raggio di luce e il materiale in esame. Quando il fascio di luce colpisce la superficie piana del campione, una parte viene riflessa e un'altra rifratta. Nei materiali che presentano proprietà assorbenti, una frazione del flusso incidente viene assorbita. L'assorbimento del flusso radiante segue la legge di Lambert:

$$I = I_0 e^{-K_T x} \quad (5.8)$$

Dove:

- I_0 : è il flusso incidente.
- I : è il flusso trasmesso.
- x : è lo spessore del campione.
- K_T : è il coefficiente di assorbimento.

I fenomeni di riflessione e rifrazione sono piuttosto complicati da descrivere se il campione è costituito da una polvere. Infatti le particelle, essendo disposte in maniera casuale, generano una riflessione diffusa, con i raggi che vengono rimessi in tutte le direzioni. Inoltre, quando le dimensioni delle particelle che costituiscono la polvere da analizzare hanno dimensioni paragonabili alla lunghezza d'onda della radiazione, si verificano fenomeni di diffrazione. Pertanto, i contributi di riflessione, rifrazione e diffrazione sono comparabili e indistinguibili [112].

5.4.2 La teoria Kubelka-Munk

Lo scopo della teoria Kubelka-Munk è quello di descrivere come avviene l'interazione della luce con un materiale assorbente in cui avviene anche il fenomeno della diffrazione. Secondo questa teoria, il campione presenta uno strato piano, in grado di diffondere e assorbire una radiazione luminosa e monocromatica (I) nella direzione $-x$ (Figura 39).

Il materiale analizzato è caratterizzato da:

- K : il coefficiente di assorbimento per unità di lunghezza.
- S : il coefficiente di diffusione per unità di lunghezza.
- X : è lo spessore che interagisce con il fascio luminoso. Nella trattazione teorica, esso può essere suddiviso in più strati infinitesimi di spessore dx .

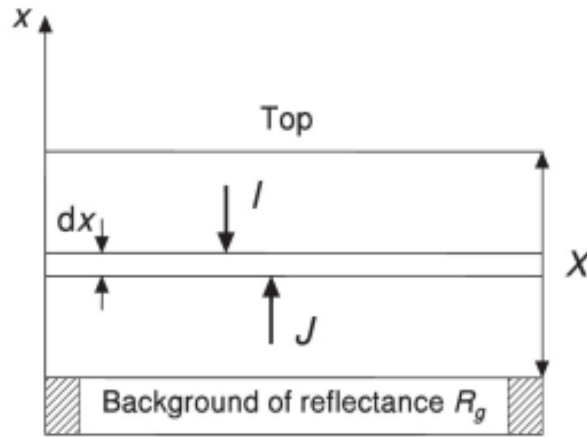


Figura 39: Sezione trasversale di un campione da analizzare [112].

Per ogni strato infinitesimo, sia il flusso di radiazione I in direzione $-x$ che il flusso uscente J in direzione x sono diminuiti dall'assorbimento di una quantità $KIdx$ e incrementati dallo scattering di una quantità pari a $SIdx$. Sulla base di queste ipotesi, si ottengono le seguenti equazioni differenziali:

$$\frac{-dI}{dx} = -(K + S)I + SJ \quad (5.9)$$

$$\frac{-dJ}{dx} = -(K + S)J + SI \quad (5.10)$$

La risoluzione di queste equazioni differenziali si presenta nella forma:

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \coth bSX)}{a - R_g + b \coth bSX} \quad (5.11)$$

Dove:

- $R = J/I$.
- $a = 1 + K/S$.
- $b = (a^2 - 1)^{0.5}$.
- R_g : la riflettanza dello strato di materiale.

Solitamente, le misure di spettroscopia vengono effettuate su campioni sufficientemente spessi, in modo che un ulteriore aumento di spessore non modifichi la riflettanza. In questi casi, la riflettanza del materiale è indicata con R_∞ . Si può quindi calcolare $F(R_\infty)$, la funzione di remissione di Kubelka-Munk, che indica la riflettanza diffusa mediante la seguente equazione:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (5.12)$$

5.4.3 Grafici di Tauc

La determinazione del valore del *band gap* per un semiconduttore può avvenire a partire dalla teoria Kubelka-Munk. Per ricavare questo parametro, occorre applicare l'equazione di Tauc [113]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (5.13)$$

Dove:

- α : è il coefficiente di assorbimento del materiale.
- A : è una costante di proporzionalità.
- h : è la costante di Planck [J/s].
- ν : è la frequenza della radiazione luminosa [s^{-1}].
- E_g : è il band gap del materiale [eV].
- n : è un parametro che dipende dalla natura del materiale e dal tipo di transizione elettronica indotta. Poiché per l'ossido di cerio vengono considerate le transizioni indirette, dalla letteratura [114], risulta che n è pari a 2.

Nelle misure di riflettanza α è sostituito con $F(R_\infty)$. Pertanto, in questo caso, il grafico di Tauc è ottenuto relazionando $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$ in funzione di $h\nu$. Per stimare il valore del *band gap* graficamente si utilizza l'approssimazione della doppia tangente. Come si evince dalla Figura 40, una delle limitazioni maggiori di questo metodo è la scarsa precisione, che dipende fortemente dalla determinazione delle rette tangenti.

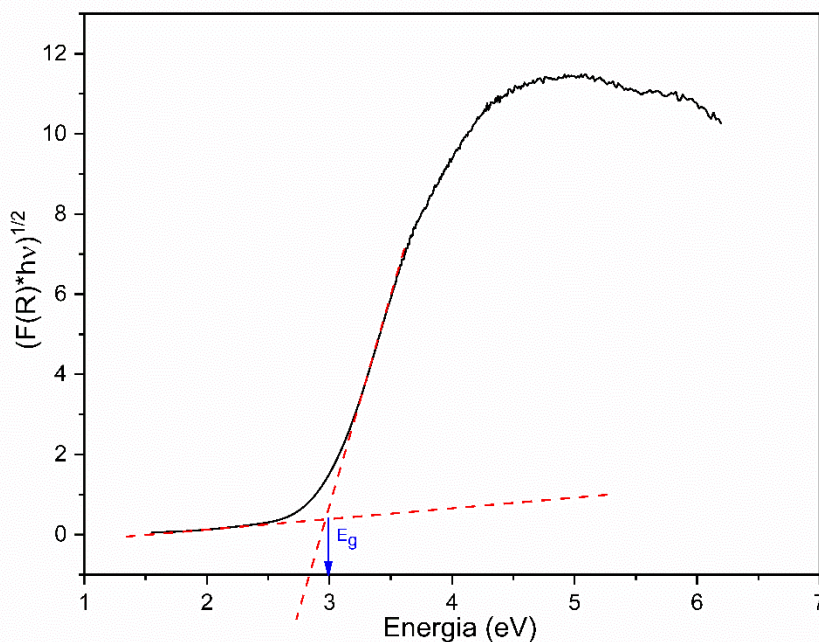


Figura 40: Esempio di un grafico di Tauc e del calcolo grafico del *band gap*.

5.4.4 Spettrofotometro UV-Vis

Gli spettri UV-Vis dei campioni di nanoceria sintetizzati sono stati registrati mediante uno spettrofotometro UV-Vis *Varian Cary 5000* nel range di lunghezze d'onda 200-600 nm. Poiché i materiali da analizzare non possono essere dispersi in un liquido, si è utilizzata una sfera di integrazione. Sulla sfera sono presenti due aperture: una per il passaggio del raggio incidente e l'altra per la raccolta del segnale da analizzare tramite un rivelatore (Figura 41). Inizialmente, si effettua una misurazione su un campione standard bianco per stabilire la baseline. Le misure della funzione di remissione di Kubelka-Munk vengono eseguite tre volte su ciascun campione. Pertanto, i valori finali $F(R)$, sono ottenuti come media delle tre misurazioni effettuate.

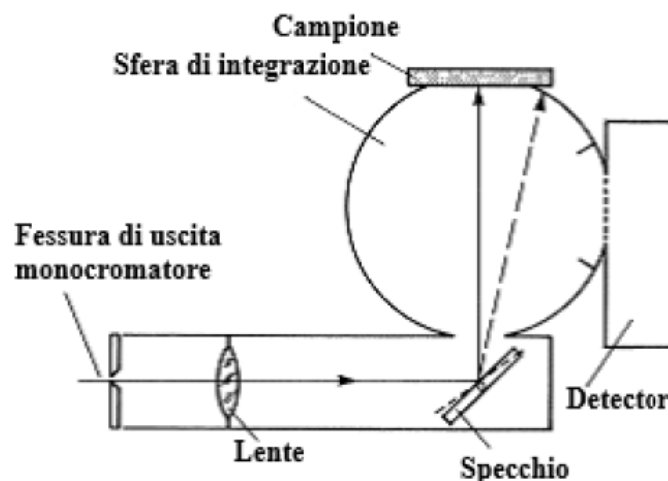


Figura 41: Schema di funzionamento di uno spettrofotometro [115].

5.5 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica analitica non distruttiva che consente di ricavare informazioni relative alla composizione chimica di un campione e alla presenza di eventuali difetti o impurità. Il principio fisico su cui si basa è l'effetto Raman, scoperto nel 1928 dall'omonimo fisico indiano, che consiste nella diffusione anelastica di fotoni dovuta all'interazione tra fotoni e fononi.

5.5.1 Principio di funzionamento

In un solido cristallino, gli atomi sono disposti in modo ordinato formando piani reticolari regolari. A temperature superiori allo zero assoluto, questi piani vibrano generando oscillazioni collettive all'interno del solido. Le oscillazioni possono essere di due tipi: le vibrazioni longitudinali, in cui il movimento degli atomi avviene nella stessa direzione dell'onda, e le vibrazioni trasversali, in cui il movimento degli atomi è perpendicolare alla direzione di propagazione dell'onda. Entrambi i tipi di oscillazione sono rappresentati nella Figura 42.

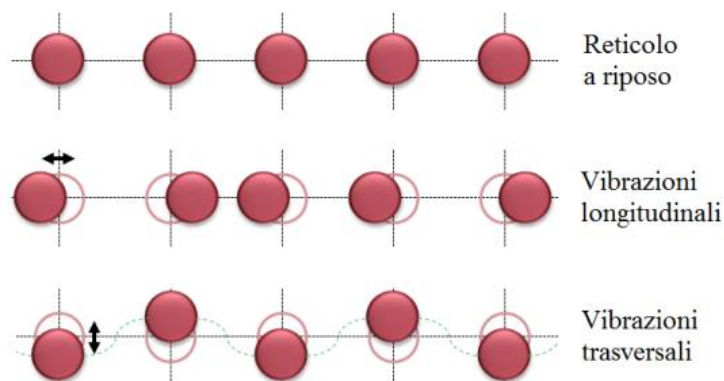


Figura 42: Vibrazioni in un reticolo cristallino [116].

Tali vibrazioni sono caratterizzate da una lunghezza d'onda λ e da una frequenza ν . Pertanto, ad ogni vibrazione è possibile associare un'energia $E = h\nu$, in cui h è la costante di Planck, e una pulsazione $\omega = 2\pi\nu$. Ogni oscillazione può essere descritta da un vettore d'onda \vec{K} con direzione e verso uguali alla propagazione della vibrazione, e modulo definito come:

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (5.14)$$

Le vibrazioni in grado di originare delle diffusioni Raman sono quelle con $K \rightarrow 0$. Quando un raggio di luce monocromatica colpisce la superficie di un solido cristallino, parte della radiazione viene diffusa mediante tre possibili modalità (Figura 43):

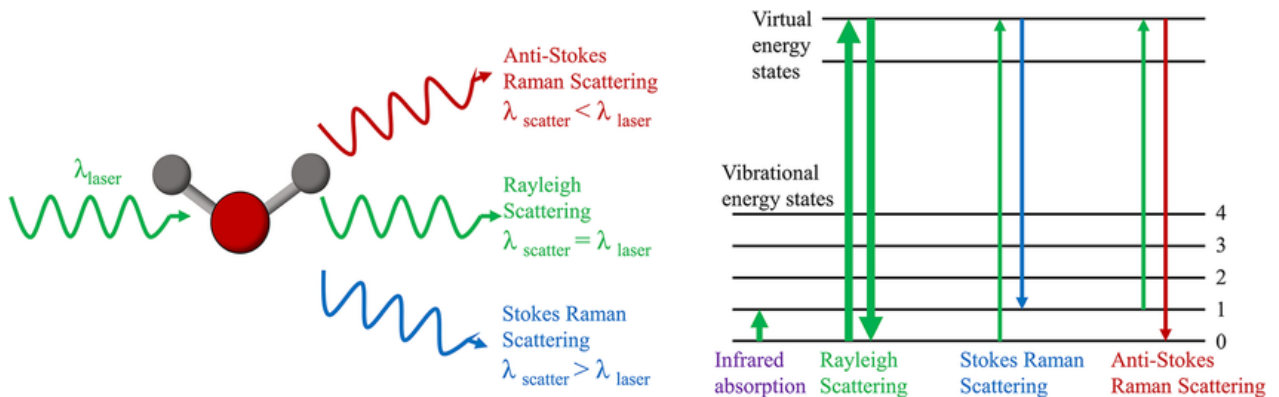


Figura 43: Diffusione Rayleigh, Raman di tipo Stokes e Raman di tipo anti-Stokes [117].

- Diffusione Rayleigh: la maggior parte della luce viene diffusa elasticamente. Il sistema passa da un livello vibrazionale dello stato elettronico fondamentale a un livello a più energetico, per poi ricadere quasi istantaneamente nel livello vibrazionale originale. Si ha un'emissione di una radiazione con lunghezza d'onda uguale a quella del raggio incidente.
- Diffusione Raman di tipo Stokes: parte della luce viene diffusa anelasticamente. Il sistema passa ad uno stato eccitato, per poi ricadere in un livello vibrazionale finale a più *alta* energia di quello iniziale. Si ha un'emissione di una radiazione con lunghezza d'onda *maggiore* di quella del raggio incidente.
- Diffusione Raman di tipo anti-Stokes: anche in questo caso, parte della luce viene diffusa anelasticamente. Il sistema passa ad uno stato eccitato, per poi ricadere in un livello vibrazionale finale a più *bassa* energia di quello iniziale. Si ha un'emissione di una radiazione con lunghezza d'onda *minore* di quella del raggio incidente [118].

Dal punto di vista quantistico, questo fenomeno prevede un'interazione tra fotoni e fononi. Nel caso della diffusione Rayleigh viene emesso un fotone con energia uguale a quella del fotone incidente. Nel processo di diffusione Raman di tipo Stokes, il fotone incidente trasferisce parte della sua energia al reticolo cristallino generando un fonone. Di conseguenza, il fotone emesso avrà un'energia inferiore rispetto a quella del fotone incidente, precisamente ridotta dell'energia associata al fonone generato. Al contrario, nella diffusione Raman di tipo anti-Stokes, il fotone incidente interagisce con un fonone preesistente, assorbendone l'energia. In questo caso, il fotone emesso avrà un'energia maggiore, pari alla somma dell'energia del fotone incidente e di quella del fonone [118].

L'intensità della radiazione diffusa dipende sia dallo scattering elastico che da quello anelastico, ed è strettamente legata alla struttura chimica delle molecole che causano la diffusione. Per effetto Raman, la differenza tra il numero d'onda della luce incidente e quello della luce diffusa è chiamata *Raman shift* (DS). Esso è calcolato come differenza tra il numero d'onda della radiazione osservata S_{oss} e il numero d'onda della radiazione incidente S_{inc} :

$$DS = S_{oss} - S_{inc} \quad (5.15)$$

Lo spettrometro Raman è in grado di generare uno spettro vibrazionale, registrando l'intensità delle componenti che costituiscono la luce diffusa in funzione del *Raman shift*. I picchi sono caratteristici dei moti vibrazionali consentiti nel campione esaminato. La diffusione Stokes dà origine a picchi a valori positivi di *Raman shift*, mentre la diffusione anti-Stokes genera picchi a valori di *Raman shift* negativi, posti in maniera simmetrica rispetto ai picchi Stokes. Tuttavia, le componenti anti-Stokes sono meno intense rispetto a quelle Stokes, poiché a temperatura ambiente il numero di fononi disponibili per interagire con i fotoni incidenti è ridotto. Con l'aumento della temperatura, il numero di fononi cresce, e di conseguenza l'intensità delle componenti anti-Stokes aumenta rispetto a quella delle componenti Stokes corrispondenti [116].

5.5.2 Strumentazione Raman

Lo strumento impiegato per la spettroscopia Raman (Figura 44) è composto dai seguenti elementi:

- Sorgente laser: emette il raggio che colpisce il campione.
- Sistema di campionamento: dirige il raggio laser sul campione e raccoglie il segnale Raman generato.
- Sistema di separazione: distingue il segnale Raman dalla luce diffusa elasticamente.
- Interferometro: crea un'interferenza costruttiva tra radiazioni con la stessa lunghezza d'onda.
- Sistema di rilevazione: utilizza un detector a semiconduttore per misurare il segnale.

Un aspetto fondamentale dello spettrofotometro Raman è la sorgente di eccitazione, che può operare in diverse lunghezze d'onda, come nell'UV, nel visibile o nel vicino infrarosso. Pertanto, la scelta della sorgente influisce su tutte le altre caratteristiche dello strumento.

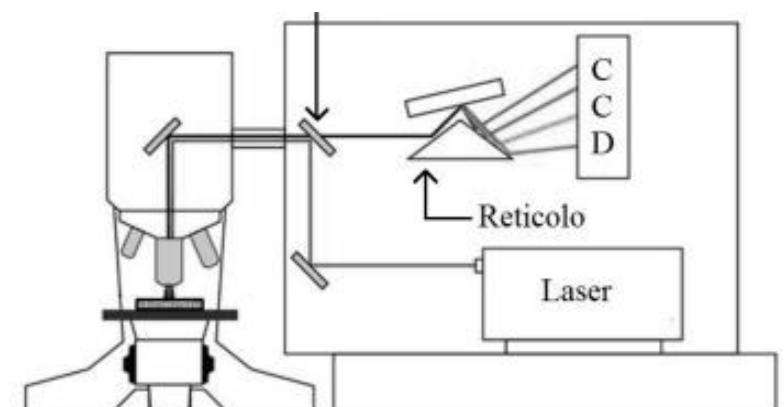


Figura 44: Spettrofotometro Raman schematizzato [116].

5.6 Spettroscopia ICP-MS

La spettroscopia ICP-MS, acronimo di *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, è una tecnica analitica impiegata per analisi qualitative e quantitative, finalizzata all'identificazione della composizione chimica di un campione specifico. Questa tecnologia permette di

determinare con precisione la quantità di sostanze inorganiche, metalliche e non metalliche, anche in concentrazioni molto basse, dell'ordine dei ppm. La tecnica combina due metodologie: l'induzione di plasma accoppiato induttivamente (ICP) e la spettrometria di massa (MS). La prima consente una ionizzazione del materiale, mentre la seconda permette di separare e rilevare gli ioni generati.

5.6.1 Plasma ad accoppiamento induttivo

Il plasma è un gas ionizzato ad alta energia, composto da ioni positivi ed elettroni liberi. Questo stato di aggregazione è responsabile di un processo di ionizzazione che porta alla completa atomizzazione della maggior parte delle molecole del campione. La generazione del plasma avviene mediante l'induzione di un gas inerte, tipicamente argon, che risulta più economico dell'elio. La maggior parte degli elementi chimici può essere quasi completamente ionizzata dalla sorgente al plasma (con una percentuale di ionizzazione tra il 90% e il 100%), mentre altri materiali mostrano gradi di ionizzazione significativamente più bassi. Come si evidenzia in Figura 45 il ferro (Fe), il metallo impiegato per il drogaggio dell'ossido di cerio nel presente lavoro di tesi, presenta un elevato grado di ionizzazione: questo rende la tecnica ICP-MS molto efficace per la sua determinazione in tracce [120].

100% - 90%		80% - 50%		50% - 30%		< 10%												
H							He											
Li	Be					B	C	N	O	F	Ne							
Na	Mg					Al	Si	P	S	Cl	Ar							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figura 45: Grado di ionizzazione percentuale degli elementi nel plasma ICP [119].

Il plasma viene generato tramite tre tubi di quarzo concentrici, noti come torcia. Nel tubo interno, chiamato iniettore, viene introdotto il campione da analizzare. Intorno all'iniettore scorre un flusso tangenziale di argon, fondamentale per la produzione del plasma. Nel tubo esterno, invece, circola altro argon con l'obiettivo di raffreddare le tubazioni e prevenire la fusione della torcia. Infatti, per effetto Joule, la torcia al plasma può raggiungere temperature vicine ai 10000°C. L'intero sistema è avvolto da una bobina di induzione in rame, che interagisce con un generatore di radiofrequenza. Questa interazione genera una corrente alternata ad alta frequenza, la quale induce un campo elettromagnetico variabile. Quando viene applicata una scarica ad alta tensione nella torcia, una parte del gas si ionizza, creando una miscela di elettroni liberi, ioni argon positivi e altre specie ionizzate. Il campo elettromagnetico, accelerando queste particelle, porta a collisioni con altri atomi di argon. Se tali collisioni possiedono sufficiente energia, gli atomi di argon vengono ionizzati, dando origine a una reazione a catena: si viene a creare il plasma, che è estremamente reattivo e permette la decomposizione, atomizzazione e ionizzazione degli elementi presenti nel campione [119].

5.6.2 Strumentazione ICP-MS

I principali componenti dell'apparecchiatura per l'analisi ICP-MS sono: il sistema di introduzione del campione, la sorgente di generazione degli ioni, il sistema di estrazione, le lenti ioniche, l'analizzatore di massa e il rilevatore (Figura 46).

Inizialmente, il campione viene aspirato mediante una pompa peristaltica all'interno di una camera di nebulizzazione. Qui, il nebulizzatore converte il campione liquido in un aerosol fine,

facilitandone il trasporto nel plasma. L'aerosol generato viene successivamente introdotto nella camera di nebulizzazione, dove le goccioline vengono separate. Le particelle più grandi vengono scartate, mentre quelle più piccole, contenenti il campione di interesse, vengono dirette verso il plasma. Questo processo è cruciale per garantire che solo le particelle più fini raggiungano il plasma, ottimizzando così l'efficienza dell'analisi e migliorando sia la precisione che la sensibilità della misurazione. Il campione nebulizzato e separato è quindi inserito nella torcia al plasma, dove avviene la ionizzazione. Successivamente, il sistema di estrazione raccoglie gli ioni, trasferendoli dalla pressione atmosferica ad un alto grado di vuoto. Gli ioni vengono poi separati nell'analizzatore di massa, che utilizza un filtro di massa a quadrupolo per differenziare il loro percorso in base al rapporto massa/carica (m/z). Infine, il rivelatore produce un segnale elettrico proporzionale alla concentrazione degli ioni nel campione, amplificando il flusso di elettroni generato quando gli ioni colpiscono una superficie di rilevamento. Questo processo produce un segnale di output misurabile, che può essere utilizzato per determinare la quantità di elementi presenti nel campione analizzato [122].

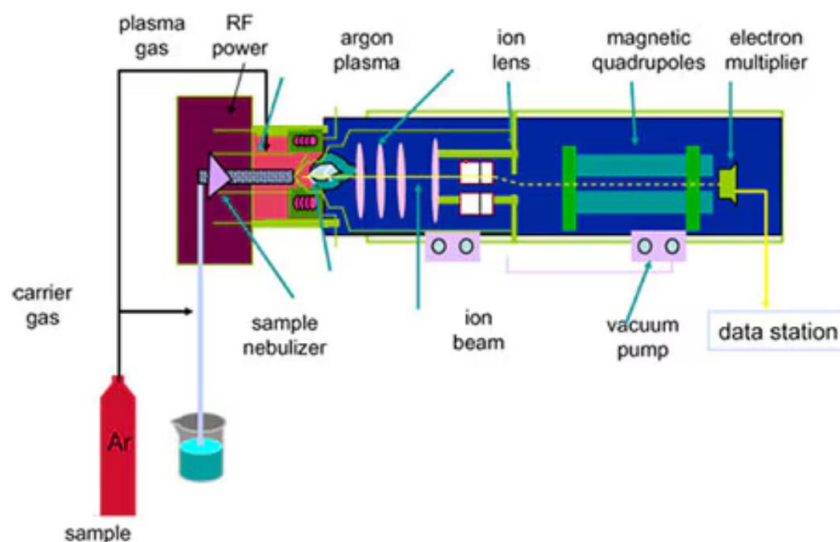


Figura 46: Rappresentazione schematica dello strumento ICP-MS [121].

Il sistema di ablazione laser o la vaporizzazione elettrotermica consentono l'introduzione diretta di campioni solidi, quali polveri, nell'ICP-MS. In questo modo, è possibile utilizzare un raggio laser focalizzato per vaporizzare piccole quantità di materiale solido e trasportarle nella fase gassosa per l'analisi.

5.7 Analisi al TEM

Il TEM (*transmission electron microscope*) è una tecnica di microscopia elettronica che utilizza un fascio di elettroni per attraversare un campione ultrafine, permettendo di ottenere immagini ad alta risoluzione (HRTEM) e informazioni chimiche dettagliate ad una risoluzione spaziale fino a dimensioni atomiche (<1 nm). Le principali tecniche analitiche associate al TEM includono la spettroscopia di energia dispersiva (EDX), la spettroscopia di perdita di energia degli elettroni (EEL) e la microscopia elettronica di trasmissione filtrata per energia (EFTEM). Queste metodologie sono impiegate per condurre analisi chimiche sia qualitative che quantitative sui campioni esaminati [123]. Il TEM offre una risoluzione spaziale migliore rispetto al SEM [124], ma presenta anche alcuni svantaggi: infatti, nella procedura analitica, è necessario un alto grado di vuoto e la presenza di sezioni di campione ultrafini, che possono essere larghe solo alcune decine di nanometri, per consentire agli elettroni di viaggiare attraverso i campioni. Questa preparazione avviene mediante la deposizione di un campione

diluito contenente il materiale di interesse su reti di supporto o film, rendendo così possibile l'analisi TEM senza compromettere la qualità delle immagini ottenute.

5.7.1 Strumentazione TEM

In Figura 47 è rappresentato schematicamente un moderno TEM. Esso è caratterizzato da un sistema di illuminazione, un portacampioni, un sistema di lenti a obiettivo, un sistema di ingrandimento, un sistema di acquisizione dati e un sistema di analisi chimica.

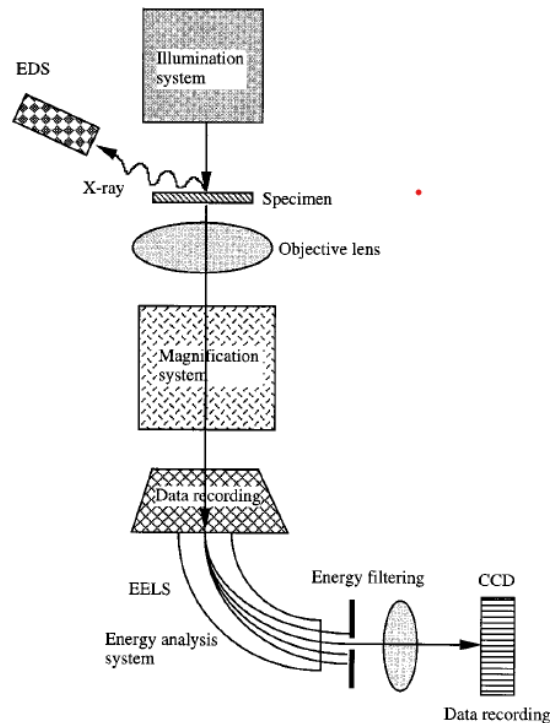


Figura 47: Rappresentazione schematica di un microscopio TEM [125].

Il cannone elettronico rappresenta il cuore del sistema di illuminazione e utilizza solitamente una sorgente di emissione termoionica costituita da uno specifico materiale, il LaB_6 , o una sorgente a emissione di campo. Il LaB_6 fornisce un'elevata corrente di illuminazione, ma la densità di corrente e la coerenza del fascio risultano inferiori rispetto a quelle di una sorgente a emissione di campo. Il sistema di illuminazione include anche le lenti condensatrici, fondamentali per focalizzare con precisione il fascio di elettroni. Il portacampioni riveste un ruolo cruciale nell'analisi strutturale, consentendo osservazioni di fenomeni generati da trattamenti termici, elettrici o meccanici, e offrendo la possibilità di studiare le proprietà fisiche delle singole nanostrutture. Le lenti a obiettivo costituiscono il fulcro del TEM, poiché determinano il livello massimo di risoluzione delle immagini. Il sistema permette di ottenere ingrandimenti fino a 1,5 milioni di volte. Il sistema di acquisizione dati è generalmente digitale e utilizza un dispositivo ad accoppiamento di carica (CCD), che permette un'elaborazione precisa e la quantificazione accurata delle informazioni raccolte. Per quanto riguarda l'analisi chimica, questa si basa sulla spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X (EDS) e sulla spettroscopia di perdita di energia degli elettroni (EELS). Questi due metodi, impiegati in modo complementare, consentono di determinare con precisione la composizione chimica del campione analizzato [125].

5.7.2 Analisi dei campioni di nanoceria al TEM

L'analisi è stata condotta mediante lo strumento Thalos F200X (Thermo Fisher), dotato di quattro rivelatori a deriva di silicio (SDD) per la spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X (EDX). Per la preparazione dei campioni, le polveri sono state disperse e sonicate in alcol

isopropilico e successivamente depositate su griglie di rame con film di carbonio forato. I campioni sono stati puliti mediante l'utilizzo del plasma, costituito da un'atmosfera di argon. Successivamente, per l'analisi dei dati sono stati usati i software Velox (Thermo Scientific) e Gatan Microscopy Suite (Gatan). Il modello strutturale utilizzato è quello della ceria, presente nel *Crystallography Open Database* (COD ID: 4343161).

6 Procedura sperimentale

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è la progettazione e la sintesi di nanocatalizzatori di ossido di cerio per la produzione fotocatalitica di idrogeno a partire da una soluzione acquosa di metanolo al 10% in volume. Per incrementare la fotoattività dei campioni, si è pensato di ricorrere ad un'operazione di drogaggio, selezionando come metallo da utilizzare il ferro, scelto per la sua ottima compatibilità ambientale e il basso costo. Come già accennato, le metodologie di preparazione della nanoceria descritte in letteratura sono estremamente varie. In questo studio si è scelto di confrontare due differenti procedure di sintesi e di analizzare come queste influenzino le caratteristiche chimico-fisiche dei catalizzatori preparati, il loro effettivo drogaggio mediante gli eteroatomi di ferro e, conseguentemente, la loro attività alla luce visibile.

I due protocolli di sintesi proposti si basano sul meccanismo della precipitazione. Il primo, meno complesso, avviene in ambiente acquoso e prevede la dispersione dei precursori e il successivo utilizzo di un agente precipitante quale l'ammoniaca. La seconda procedura prevede l'utilizzo delle micelle inverse: si tratta di un metodo innovativo e versatile, che permette di confinare lo spazio in cui avviene la precipitazione per controllare la crescita delle particelle e renderne omogenee le dimensioni. Le micelle inverse sono costituite da un tensioattivo non ionico, il *Brij C10*, che si dispone intorno ad ogni goccia di soluzione acquosa contenente i precursori disciolti. In questa configurazione, le teste idrofile del tensioattivo delimitano la *pool* in cui avviene la precipitazione, mentre le code idrofobe puntano verso l'esterno, rappresentato da una fase oleosa costituita dal cicloesano.

Per entrambe le tecniche di sintesi, si è provveduto alla preparazione di campioni di ceria pura e drogata con concentrazione molare di ferro pari al 2.5% e al 5%. I fotocatalizzatori sono stati scrupolosamente analizzati con differenti tecniche di caratterizzazione, che hanno permesso di apprezzare le peculiarità che ciascun metodo di preparazione conferisce ai campioni sintetizzati. Il risultato dei test fotocatalitici, condotti interamente presso l'Università degli Studi di Salerno, ha evidenziato la maggiore attività del sistema micelle rispetto ai campioni preparati mediante semplice precipitazione acquosa. Per questo motivo, si è scelto di "infiltrare" la serie di catalizzatori preparati con l'utilizzo del *Brij C10*, provvedendo alla sintesi di campioni con una concentrazione molare di ferro pari all'1% e all'1.5%.

Di seguito sono riportate le descrizioni dei due protocolli di sintesi.

6.1 Protocollo di sintesi in micelle inverse

Come accennato, il protocollo di sintesi in micelle inverse è il più complesso tra i due proposti. Le sostanze chimiche utilizzate sono elencate in Tabella 5:

Sostanza	Quantità	Numero CAS	
Cicloesano	100 mL	110-82-7	Sigma-Aldrich: ACS reagent \geq 99.5%
<i>Brij C10</i>	8.2 g	9004-95-9	Sigma-Aldrich: average $M_n \sim 683$
Nitrato di Cerio esaidrato	*	10294-41-4	Sigma-Aldrich: 99.99% trace metals
Cloruro di Ferro	*	7705-08-0	Sigma-Aldrich: reagent grade 97%
Ammoniaca	5.4 mL	1336-21-6	Sigma-Aldrich: ACS reagent 28-30%
1-butanol	4 mL	71-36-3	Sigma-Aldrich: ACS reagent \geq 99.4%

Etanolo	~200 mL	64-17-5	Sigma-Aldrich: puriss $\geq 99.8\%$
----------------	---------	---------	-------------------------------------

Tabella 5: Prodotti chimici utilizzati nel protocollo di sintesi in micelle inverse

La quantità di precursori di cerio e ferro utilizzati dipende dalla percentuale molare di ferro drogante del campione preparato. Nello specifico, il calcolo delle quantità necessarie è stato ottenuto mediante la seguente equazione:

$$massa_{composto} = M * x * V * M_w \quad (6.1)$$

Dove:

- M: è la molarità della soluzione. In questa procedura è pari a 0.5 mol L⁻¹.
- x: è la frazione molare dell'elemento considerato. Per il ferro assume valori pari a 0, 0.01, 0.015, 0.025 e 0.05, mentre per il cerio è pari rispettivamente a 1, 0.99, 0.985, 0.975 e 0.95.
- V: è il volume della soluzione. In questo caso è pari a 5.4 mL.
- M_w: è il peso molecolare del composto. Per il cloruro di ferro è pari a 162.2 g mol⁻¹, mentre per il nitrato di cerio esaidrato vale 434.23 g mol⁻¹.

Sono riportate in Tabella 6 le quantità utilizzate per ogni tipo di campione sintetizzato:

% molare di Ferro	Cloruro di Ferro	Nitrato di Cerio esaidrato
CeO₂ pura	-	1.1724 g
Fe 1%	0.0044 g	1.1607 g
Fe 1.5%	0.0066 g	1.1548 g
Fe 2.5%	0.0110 g	1.1431 g
Fe 5%	0.0220 g	1.1138 g

Tabella 6: Quantità di precursori utilizzate nella preparazione dei campioni con differente carica molare di Fe.

Preparazione dei reagenti

Il primo step consiste nella preparazione dei precursori. Il cloruro di ferro e il nitrato di cerio esaidrato vengono pesati e disciolti in 5.4 mL di acqua bidistillata, in modo da ottenere una soluzione acquosa con una concentrazione 0.5 M. Il volume della soluzione è stato scelto in modo da ottenere un valore del parametro w , definito come il rapporto molare acqua-tensioattivo, pari a 25. Successivamente, si procede alla preparazione del sistema olio/tensioattivo. 8.2 g di *Brij C10* ($M_w = 683$ g mol⁻¹) vengono pesati su un becher, che viene poi riscaldato su una piastra fino a completa fusione del tensioattivo. A questo punto, 100 mL di cicloesano vengono aggiunti al becher e il sistema viene mantenuto a temperatura ambiente (25 °C) e agitato mediante un'ancoretta al fondo.

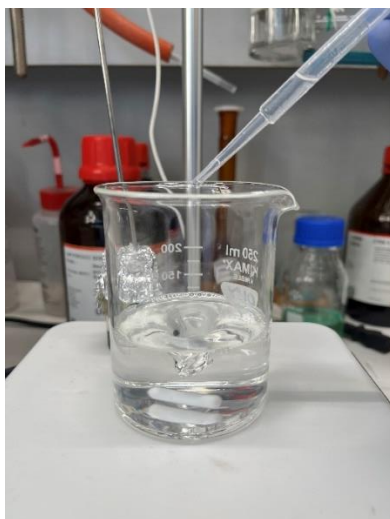


Figura 48: Fase olio-tensioattivo prima dell'aggiunta della soluzione acquosa

Reazione

La reazione inizia con l'aggiunta dei precursori alla fase olio-tensioattivo. La soluzione acquosa viene aggiunta molto lentamente, goccia per goccia, mantenendo il sistema stabile ed evitando la formazione di flocculi (Figura 49a). Alternativamente ai precursori, il protocollo prevede l'aggiunta di 4 mL di 1-butanol, che funge da co-surfattante stabilizzando e illimpidendo il sistema, che tende ad intorbidirsi a causa del *dropping* della soluzione acquosa (Figura 49b).

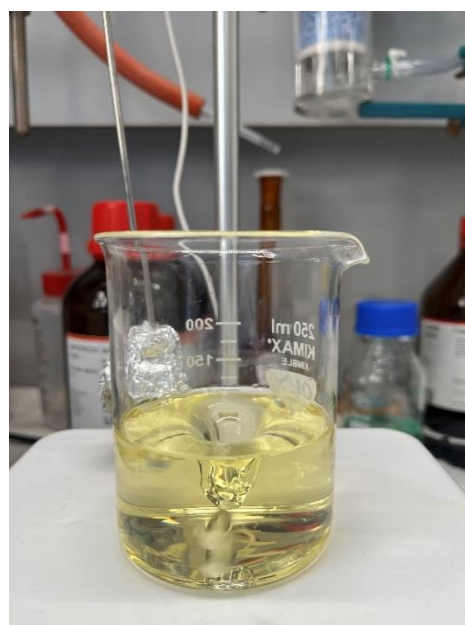


Figura 49: *Dropping* della soluzione acquosa: inizio (a) e fine (b).

L'ultima fase prevede l'aggiunta dell'agente precipitante, l'ammoniaca, con un volume pari a quello della soluzione acquosa (5.4 mL) mediante l'utilizzo di una siringa. La diffusione delle gocce di ammoniaca nelle micelle induce la precipitazione controllata dell'idrossido di cerio che conferisce alla soluzione un colore marrone/viola (Figura 50a). La reazione prosegue,

sottoposta ad uno *stirring* continuo, per 1.5 ore. Dopo questo tempo, il sistema presente un colore giallastro (Figura 50b).

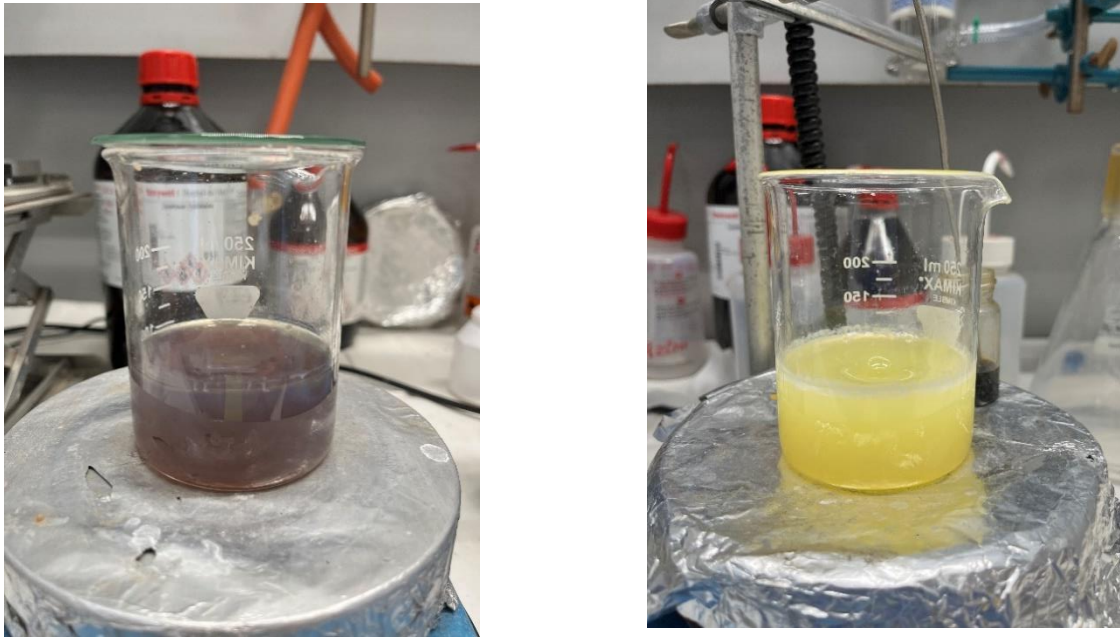


Figura 50: Aggiunta dell'ammoniaca (a) e fine della reazione (b).

Lavaggio

Per rimuovere la fase oleosa e i precursori non reagiti, il sistema viene sottoposto a delle operazioni di lavaggio. La soluzione viene divisa in quattro tubi da centrifuga di peso comparabile e successivamente centrifugata, per separare la fase solida. I parametri inseriti in centrifuga sono:

- Velocità: 10000 rpm.
- Tempo: 10 minuti.
- Temperatura: 17°C.

A questo punto avviene la separazione tra il precipitato, adeso alle pareti dei tubi da centrifuga, e il surnatante.

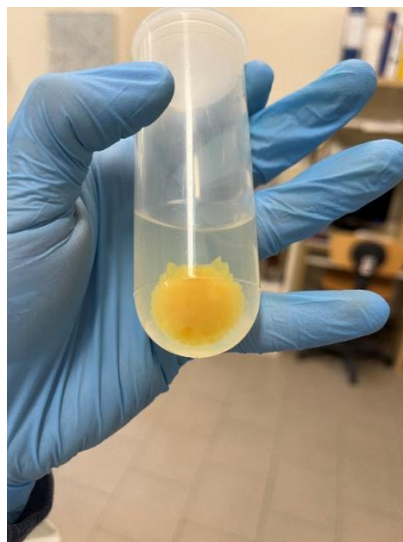


Figura 51: Precipitato e surnatante dopo un ciclo di centrifuga.

Il materiale viene in seguito sottoposto a due lavaggi con etanolo. Per migliorare l'efficienza di ogni lavaggio e facilitare la dispersione dell'etanolo nelle particelle di precipitato, viene eseguito un bagno in ultrasuoni di 15 minuti e successivamente una centrifuga per separare nuovamente il surnatante dalla fase solida. Dopo la terza e ultima centrifuga, l'etanolo viene rimosso e i tubi da centrifuga contenenti il materiale vengono lasciati sotto cappa per due giorni, coperti da uno strato di parafilm bucherellato.

Calcinazione

Dopo due giorni, il materiale essiccato viene recuperato dai tubi e macinato manualmente con l'utilizzo di un mortaio. La sottile polvere ottenuta viene disposta su una o più navicelle in ceramica e calcinata in una stufa *Red Stove*. La fase di calcinazione aumenta la cristallinità del campione e rimuove l'umidità presente nel sistema.

Una temperatura di calcinazione elevata aumenta l'efficacia del processo, ma può causare il collasso dei pori e una conseguente riduzione dell'area superficiale specifica del catalizzatore. I parametri inseriti in stufa sono:

- Temperatura: 120 °C.
- Tempo: 6 ore.

Successivamente, il campione sintetizzato viene recuperato e stoccato in una eppendorf da 1 g. Mediamente, da ogni sintesi è possibile ricavare 300 mg di catalizzatore.



Figura 52: Polvere di ceria su navicella post calcinazione.

6.2 Protocollo di sintesi per precipitazione in ambiente acquoso

Nella procedura di sintesi mediante semplice precipitazione in ambiente acquoso non si ricorre all'utilizzo di micelle. Pertanto, non è necessario né l'utilizzo del tensioattivo (*Brij C10*), né della fase organica (cicloesano) e né del co-surfattante (1-butanolo).

La preparazione dei reagenti segue la procedura precedentemente descritta. I precursori, rispettando le quantità indicate in Tabella 6, vengono disciolti in 5.4 mL di acqua bidistillata. La soluzione acquosa ottenuta viene inserita in un becher e mantenuta in agitazione mediante un'ancoretta sul fondo. Successivamente viene aggiunto l'agente precipitante, l'ammoniaca, con un volume pari a quello della soluzione acquosa (5.4 mL). Il sistema viene lasciato in *stirring* per soli 30 minuti, in quanto l'ammoniaca non deve diffondere all'interno delle micelle.

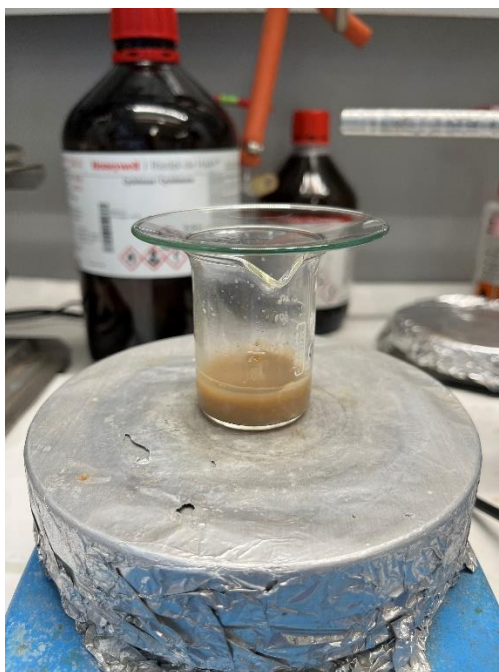


Figura 53: Precipitazione in ambiente acquoso.

Il materiale ottenuto viene centrifugato e successivamente lavato solo una volta con etanolo, senza l'utilizzo degli ultrasuoni. Anche in questo caso, dopo il lavaggio, il campione viene lasciato sotto cappa per due giorni e in seguito macinato e calcinato alle stesse condizioni già di temperatura e durata già descritte nel protocollo di sintesi in micelle inverse. Il campione sintetizzato viene recuperato e stoccato in una eppendorf da 1g. Mediamente, da ogni sintesi è possibile ricavare 400 mg di catalizzatore.

6.3 Prove fotocatalitiche: set up e condizioni operative

I test fotocatalitici sono stati condotti in un reattore cilindrico di tipo batch, di diametro pari a 2.5 cm e altezza pari a 18 cm. Il sistema è irradiato da quattro lampade a luce visibile da 8 W, caratterizzate da una lunghezza d'onda compresa nel range 400-700 nm. Le lampade circondano il reattore e sono posizionate tutte ad uguale distanza da quest'ultimo, pari a 3 cm. Al di sopra del reattore è posta una ventola che impedisce che la temperatura della reazione superi i 28°C. Per le prove fotocatalitiche è stata preparata una soluzione acquosa da 80 mL di metanolo al 10% in volume, al cui interno è disciolto il catalizzatore, con un dosaggio pari ad 1 g L⁻¹. Pertanto, per ogni test, vengono impiegati circa 80 mg di nanoceria. Attraverso un sistema di ricircolazione esterno, una pompa peristaltica garantisce il continuo miscelamento della sospensione nel reattore: in questo modo non si creano zone morte all'interno del sistema. Inoltre, nel reattore viene insufflata una portata fissa di azoto, pari a 0.250 NL min⁻¹, che ha il compito di strappare i prodotti gassosi delle reazioni che avvengono. Il sistema viene lasciato al buio per 60 minuti e successivamente esposto all'illuminazione delle lampade per 240 minuti. L'acquisizione dei dati avviene attraverso l'utilizzo di un analizzatore di gas (ABB, Advance Optima AO2000) che, tramite il software LabVIEW a cui è collegato, monitora costantemente la portata di idrogeno prodotto dal sistema.

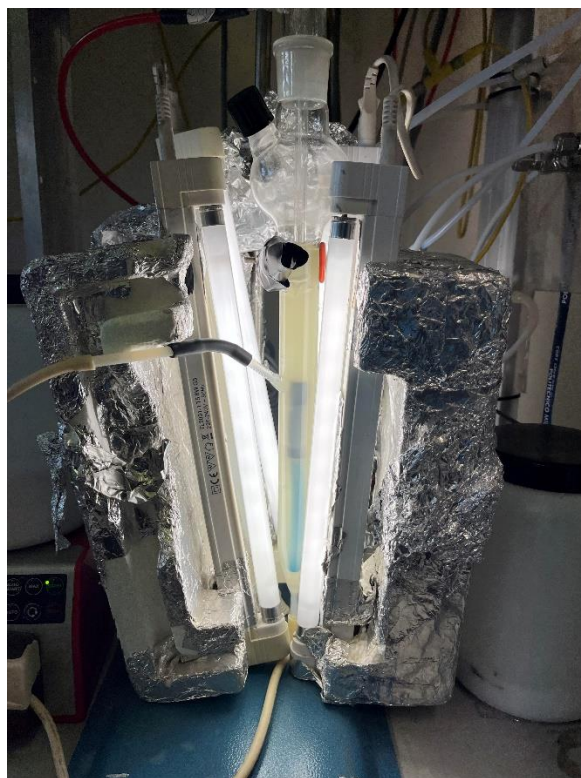


Figura 54: Reattore cilindrico utilizzato per le prove di fotocatalisi.

7 Discussione dei risultati

Il presente capitolo è dedicato alla presentazione e alla discussione dei risultati ottenuti a seguito dell'elaborazione dei dati sperimentali. Sono presenti sia le caratterizzazioni chimico-fisiche dei campioni sintetizzati che gli esiti dei test catalitici, condotti nei laboratori dell'Università degli Studi di Salerno. In particolare, le tecniche di caratterizzazione impiegate sono la diffrazione dei raggi X, l'adsorbimento di N_2 , la spettroscopia UV-Vis, la misura di fotoluminescenza (PL), l'analisi al TEM, la spettroscopia Raman e la spettroscopia ICP-MS.

7.1 Analisi XRD

L'analisi basata sulla diffrazione dei raggi X è stata impiegata per studiare le proprietà cristallografiche dei campioni di nanoceria preparati. La Figura 55 mostra i diffrattogrammi dei catalizzatori sintetizzati seguendo il protocollo delle micelle inverse.

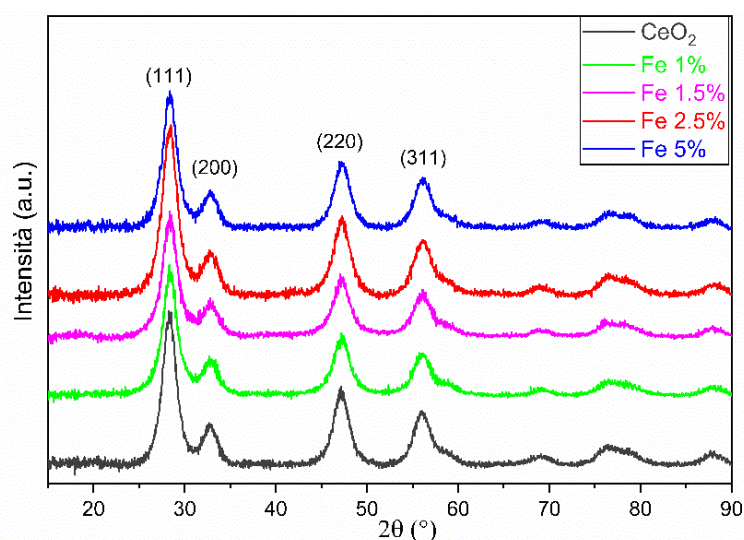


Figura 55: Diffrattogrammi dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.

Si può notare che, sia in forma pura che in forma drogata, i nanocatalizzatori analizzati presentano un diffrattogramma corrispondente alla struttura cubica a facce centrate (fcc) della fluorite. In particolare, in accordo con i file JCPDS (34-394) installati sul programma *High Score Plus*, il diffrattogramma di ogni campione è riconducibile a quello dell'ossido di cerio. A questo proposito, è possibile associare rispettivamente i quattro picchi più intensi a 28.5° , 33.3° , 47.1° e 56.1° ai piani cristallini (111), (200), (220) e (311): la corrispondenza tra gli angoli di diffrazione ottenuti nell'analisi XRD e i valori di 2θ riportati nel database dimostra l'efficacia del protocollo di sintesi. Nei campioni contenenti ferro è possibile notare l'assenza di picchi aggiuntivi evidenti, indice del fatto che quest'ultimo non contribuisce alla formazione di altre fasi cristalline anche ad alti livelli di drogaggio. La presenza del ferro è comunque riscontrabile analizzando attentamente ogni diffrattogramma. In particolare è possibile notare, all'aumentare del contenuto del ferro, un progressivo spostamento dei profili verso valori crescenti di 2θ , come si evidenzia dal focus sul picco di diffrazione più intenso (Figura 56), corrispondente al piano cristallino (111). Questo effetto è legato alla contrazione del reticolo e permette di ipotizzare una riuscita sostituzione isomorfa degli ioni Ce^{4+} (raggio ionico = 0.97 Å, numero di coordinazione = 8) con gli ioni Fe^{3+} più piccoli (raggio ionico = 0.78 Å, numero di coordinazione = 8) [126].

Per verificare questa correlazione e valutare la struttura cristallina delle polveri sintetizzate, sono stati calcolati il parametro di cella mediante l'utilizzo del software *Unit Cell* e la dimensione media dei cristalliti utilizzando l'equazione di Scherrer, scegliendo come picco di riferimento il più intenso, ossia quello a 28.5° e corrispondente al piano cristallino (111). I risultati sono riportati in Tabella 7.

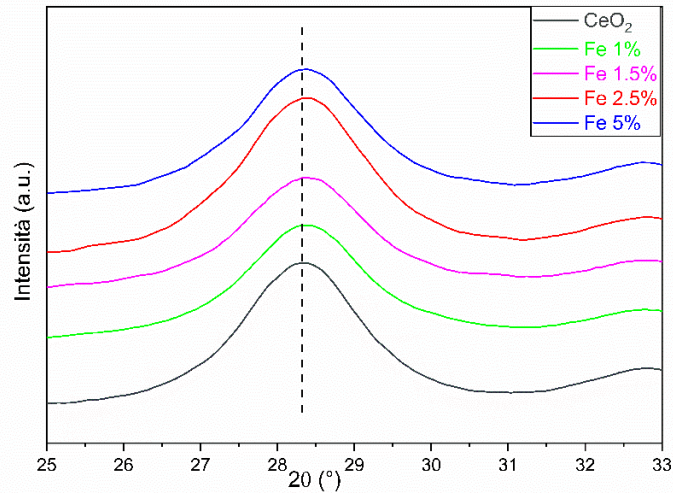


Figura 56: Focus sul picco di diffrazione più intenso.

Campione	Parametro di cella (Å)	Dimensione media dei cristalliti (Å)
CeO₂	$5.4264 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	43
Fe 1%	$5.4252 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	43
Fe 1.5%	$5.4227 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	42
Fe 2.5%	$5.4183 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	40
Fe 5%	$5.4165 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	42

Tabella 7: Calcolo del parametro di cella e della dimensione media dei cristalliti per i campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.

Come si evince dai calcoli, l'ossido di cerio puro presenta il valore più elevato per il parametro di cella, che diminuisce linearmente all'aumentare del quantitativo di ferro, in accordo con la legge di Vegard [127] (Figura 57). Un andamento analogo può essere riscontrato nella dimensione media dei cristalliti, che si aggira intorno ai 4 nm per tutti i campioni: ciò evidenzia l'importanza dell'utilizzo delle micelle inverse nella precipitazione, molto efficaci nel generare nanocristalli estremamente piccoli [128]. Infatti, la crescita dei cristalli è limitata dalle dimensioni ridotte dello spazio confinato in cui avviene la precipitazione.

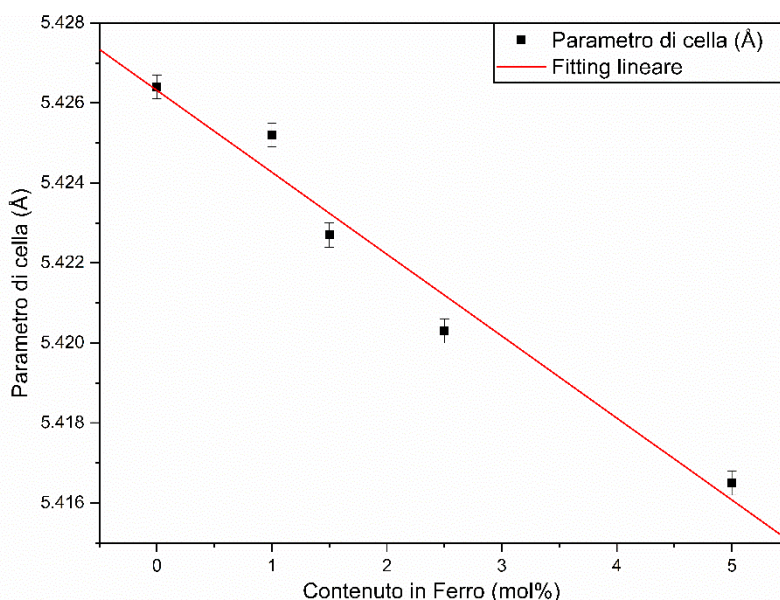


Figura 57: Andamento del parametro di cella al variare della carica di Fe.

Per confronto, nella Figura 58 sono presenti i diffrattogrammi dei campioni sintetizzati mediante precipitazione ma senza l'utilizzo delle micelle inverse (NM).

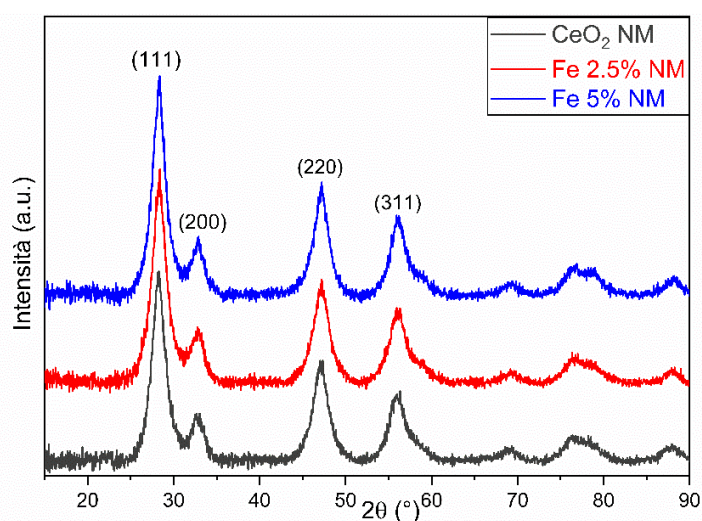


Figura 58: Diffrattogrammi dei campioni di ceria pura e drogata del sistema senza micelle.

Rispetto a quanto osservato per i campioni con le micelle, è possibile notare uno spostamento meno accentuato dei profili all'aumentare del contenuto del ferro. Questo aspetto è confermato dai valori calcolati del parametro di cella, che mostrano una diminuzione trascurabile all'incrementare del ferro drogante: tale aspetto indica pertanto che la sostituzione isomorfa degli ioni Ce^{4+} con gli ioni Fe^{3+} , se avviene, non è rilevante.

Campione	Parametro di cella (Å)	Dimensione media dei cristalliti (Å)
CeO₂	$5.44569 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	39
Fe 2.5%	$5.44509 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	39

Fe 5%	$5.44021 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	44
--------------	-------------------------------	----

Tabella 8: Calcolo del parametro di cella e della dimensione media dei cristalliti per i campioni di ceria pura e drogata del sistema senza micelle.

7.2 Adsorbimento/desorbimento di N₂

Le misure di area superficiale specifica e porosimetria sono state effettuate mediante adsorbimento e desorbimento di azoto (N₂) a bassa temperatura (77 K). La forma delle isoterme di adsorbimento per i campioni sintetizzati con le micelle inverse (Figura 59) è riconducibile alle curve di tipo IV, caratteristica dei materiali mesoporosi, con pori di dimensione compresa tra i 2 e i 50 nm. Nella parte iniziale dei profili, a bassi valori di pressione relativa, è presente un “gomito” causato dall’adsorbimento monostrato-multistrato del gas e dalla successiva condensazione nei pori. La forma del ciclo d’isteresi è correlabile al tipo H2: i pori presenti presenterebbero pertanto la tipica forma “a collo di bottiglia” [106].

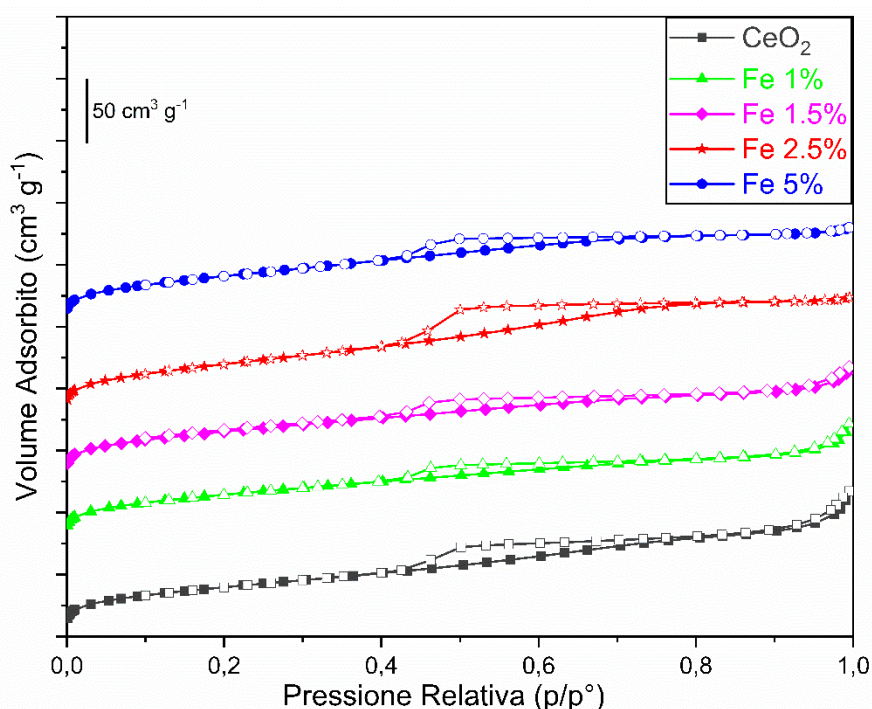


Figura 59: Isoterme di adsorbimento dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.

Il ramo di desorbimento è caratterizzato da un andamento piuttosto ripido all’interno del ciclo, che può essere dovuto al blocco dei pori o all’evaporazione indotta dal fenomeno della cavitazione [104].

Nella Tabella 9 è possibile osservare l’area superficiale dei nanocatalizzatori, calcolata utilizzando il metodo BET, e il volume dei pori.

Campione	Area superficiale (m ² /g)	Volume dei pori (cm ³ /g)
CeO₂	142	0.182
Fe 1%	140	0.139
Fe 1.5%	143	0.134
Fe 2.5%	163	0.153

Tabella 9: Area superficiale e volume dei pori dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.

Tutte le polveri sintetizzate utilizzando il protocollo con le micelle inverse sono caratterizzate da un'area superficiale specifica molto elevata, superiore ai $140 \text{ m}^2/\text{g}$, e maggiore di $160 \text{ m}^2/\text{g}$ per il campione con la percentuale molare di ferro drogante pari al 2.5%.

La distribuzione dimensionale dei pori (Figura 60) è stata valutata per ogni campione con il metodo BJH, applicato al ramo di desorbimento. In tutti i catalizzatori è possibile notare una distribuzione piuttosto stretta e molto omogenea, centrata attorno a 3.7 nm. Il campione di ceria drogato al 2.5% molare di ferro presenta, rispetto agli altri campioni drogati, uno spostamento della distribuzione verso valori leggermente più elevati.

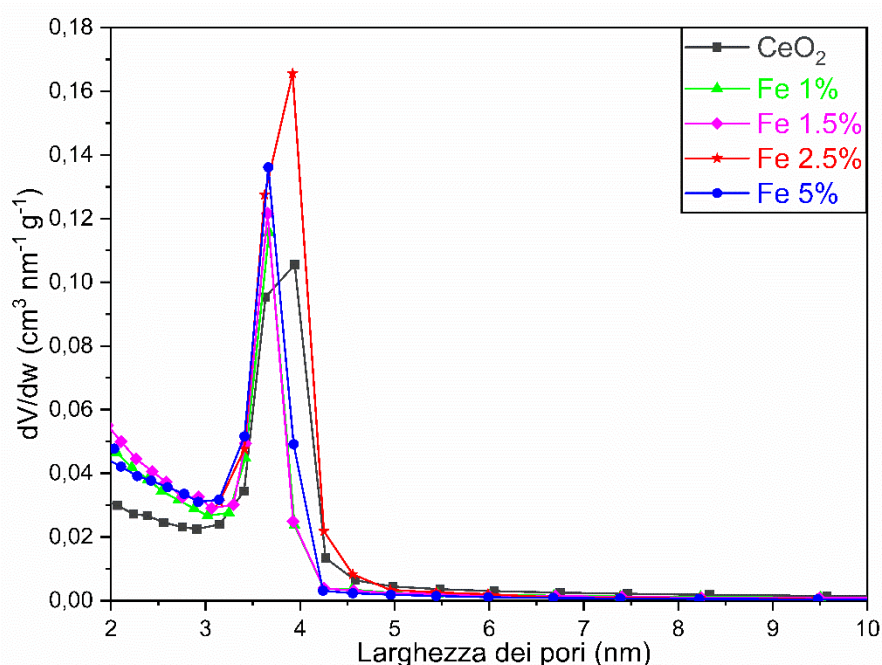


Figura 60: Distribuzione dimensionale dei pori dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.

Per quanto concerne i catalizzatori sintetizzati senza l'utilizzo delle micelle inverse, sono riportati in Figura 61 (a, b) le isoterme di adsorbimento e la distribuzione dimensionale dei pori, quest'ultima calcolata sempre con il metodo BJH applicato al ramo di desorbimento. In questo caso, il profilo delle isoterme per tutti e tre i campioni è riconducibile alla tipologia II e forma un ciclo di isteresi di tipo IV, più schiacciato rispetto al sistema micelle: l'incremento del volume di azoto adsorbito, al variare della pressione relativa, è più graduale e la forma dell'isteresi suggerisce una differente porosità rispetto ai campioni precedentemente analizzati, caratteristica delle particelle di tipo "plate-like". La distribuzione dimensionale evidenzia importanti differenze con i campioni sintetizzati con le micelle inverse. Infatti, pur presentando un valore massimo compreso tra 3.5 e 4 nm, analogo a quello visto nel sistema micelle, il profilo della distribuzione è molto meno omogeneo rispetto a quanto osservato nei campioni precedentemente analizzati.

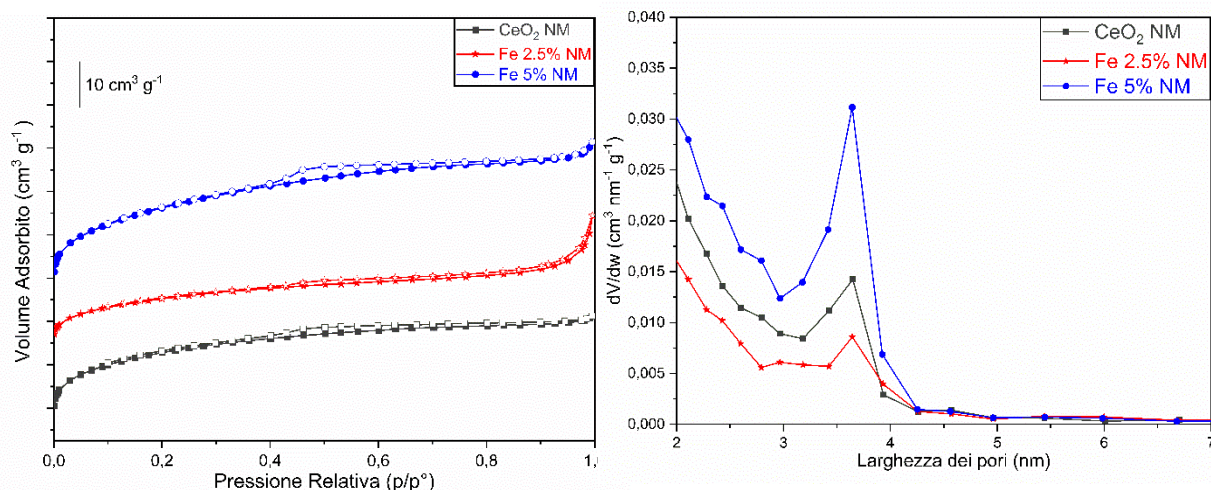


Figura 61: Isotherme di adsorbimento (a) e distribuzione dimensionale dei pori (b) dei campioni di ceria pura e drogata del sistema senza micelle.

L'area superficiale BET e il volume dei pori sono riportati in Tabella 10. I campioni sintetizzati mediante semplice precipitazione acquosa mostrano un ridotto volume dei pori e un'area superficiale specifica estremamente più bassa rispetto al sistema micelle. Inoltre, i tre valori delle aree riportati, diversamente dai catalizzatori precedentemente analizzati, si discostano molto tra di loro: è pertanto evidente che la precipitazione senza l'utilizzo di un tensioattivo fornisce un controllo minore sulla sintesi delle polveri e sulla crescita delle particelle.

Campione	Area superficiale (m ² /g)	Volume dei pori (cm ³ /g)
CeO ₂ NM	79	0.047
Fe 2.5% NM	55	0.035
Fe 5% NM	90	0.064

Tabella 10: Area superficiale e volume dei pori dei campioni di ceria pura e drogata del sistema senza micelle.

7.3 Spettri di fotoluminescenza

Gli spettri di fotoluminescenza (PL) vengono studiati per valutare le proprietà ottiche e strutturali dell'ossido di cerio. Si tratta di una prova non distruttiva, che valuta i livelli energetici occupati e le transizioni interbanda dei singoli campioni. Nelle misure di fotoluminescenza vengono acquisiti gli spettri di emissione, definendo sullo strumento la lunghezza d'onda del fascio di eccitazione. In questo modo è possibile studiare il fenomeno della ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna ad una determinata lunghezza d'onda λ . Durante le misurazioni, sono state fissate sullo spettrometro le seguenti impostazioni:

- Lunghezza d'onda del fascio di eccitazione: 285 nm
- Intervallo di misurazione: 305 – 550 nm
- Cut-off: 290 nm
- Ampiezza della fenditura (*slit*) di eccitazione: 10 nm

Per comprendere al meglio questa analisi, che rappresenta una delle caratterizzazioni più importanti per un fotocatalizzatore, è necessario tener presente i livelli energetici della struttura elettronica a bande della ceria (Figura 62). La banda di valenza (VB) è costituita dagli orbitali 2p dell'ossigeno, mentre la banda di conduzione (CB) dagli orbitali 5d del cerio. Oltre a queste due bande principali, è presente una stretta sotto-banda al di sotto della CB, corrispondente agli orbitali vuoti degli ioni Ce^{4+} nell'orbitale 4f⁰; inoltre, al di sopra della VB è presente un'ulteriore sotto-banda legata alla presenza degli ioni Ce^{3+} nel reticolo cristallino.

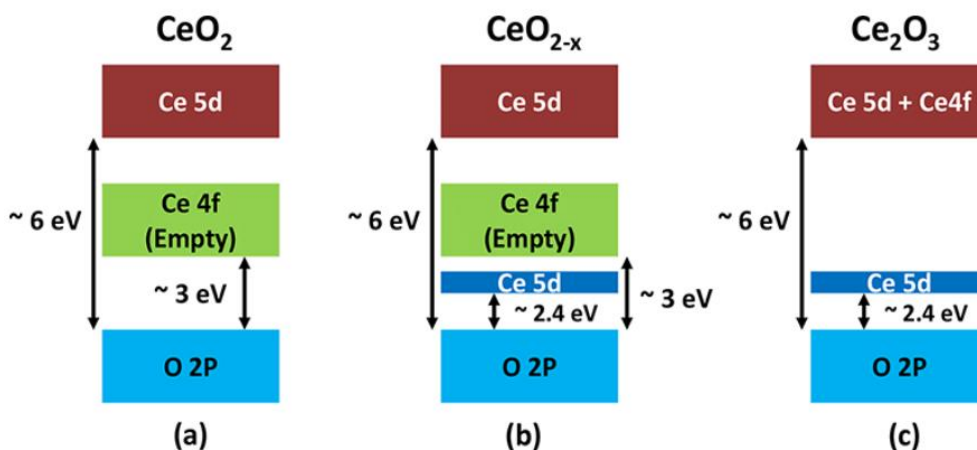


Figura 62: Rappresentazione schematica della struttura a bande della ceria [129].

Questa struttura risulta particolarmente complessa perché l'ossido di cerio presenta numerosi difetti, direttamente correlabili al metodo di sintesi, che influiscono direttamente sulla stechiometria del materiale. Come già discusso nel capitolo 4, le vacanze di ossigeno rappresentano i difetti principali della nanoceria. Esse sono legate alla conversione reversibile degli ioni Ce^{4+} in Ce^{3+} , producono dei livelli trappola tra la CB e la VB [68] che bloccano la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna e sono responsabili dei picchi di emissione visibili negli spettri. In letteratura [130] questi livelli sono indicati come F^0 , F^+ e F^{++} a seconda del numero di elettroni che contengono: rispettivamente 2, 1 e 0. Inoltre, nella struttura elettronica sono presenti anche i due stati energetici vuoti F^{0*} e F^{+*} . La Figura 63 mostra gli spettri ottenuti per i campioni sintetizzati con la tecnica della precipitazione in micelle inverse.

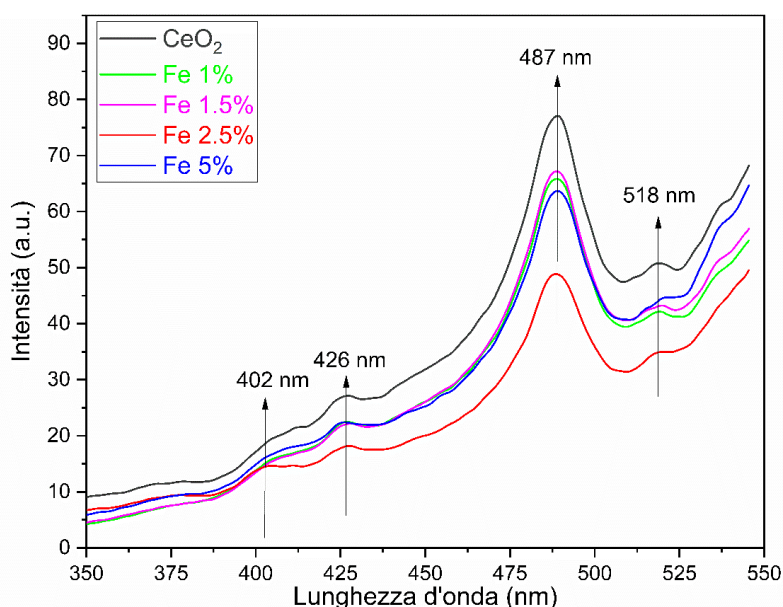


Figura 63: Spettri di fotoluminescenza dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.

I profili degli spettri di emissione dei campioni ci permettono di correlare i picchi presenti alla sequenza degli stati energetici nel materiale [130]:

- Il picco a 402 nm è attribuibile all'emissione dalla CB alla VB.
- Il picco a 426 nm è legato alla transizione $F^{++} Ce^{3+} 4f^1$ presente nel violetto.
- Il picco a 487 nm corrisponde all'emissione da F^{+*} a F^+ presente nell'azzurro.
- Il picco a 518 nm è correlato alla transizione da F^{0*} a F^0 presente nel verde.

All'aumentare del contenuto del ferro drogante nel reticolo, tutti i picchi presenti negli spettri di emissione sono meno pronunciati, poiché aumentano i livelli trappola intermedi legati alle vacanze. Infatti, sostituendo gli ioni Ce^{4+} con gli ioni Fe^{3+} , si generano delle vacanze di ossigeno che promuovono la conversione da Ce^{4+} a Ce^{3+} . Questo trend ha un massimo per il campione Fe 2.5%, a cui è possibile attribuire una minore ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna fotoindotte. (Tabella 11).

Campione	Intensità del picco di emissione a 487 nm (a.u.)
CeO ₂	77
Fe 1%	66
Fe 1.5%	67
Fe 2.5%	49
Fe 5%	64

Tabella 11: Intensità di fotoluminescenza in corrispondenza del picco di emissione a 487 nm.

I campioni preparati con la precipitazione in ambiente acquoso presentano degli spettri di emissione caratterizzati da picchi tendenzialmente più intensi, che corrispondono pertanto ad una ricombinazione più veloce dei portatori di carica. Anche in questo caso, come nel sistema micelle, all'aumentare del contenuto del ferro nella struttura, diminuisce l'intensità di ogni picco.

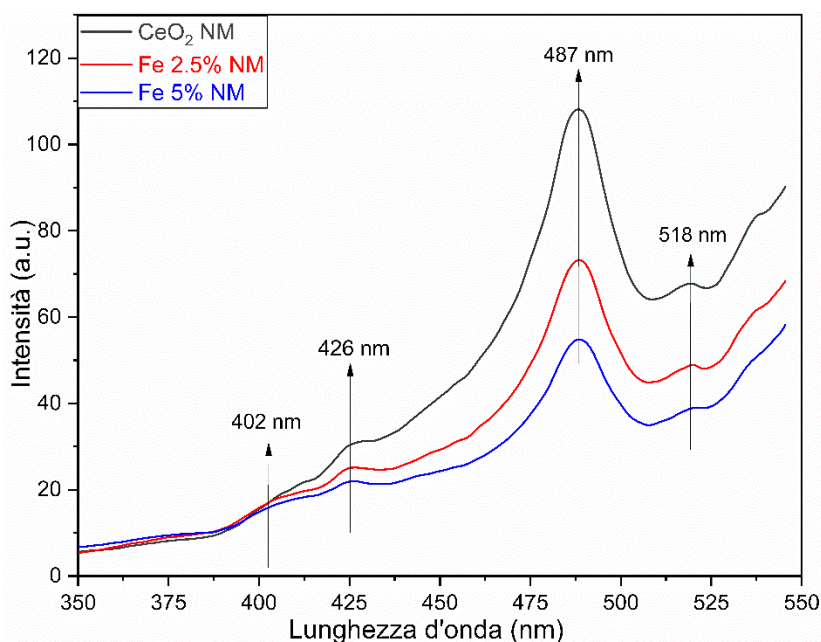


Figura 64: Spettri di fotoluminescenza dei campioni di ceria pura e drogata del sistema senza micelle.

7.4 Spettroscopia UV-Vis

Un'altra tecnica di caratterizzazione che permette di investigare le proprietà ottiche di un fotocatalizzatore è la spettroscopia UV-Vis. In Figura 65 sono mostrati gli spettri di assorbanza dei campioni di nanoceria pura e drogata sintetizzati con il protocollo delle micelle inverse.

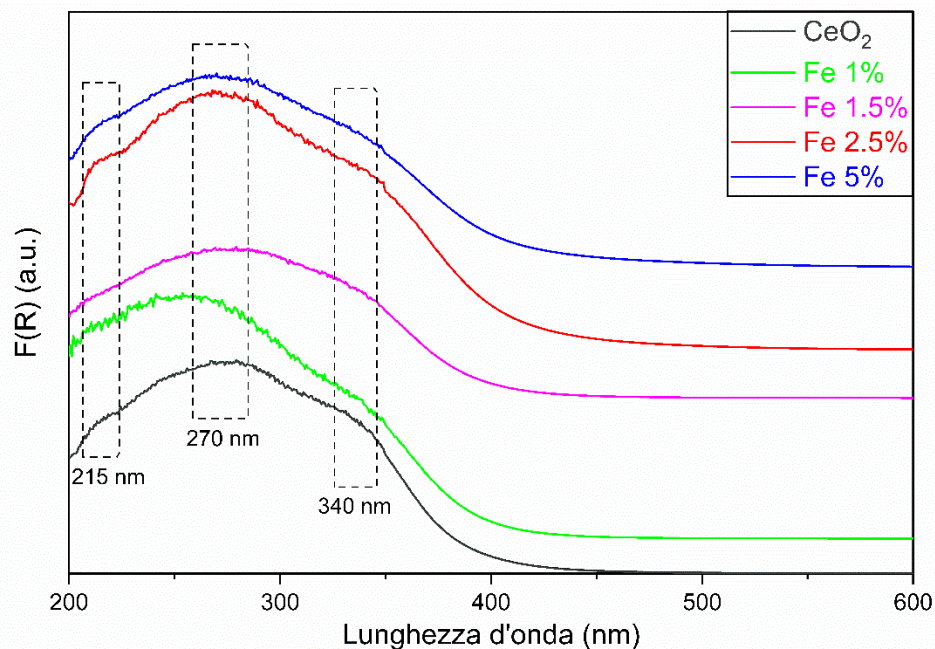


Figura 65: Spettri UV-Vis dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.

Lo spettro UV-Vis dell'ossido di cerio è caratterizzato da una banda di assorbimento piuttosto intensa, localizzabile nel range di lunghezza d'onda 200-400 nm. In particolare, è possibile distinguere nei vari profili tre differenti contributi:

- A 215 nm, l'assorbimento corrisponderebbe secondo *Liu et al.* [131] alla transizione di trasferimento di carica $Ce^{3+} \leftarrow O^{2-}$, mentre secondo *Balestrieri et al.* [132] sarebbe da ricondurre alla combinazione di due distinti fenomeni: il trasferimento di carica degli elettroni dello ione Ce^{3+} dall'orbitale 4f alla banda di conduzione 5d e il trasferimento di carica degli elettroni dall'orbitale 2p dell'ossigeno all'orbitale 5d del cerio.
- A 270 nm, l'assorbimento corrisponde alla transizione di trasferimento di carica [131] $Ce^{4+} \leftarrow O^{2-}$.
- A 340 nm, l'assorbimento è legato alle transizioni interbanda [131].

All'aumentare del contenuto di ferro drogante nel reticolo, le bande di assorbimento si spostano maggiormente verso la regione del visibile, ma senza evidenziare la presenza delle transizioni tipiche di ossidi o idrossidi di ferro: un ulteriore riprova del riuscito drogaggio della nanoceria. Le prove di spettroscopia UV-Vis sono estremamente importanti per il calcolo del *band gap* di un fotocatalizzatore. Come già accennato, esso è definito come la differenza di energia tra il punto più basso della banda di conduzione (CB) e il punto più alto della banda di valenza (VB). Esso può essere calcolato graficamente nei diagrammi di Tauc mediante l'approssimazione della doppia tangente. Tali grafici, rappresentati in Figura 66 per il sistema con micelle, sono ottenuti diagrammando $F(R) * (hv)^{1/2}$ al variare dell'energia dei fotoni hv .

Dal grafico è possibile notare che la ceria pura presenta il valore di *band gap* più elevato, pari a 3 eV. All'aumentare del contenuto del metallo drogante, nei campioni si assiste ad una diminuzione progressiva di tale valore, che arriva a poco meno di 2.7 eV nel catalizzatore al

5% molare di ferro. Tale riduzione è correlata all'abbassamento del livello energetico della banda di conduzione e comporta una maggiore capacità da parte dei fotocatalizzatori di assorbire la luce visibile.

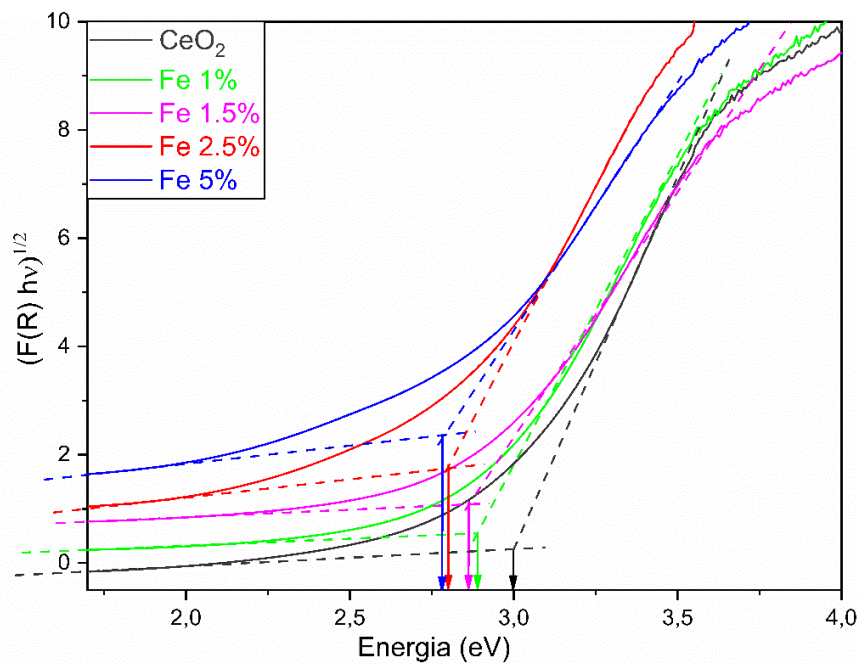


Figura 66: Grafici di Tauc dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.

Gli spettri di assorbanza dei campioni sintetizzati senza l'utilizzo delle micelle inverse (Figura 67a) mostrano gli stessi profili, con le stesse tre bande caratteristiche, dei campioni preparati con le micelle. Un'importante differenza è l'assorbimento della transizione inter-banda presente a 340 nm tra i campioni drogati, che è molto più evidente nei catalizzatori ottenuti mediante semplice precipitazione acquosa. Secondo *Katta et al.* [133], c'è una diretta proporzionalità tra l'intensità della transizione inter-banda e la dimensione delle particelle: l'ambiente non confinato dove avviene la precipitazione determinerebbe quindi la formazione di cluster più ampi rispetto alla procedura con le micelle, in cui la presenza di una *pool* ristretta controllerebbe efficacemente le dimensioni delle particelle limitandone la crescita.

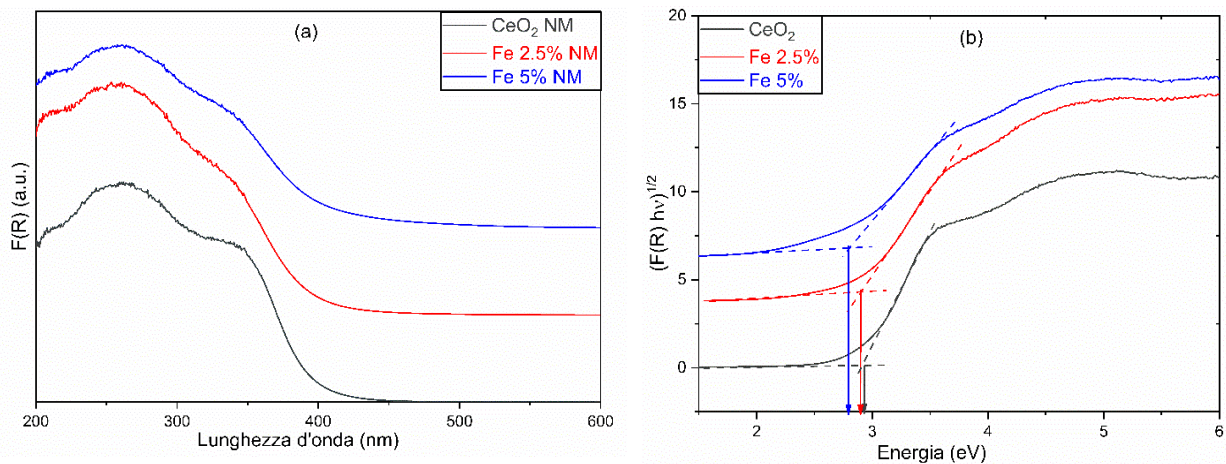


Figura 67: Spettri UV-Vis (a) e grafici di Tauc dei campioni di ceria pura e drogata del sistema senza micelle.

Un'importante differenza con il sistema micelle si riscontra nel calcolo grafico del *band gap* (Figura 67b), in cui si evidenziano valori relativamente elevati (intorno ai 2.90 eV) per tutti e tre i campioni. Tale dato evidenzia una ridotta fotoattività e una minore capacità di assorbire la luce visibile.

7.5 Analisi al TEM

Il microscopio ottico a trasmissione (TEM) è uno strumento fondamentale per studiare la morfologia e le dimensioni dei campioni di nanoceria sintetizzati. Questa analisi permette di evidenziare le differenze presenti alla nanoscala tra i catalizzatori preparati con il metodo delle micelle inverse e quelli sintetizzati mediante semplice precipitazione in ambiente acquoso.

Prima di essere analizzati al microscopio, i campioni sono stati dispersi e sonicati in alcol isopropilico, puliti al plasma in un'atmosfera costituita al 100% da Argon e infine percolati su delle griglie. Successivamente, per calcolare la distribuzione granulometrica delle polveri preparate, è stata misurata l'area proiettata nelle immagini TEM ad alta risoluzione, per poi calcolare il diametro supponendo di avere una geometria sferica. I campioni analizzati sono quelli contenenti una concentrazione molare di ferro pari al 2.5%. In Figura 68a è possibile osservare l'immagine ad alta risoluzione del catalizzatore preparato con la tecnica delle micelle inverse, mentre in Figura 68b il campione sintetizzato con la sola precipitazione.

Le immagini mostrano delle particelle di dimensioni nanometriche, confermando per entrambi i protocolli la riuscita sintesi di catalizzatori alla nanoscala. Per investigare al meglio le differenze tra i due metodi, è utile confrontare la distribuzione dei campioni analizzati (Figura 69).

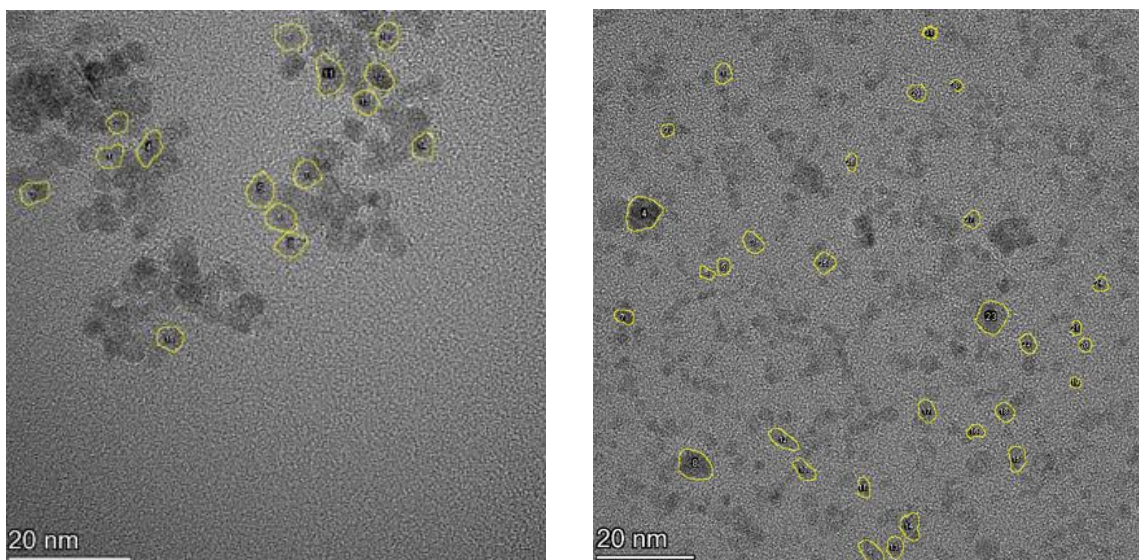


Figura 68: HRTEM del campione Fe 2.5% con micelle (a) e senza micelle (b).

Entrambe le distribuzioni mostrano una buona correlazione con la dimensione media dei cristalliti calcolata mediante l'equazione di Scherrer, che ha restituito per entrambi i sistemi un valore medio di circa 4 nm. Il campione sintetizzato mediante il protocollo delle micelle inverse mostra una distribuzione estremamente stretta, con un massimo che si colloca poco al di sotto di 5 nm. Per quanto riguarda il campione preparato con la semplice precipitazione, nonostante sia caratterizzato dalla presenza di molte particelle di dimensione compresa tra i 2 e i 4 nm,

esso presenta una distribuzione molto ampia, con una frazione non trascurabile di particelle nel range 6-9 nm. Inoltre, guardando attentamente le immagini ad alta risoluzione, è possibile notare che le particelle più grandi del campione sintetizzato mediante precipitazione deviano dall'ipotesi di sfericità e assumono una forma differente. Questo aspetto potrebbe influenzare le proprietà tessiturali di questa serie di catalizzatori riducendo l'area superficiale specifica, come evidenziato dall'adsorbimento/desorbimento di N₂. Pertanto, anche la morfologia della nanoceria riveste un ruolo fondamentale nella descrizione delle proprietà strutturali. L'analisi al TEM dimostra quindi l'efficacia delle micelle inverse nel creare un ambiente confinato in cui avviene la precipitazione e la conseguente crescita controllata dei cristalli.

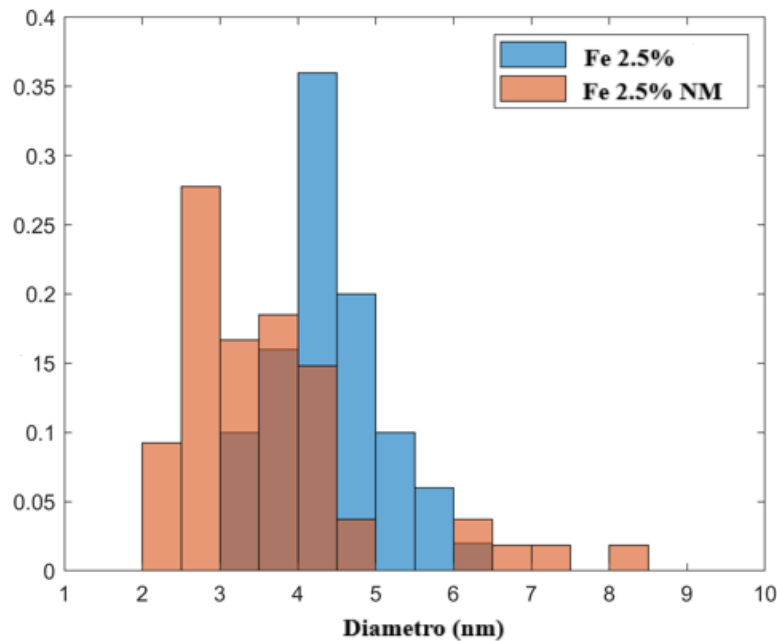


Figura 69: Distribuzione dimensionale dei campioni Fe 2.5% con e senza micelle.

7.6 Spettroscopia Raman

Gli spettri Raman consentono di analizzare come avviene la distribuzione del ferro nei cristalli di nanoceria. In Figura 70 sono riportati i risultati ottenuti per i campioni sintetizzati con il protocollo delle micelle inverse.

Si distinguono tre picchi a 270 cm⁻¹, 458.5 cm⁻¹ e 606 cm⁻¹. Il picco più evidente, quello in corrispondenza di 458.5 cm⁻¹, è legato alla vibrazione degli atomi di ossigeno (F_{2g}) presenti nella struttura cristallina dei catalizzatori. Il contenuto di ferro drogante, che varia nei campioni analizzati, influisce direttamente sulla posizione e sull'ampiezza a metà altezza (FWHM) del picco, come si evidenzia in Figura 71.

In generale, è possibile notare che il drogaggio con il ferro determina uno spostamento del picco verso valori più bassi e un aumento dell'ampiezza dello stesso [134]. Questo fenomeno è dovuto, secondo *Popovic et al.*[135], ad una delocalizzazione della carica degli elettroni presenti nell'orbitale 4f del cerio ed è strettamente legato alla presenza di vacanze di ossigeno. Lo spostamento e l'ampliamento del picco, particolarmente evidenti nel campione Fe 2.5%, potrebbero essere riconducibili anche ad una riduzione delle dimensioni delle particelle; tuttavia i risultati dell'analisi XRD sul sistema micelle non evidenziano sensibili variazioni tra i campioni drogati. Pertanto è possibile affermare con certezza che il campione con una concentrazione molare di ferro a pari al 2.5% è caratterizzato da un drogaggio più efficace, in

quanto è maggiormente visibile l'effetto delle vacanze di ossigeno, indice della riuscita sostituzione isomorfa del Ce^{4+} con il Fe^{3+} .

I due picchi meno intensi, presenti a 270 cm^{-1} e 606 cm^{-1} , sono associati rispettivamente ai moti vibrazionali $F_{1\text{TO}}$ e $F_{1\text{LO}}$. Quest'ultimo è direttamente correlato alla presenza di vacanze di ossigeno [136] e mostra, anche in questo caso, una maggiore intensità nel campione Fe 2.5%. Il drogaggio con il ferro determina pertanto un incremento nelle vacanze presenti nel materiale, ma l'eccessivo aumento del metallo drogante nella struttura cristallina sembrerebbe condurre ad una riduzione delle stesse, come si evidenzia dallo spettro Raman del campione contenente il 5% molare di ferro. Questo fenomeno è riconducibile alle dimensioni dello ione Fe^{3+} , che consentono il verificarsi di un meccanismo di drogaggio interstiziale. Infatti, si ha che tre ioni Fe^{3+} nei siti sostituzionali sono accoppiati ad uno ione Fe^{3+} nei siti interstiziali, determinando una riduzione della presenza di vacanze di ossigeno [137].

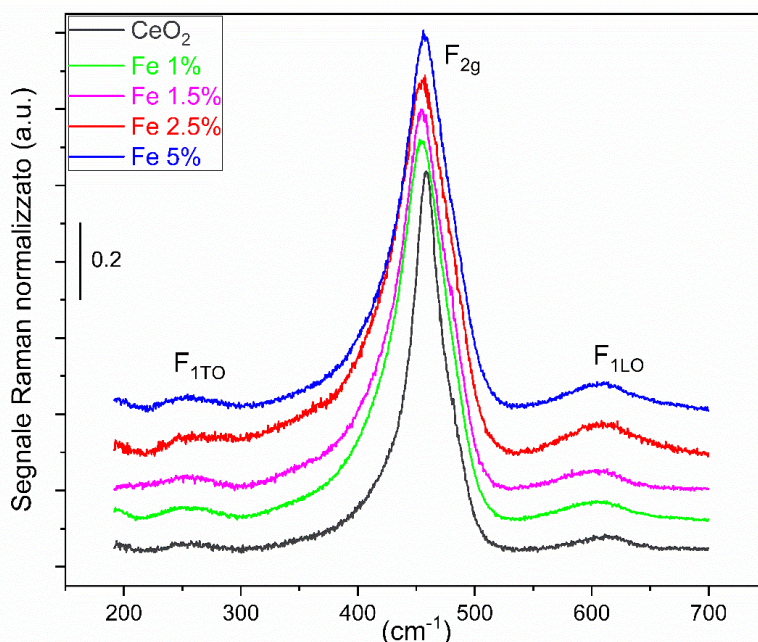


Figura 70: Spettri Raman dei campioni di ceria pura e drogata del sistema micelle.

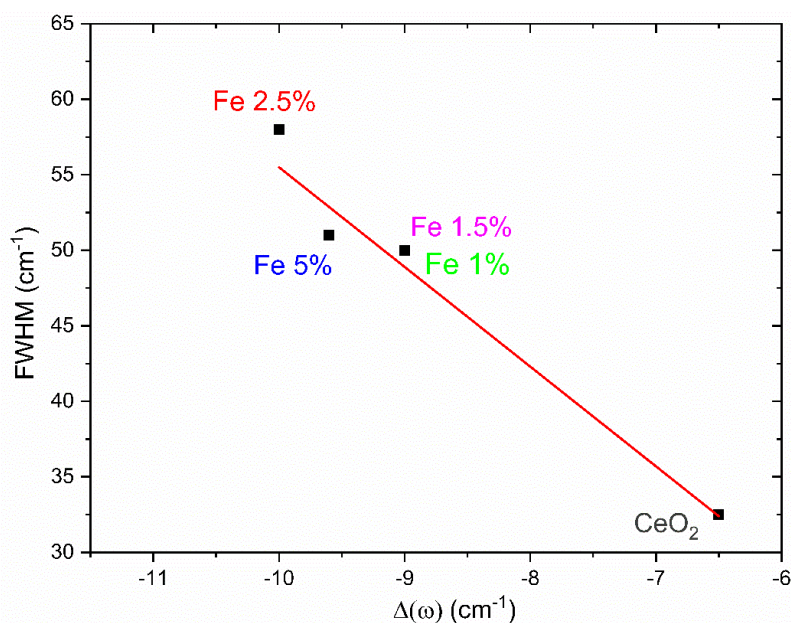


Figura 71: Posizione e ampiezza del picco a metà altezza al variare della carica di Fe.

7.7 Analisi ICP-MS

L'analisi di spettrometria ICP-MS è stata effettuata sui campioni sintetizzati con il protocollo delle micelle inverse per determinare la concentrazione molare di ferro presente e quindi valutare l'effettiva composizione dei catalizzatori. Prima dell'analisi, i campioni sono stati ionizzati attraverso un processo di estrazione utilizzando dell'acido nitrico (HNO_3) a caldo. I risultati sono riportati nella Tabella 12:

Campione	Composizione nominale Fe/(Fe+Ce) (% molare)	Composizione analizzata Fe/(Fe+Ce) (% molare)
CeO ₂	-	-
Fe 1%	1.0	0.8
Fe 1.5%	1.5	1.1
Fe 2.5%	2.5	2.8
Fe 5%	5	4.2

Tabella 12: Composizione chimica dei campioni del sistema micelle calcolata dall'analisi ICP-MS.

La composizione analizzata è in accordo con il valore nominale atteso e dimostra che la presenza delle micelle inverse non determina perdite di materiale durante il processo di sintesi, ma contribuisce a preservare la stechiometria dei catalizzatori progettati.

7.8 Test fotocatalitici

Le prove fotocatalitiche sono state condotte per verificare l'efficacia di ogni campione sintetizzato e quantificarne la produzione di idrogeno. Il set up sperimentale e le condizioni operative dei test sono descritti nel capitolo 6.

In Figura 72 è possibile osservare un confronto tra i campioni preparati mediante semplice precipitazione acquosa e quelli sintetizzati mediante il protocollo delle micelle inverse, utilizzando come tensioattivo il *Brij C10*.

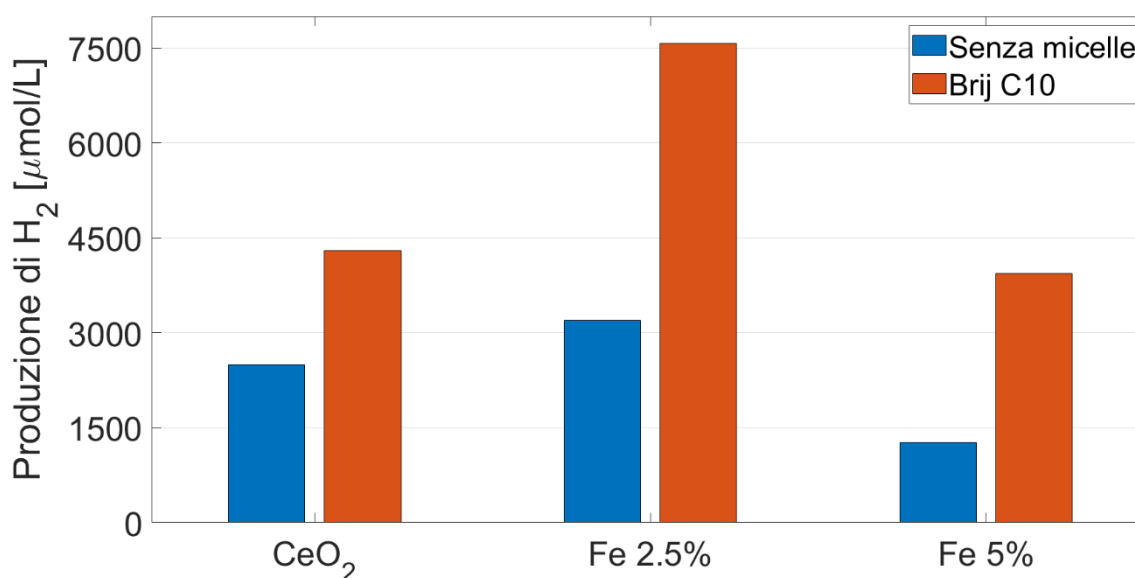


Figura 72: Andamento della produzione di idrogeno dei campioni con e senza micelle a confronto.

Complessivamente, è possibile notare che la serie micelle risulti molto più efficace. Ogni campione preparato con l'utilizzo del tensioattivo mostra una produzione di idrogeno più elevata, a parità di ferro drogante impiegato, rispetto alla "controparte" ottenuta mediante la sola precipitazione acquosa. Per entrambe le serie di campioni, il quantitativo di ferro che rivela una maggiore fotoattività è il 2.5% molare. Nello specifico, il campione senza micelle registra una produzione di idrogeno pari a 3192 μmol per litro di soluzione acquosa utilizzata. Lo stesso campione, sintetizzato con l'altro protocollo e a parità di condizioni operative, evidenzia un risultato di 7566 μmol , pari a più del doppio. Confrontando i numerosi esiti delle prove di caratterizzazione condotte sui due catalizzatori, è possibile giustificare questa differenza così netta. In particolare, il campione della serie micelle mostra:

- Una maggiore area superficiale BET: 163 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ rispetto ai 55 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ del campione senza micelle. Come evidenziato in letteratura [138], è uno dei fattori che più influenza l'attività di un fotocatalizzatore, in quanto l'aumento dei siti attivi esposti determina un conseguente aumento della capacità di assorbimento della luce.
- Un maggiore volume totale dei pori: 0.153 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ in confronto ai 0.035 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ della nanoceria preparata mediante precipitazione acquosa.
- Un minore *band gap*: 2.73 eV contro i 2.93 eV del campione senza micelle.
- Un segnale di fotoluminescenza sensibilmente meno intenso. Considerando il picco a 487 nm, si registra un valore di 49 a.u. rispetto alle 73 a.u. del catalizzatore preparato senza l'utilizzo del tensioattivo. Come già accennato [140], la ridotta intensità dei segnali di fotoluminescenza determina una minore velocità di ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna fotoindotte. In questo modo, gli elettroni localizzati nella banda di conduzione possono partecipare alle reazioni coinvolte nella produzione di idrogeno mediante il supporto di un agente sacrificale.
- Una morfologia differente e una distribuzione dimensionale più ristretta, come evidenziato dalle immagini ad alta risoluzione del TEM e dai successivi calcoli.

Come premesso, per analizzare in modo più approfondito il protocollo di sintesi in micelle inverse, sono stati sintetizzati anche due campioni contenenti rispettivamente l'1% e l'1.5% molare di ferro drogante. Dalla Figura 73 è possibile osservare la produzione di idrogeno, a parità di condizioni operative, per tutti i campioni della serie micelle.

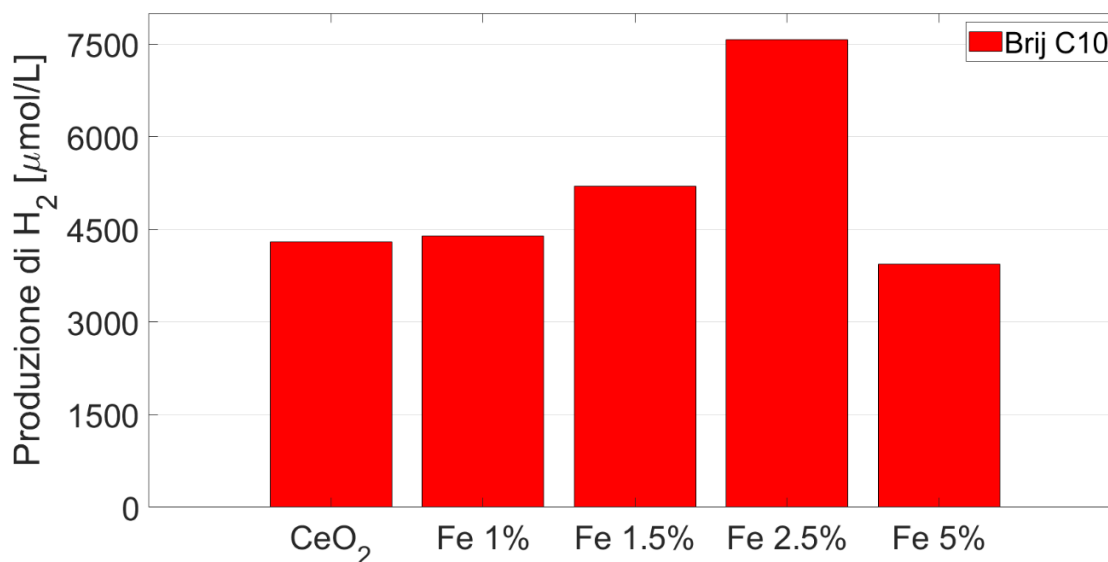


Figura 73. Andamento della produzione di idrogeno del sistema con micelle con diversi carichi di Fe.

Il campione Fe 2.5% si conferma il più performante e permette di individuare la percentuale molare di ferro ottimale, che conduce ad una maggiore produzione di idrogeno. Come evidenziato dagli spettri Raman, tale campione esibisce un quantitativo maggiore di vacanze di ossigeno rispetto a tutti gli altri catalizzatori della serie micelle e questo ne spiega la maggiore fotoattività. Inoltre, anche in questo caso, il profilo del segnale di fotoluminescenza mostra dei picchi meno intensi rispetto a tutti i campioni della stessa serie, determinando una minore velocità di ricombinazione delle cariche fotoindotte.

8 Prospettive future

Il protocollo di sintesi con le micelle inverse si è dimostrato estremamente efficace rispetto alla semplice precipitazione acquosa. I campioni di ceria preparati, sia in forma pura che drogata con il ferro, hanno mostrato proprietà chimico-fisiche superiori e una maggiore produzione di idrogeno nei test fotocatalitici. Per valutare l'influenza del tensioattivo sulle caratteristiche del catalizzatore preparato, la procedura di sintesi è stata ripetuta utilizzando un altro tensioattivo non ionico, appartenente alla stessa famiglia del surfattante precedentemente utilizzato: il *Brij O20*.

8.1 Protocollo di sintesi in micelle inverse con *Brij O20*

Il nuovo tensioattivo proposto per la procedura di sintesi è caratterizzato da una catena idrocarburica più lunga rispetto al *Brij C10*, con una coda costituita da 18 atomi di carbonio e un doppio legame. La presenza di quest'ultimo cambia la polarità della coda del surfattante, favorendo le interazioni elettrostatiche e riducendo le dimensioni del *core* acquoso che si ha quando si forma la caratteristica struttura micellare [98]. In base a queste premesse, le micelle inverse generate dal *Brij O20* avranno una dimensione ridotta e limiteranno la crescita dei cristalli.

La procedura di sintesi proposta è uguale a quella impiegata nella preparazione dei campioni con il *Brij C10*. In particolare, il valore di w , ossia il rapporto molare tra l'acqua e il tensioattivo, è sempre pari a 25. In questo caso, il surfattante è caratterizzato da un peso molare maggiore, pari a $1149.53 \text{ g mol}^{-1}$. Pertanto, per garantire un valore costante di w , la fase olio/tensioattivo è stata preparata fondendo 13.8 g di *Brij O20* e aggiungendo in seguito 100 mL di cicloesano. Nello specifico, si è provveduto alla sintesi di campioni di ceria pura e drogata con ferro al 2.5% e 5%. Durante la procedura di *dropping* dei precursori all'interno della soluzione costituita dal cicloesano e dal nuovo tensioattivo, si è notato la presenza di flocculi durante lo *stirring*. In generale, si è riscontrata una forte instabilità del sistema (Figura 74), caratterizzato da una notevole torbidità nonostante l'impiego dell'1-butanol come co-surfattante, rendendo la procedura di sintesi ben lontana dalla limpidezza che contraddistingueva l'utilizzo del *Brij C10*.

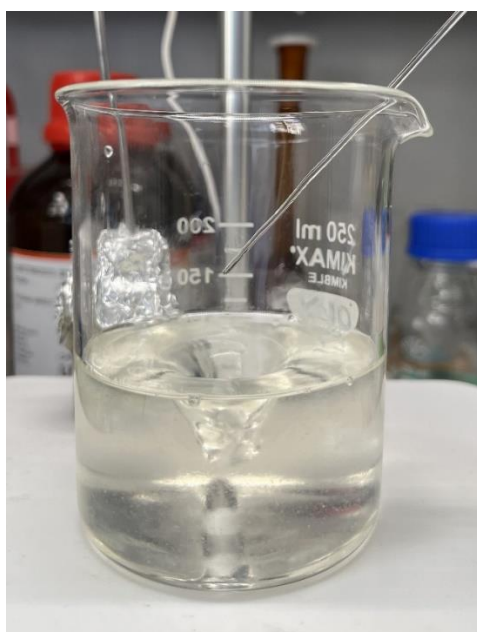


Figura 74: Sintesi in micelle inverse con *Brij O20*.

8.2 Risultati delle caratterizzazioni

Per analizzare le proprietà chimico-fisiche dei campioni sintetizzati utilizzando il *Brij O20* si è ricorso ad alcune delle tecniche di caratterizzazione già descritte e impiegate.

8.2.1 Analisi XRD

In Figura 75 è possibile osservare i diffrattogrammi dei campioni preparati.

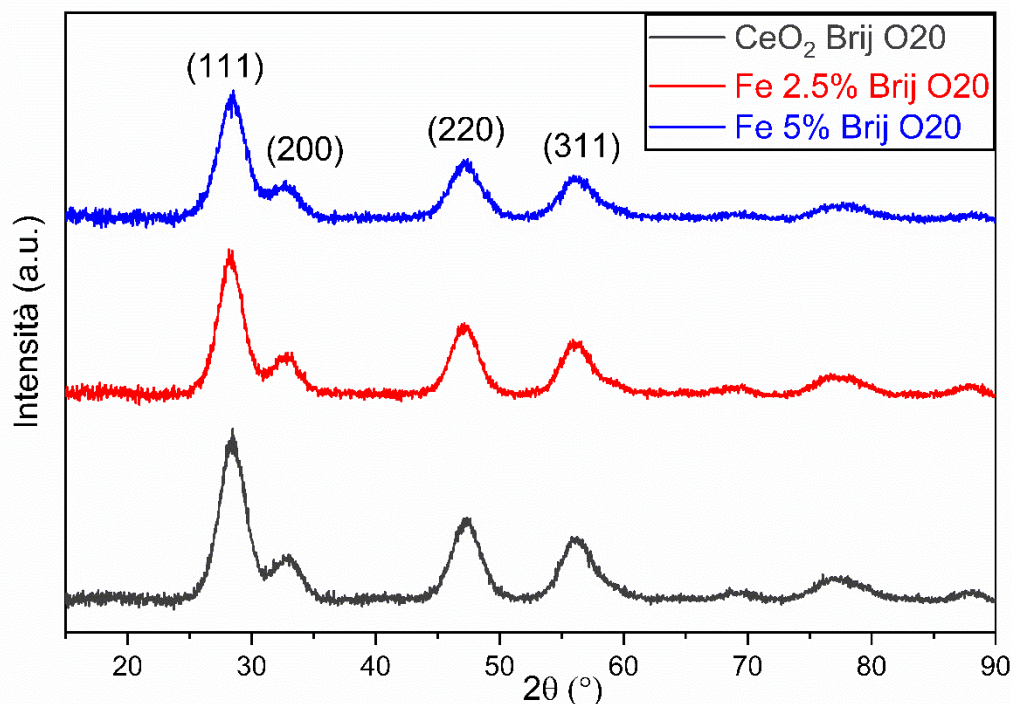


Figura 75: Diffrattogrammi dei campioni di ceria pura e drogata del sistema con *Brij O20*.

Come si può notare, non sono presenti particolari differenze rispetto ai campioni preparati con il *Brij C10*. Anche in questo caso, i nanocatalizzatori presentano una struttura cubica a facce centrate (fcc) tipica della fluorite e ogni diffrattogramma è riconducibile ai file JCPDS (34-394) presenti nel programma *High Score Plus*. Nei campioni drogati non si riscontra la presenza di picchi aggiuntivi dovuti alla presenza del ferro. In seguito è riportata la Tabella 13 che mostra i risultati del calcolo del parametro di cella mediante l'utilizzo di *Unit Cell* e la dimensione media dei cristalliti, calcolata mediante l'equazione di Scherrer, applicata scegliendo come picco di riferimento quello più intenso.

Campione	Parametro di cella (Å)	Dimensione media dei cristalliti (Å)
CeO ₂	$5.42093 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	31
Fe 2.5%	$5.42702 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	34
Fe 5%	$5.42827 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	35

Tabella 13: Calcolo del parametro di cella e della dimensione media dei cristalliti per i campioni di ceria pura e drogata del sistema con *Brij O20*.

Rispetto ai campioni del sistema *Brij C10*, i valori del parametro di cella e della dimensione dei cristalliti presentano una riduzione, che risulta più evidente per quest'ultimo parametro. Si può quindi affermare che la struttura del tensioattivo influenza la formazione dei cristalli: la

riduzione delle dimensioni della *pool* acquosa in cui avviene la precipitazione dei precursori ne limita efficacemente la crescita.

8.2.2 Adsorbimento/desorbimento di N₂

Il profilo delle isoterme (Figura 76a) dei nuovi campioni è perfettamente comparabile a quello dei campioni preparati con il primo tensioattivo. In particolare, anche in questo caso la forma delle stesse è riconducibile alle isoterme di tipo IV, tipica dei mesoporosi, e il ciclo di isteresi è correlabile al tipo H2. Anche la distribuzione dimensionale dei pori (Figura 76b), calcolata col metodo BJH, risulta simile al sistema *Brij C10*: essa si presenta abbastanza omogenea, con un picco compreso tra i 3 e i 4 nm.

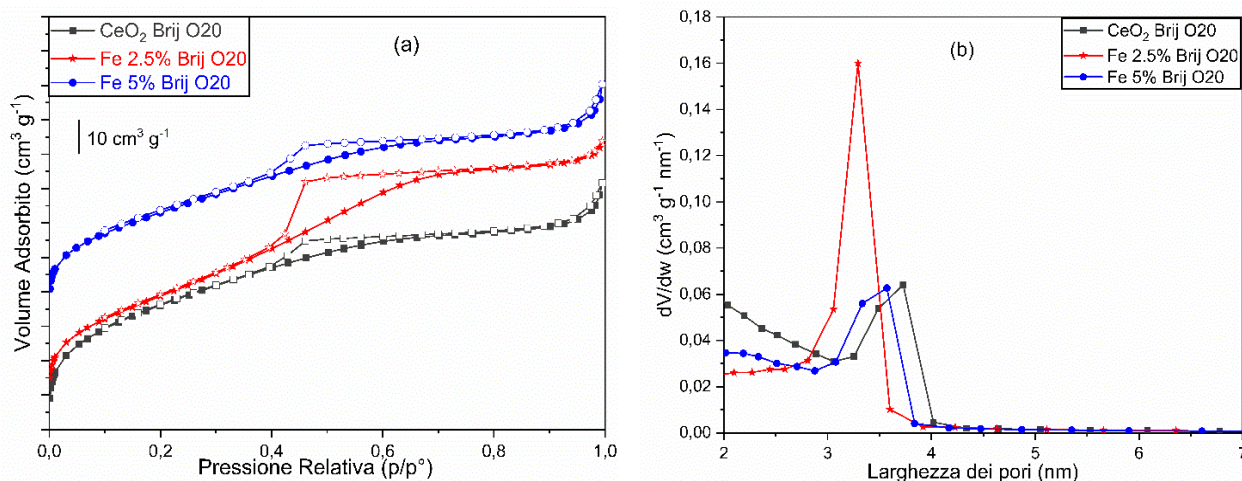


Figura 76: Isoterme di adsorbimento (a) e distribuzione dimensionale dei pori (b) dei campioni di ceria pura e drogata del sistema *Brij O20*.

Un'importante differenza si nota invece nei valori dell'area superficiale BET e del volume dei pori, riportati in Tabella 14. Complessivamente, entrambi i parametri risultano leggermente inferiori a quelli dei campioni preparati col primo tensioattivo.

Campione	Area superficiale (m ² /g)	Volume dei pori (cm ³ /g)
CeO ₂ O20	132,5216	0,105189
Fe 2.5% O20	116,0951	0,111268
Fe 5% O20	108,4525	0,093470

Tabella 14: Area superficiale e volume dei pori dei campioni di ceria pura e drogata del sistema *Brij O20*.

8.2.3 Spettri di fotoluminescenza

In Figura 77 sono riportati gli spettri di fotoluminescenza della serie *Brij O20*.

Il profilo degli spettri è perfettamente riconducibile a quello mostrato dai campioni preparati con il *Brij C10*. Un'evidente differenza si riscontra però nell'intensità dei picchi, molto più alta, che si traduce in una più veloce ricombinazione dei portatori di carica e permette di ipotizzare una fotoattività meno spinta. Anche in questo caso, tra i tre campioni analizzati, quello con il 2.5% molare di ferro drogante presenta un'intensità di fotoluminescenza più bassa, ma comunque più elevata rispetto alla "controparte" preparata con il *Brij C10* (pari a 49 a.u.).

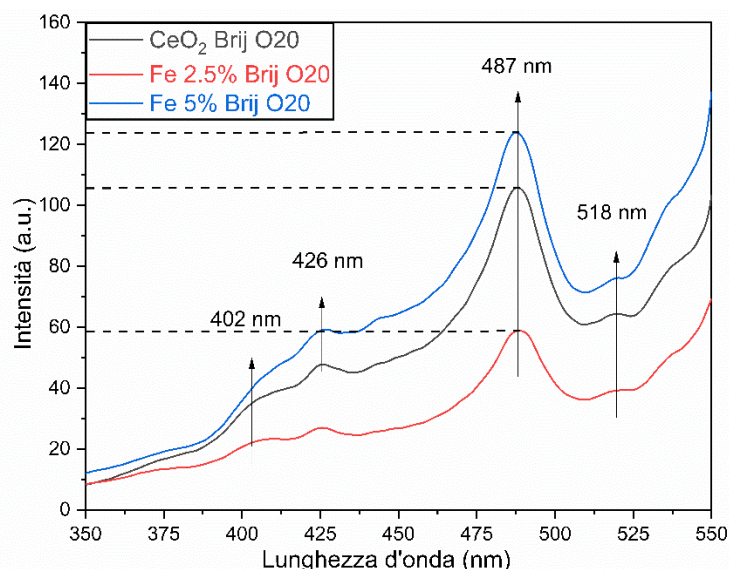


Figura 77: Spettri di fotoluminescenza dei campioni di ceria pura e drogata della serie *Brij O20*.

8.2.4 Spettroscopia UV-Vis

Le proprietà ottiche dei campioni preparati con il nuovo tensioattivo sono state valutate anche mediante la spettroscopia UV-Visibile. Nella Figura 78 (a e b) sono riportati rispettivamente gli spettri di assorbanza e il calcolo grafico del *band gap*, ricavato mediante il metodo della doppia tangente.

I profili degli spettri di assorbanza sono perfettamente paragonabili a quelli mostrati dai campioni preparati con il *Brij C10*. Anche in questo caso, all'aumentare del contenuto del ferro drogante, le bande di assorbimento si spostano verso la regione del visibile, senza evidenziare la presenza di transizioni tipiche degli ossidi/idrossidi di ferro. I grafici di Tauc mostrano invece una netta discordanza con i campioni sintetizzati utilizzando il primo tensioattivo: in questo caso, infatti, per tutti e tre i campioni il *band gap* assume un valore sensibilmente più elevato, che si aggira intorno ai 3 eV. Pertanto, l'aggiunta del ferro nel reticolo determina una riduzione pressoché irrilevante di questo parametro. Nel complesso, il sistema dei nuovi campioni preparati è potenzialmente meno attivo nel visibile.

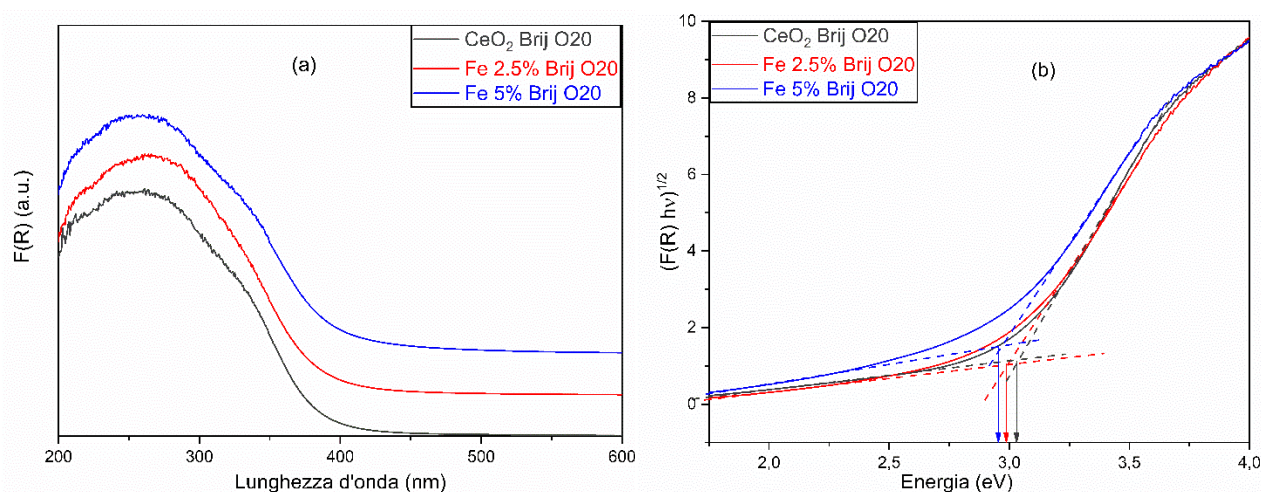


Figura 78: Spettri UV-Vis (a) e grafici di Tauc (b) dei campioni di ceria pura e drogata della serie *Brij O20*.

8.3 Test fotocatalitici

Per valutare l'efficacia della nuova serie di campioni sintetizzati, sono state effettuate delle prove fotocatalitiche utilizzando lo stesso set-up, le stesse condizioni operative e la stessa durata dei test impiegati per la serie di campioni preparati con il tensioattivo precedente.

Gli esiti dei test, riportati in Figura 79, hanno evidenziato importanti discrepanze con i risultati mostrati dai campioni del sistema *Brij C10*. Complessivamente, i campioni preparati utilizzando il nuovo tensioattivo proposto hanno dimostrato un'efficacia minore, portando ad una produzione di idrogeno ridotta. All'aumentare del contenuto di ferro drogante, si evidenzia un andamento discendente: il campione di nanoceria puro, preparato utilizzando il *Brij O20*, risulta pertanto il più attivo. La causa di questo trend negativo è plausibilmente attribuibile ad un protocollo di sintesi non ottimizzato: la scelta di mantenere costante il parametro w , ossia il rapporto molare tra l'acqua e il tensioattivo, evidenzia una scarsa riuscita nella procedura di preparazione. In futuro, l'individuazione di un nuovo valore di w , più adatto a questa differente tipologia di surfattante, potrà condurre ad una sintesi più stabile e ad una maggiore fotoattività dei campioni preparati.

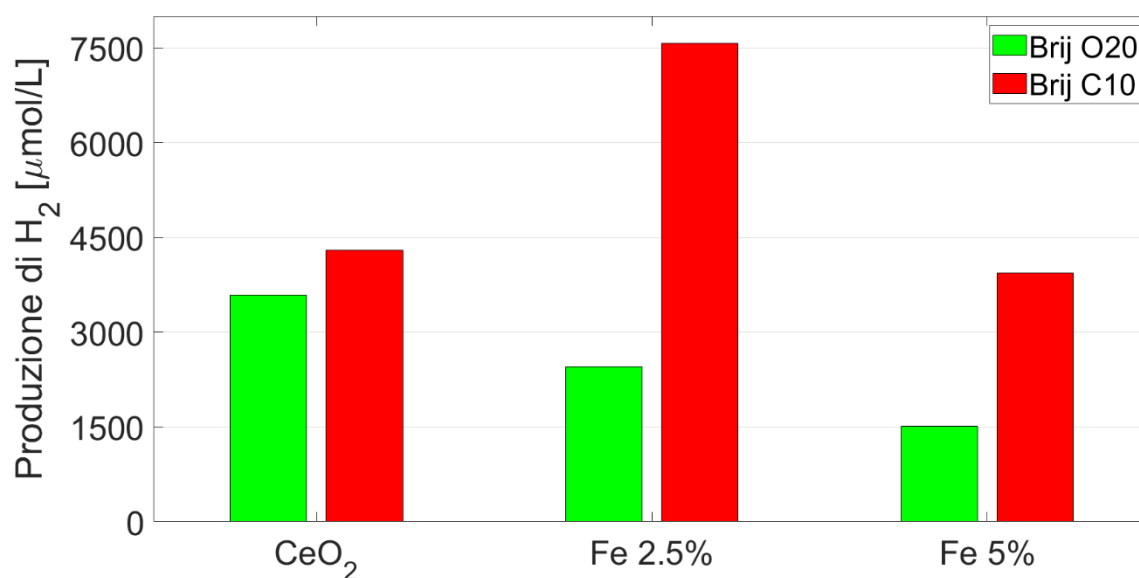


Figura 79: Andamento della produzione di idrogeno dei sistemi *Brij C10* e *Brij O20* a confronto.

9 Conclusioni

Negli ultimi anni, a causa della crescente richiesta energetica mondiale e all'esigenza di ridurre drasticamente le emissioni di gas serra, è stata posta una crescente attenzione nei confronti dell'idrogeno. Si tratta di un vettore energetico ideale, in grado di ricevere e stoccare l'energia proveniente da un'altra fonte e successivamente di rilasciarla, generando una bassa quantità di gas climalteranti. Nonostante le sue potenzialità, al giorno d'oggi la quasi totalità della produzione di idrogeno avviene mediante l'utilizzo di combustibili fossili, principalmente per ragioni economiche. In base alle recenti stime della IEA (*International Energy Agency*), questa situazione è destinata a cambiare nel breve termine: gran parte dell'idrogeno verrà prodotto utilizzando tecnologie a basse emissioni. Tra queste, la più affermata è indubbiamente il *water splitting*: la scissione della molecola d'acqua nei suoi elementi costituenti attraverso l'utilizzo di energia elettrica in una cella elettrolitica. Si tratta di una tecnologia già affermata, ma particolarmente energivora. Un altro metodo per scindere l'acqua e produrre idrogeno si basa sull'utilizzo della fotocatalisi: la generazione di idrogeno fotocatalitico, intensificata dall'utilizzo di un agente sacrificale quale il metanolo, può essere considerata un modo differente di stoccare l'energia proveniente dal sole.

Per promuovere le reazioni che portano alla formazione di idrogeno è necessario utilizzare un fotocatalizzatore. Tra i numerosi materiali adatti a questa applicazione si è scelto l'ossido di cerio, caratterizzato da una buona stabilità, un basso costo e un'elevata attività alla luce visibile. Per incrementare ulteriormente quest'ultima proprietà, si è pensato di ricorrere a un'operazione di drogaggio, aggiungendo al semiconduttore di partenza degli ioni metallici; il materiale selezionato per questa applicazione è il ferro, caratterizzato da una facile reperibilità e un'ottima compatibilità ambientale. In letteratura i metodi di sintesi della ceria sono estremamente vari: per studiare come questi possano influenzare le proprietà del prodotto finale si è scelto di confrontarne due. Pertanto, si è provveduto alla preparazione di campioni di nanoceria pura e drogata al 2.5% e al 5% molare di ferro, sia mediante precipitazione in ambiente acquoso che con l'utilizzo delle micelle inverse. Quest'ultima tecnica rappresenta un protocollo piuttosto versatile, che permette di far avvenire la precipitazione dei precursori in un ambiente confinato, costituito dalle micelle formate dalle molecole di un tensioattivo. In queste condizioni, la crescita delle particelle è controllata e questo permette di ottenere dei cristalli di dimensioni inferiori ai 5 nm, come evidenziato dalla distribuzione dimensionale delle particelle ricavata dall'analisi al TEM. Il tensioattivo scelto è il *Brij C10*, un surfattante non ionico. I test fotocatalitici hanno dimostrato la maggiore efficacia del sistema micelle. Per questo motivo, per studiare più approfonditamente questo protocollo, sono stati sintetizzati anche dei campioni di nanoceria drogata con ferro all'1% e all'1.5% molare.

I risultati delle caratterizzazioni condotte su tutti i campioni hanno permesso di notare importanti differenze tra le due procedure di sintesi utilizzate. Le analisi XRD hanno permesso di ipotizzare la riuscita sostituzione isomorfa degli ioni Ce^{4+} con gli ioni Fe^{3+} : tale fenomeno è responsabile della contrazione del reticolo e della conseguente riduzione del parametro di cella, poco evidente per i campioni sintetizzati mediante semplice precipitazione acquosa. Gli spettri UV-Vis hanno mostrato, all'aumentare del contenuto di ferro, uno spostamento delle bande di assorbimento della ceria verso la regione del visibile; inoltre, mediante i grafici di Tauc, è stato possibile calcolare il *band gap* con il metodo della doppia tangente: i campioni della serie micelle hanno mostrato valori sensibilmente più bassi. Gli spettri di fotoluminescenza hanno evidenziato dei picchi più intensi per i campioni preparati utilizzando la semplice precipitazione acquosa, determinando quindi una più veloce ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna e, conseguentemente, una minore fotoattività.

Tra tutti i campioni sintetizzati con il *Brij C10*, il Fe 2.5% molare ha mostrato una produzione di idrogeno sensibilmente più elevata. La spiegazione di questo fenomeno può essere attribuita

al maggior numero di vacanze di ossigeno, che rappresentano i difetti più importanti dell'ossido di cerio, come evidenziato dall'analisi degli spettri Raman. Inoltre, tale campione si contraddistingue per la più elevata area superficiale (circa $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), che rappresenta un parametro chiave nelle applicazioni fotocatalitiche, in quanto l'aumento dei siti attivi esposti determina un aumento della capacità di assorbimento della luce.

Per studiare l'influenza del tensioattivo nella procedura di sintesi è stata preparata, caratterizzata e testata un'ulteriore serie di campioni adoperando il *Brij O20*, un tensioattivo in grado di generare una dimensione ridotta della *pool* micellare e, pertanto, delle particelle di ceria più piccole. Tuttavia, l'elevata instabilità che ha caratterizzato la procedura di sintesi e l'esito dei test fotocatalitici, nettamente peggiore rispetto al sistema *Brij C10*, hanno dimostrato che tale protocollo necessita studi più approfonditi per poter ottenere risultati soddisfacenti anche con questo differente tipo di tensioattivo.

Ringraziamenti

In primis, vorrei ringraziare le mie relatrici Serena Esposito e Olimpia Tammaro per avermi seguito con la massima disponibilità in questo percorso di tesi. Nell'ultimo anno ho imparato moltissimo da voi e spero di poter affrontare la mia futura vita lavorativa con la vostra stessa passione e determinazione. Un grazie altrettanto sentito va a Livia, con cui ho condiviso tante delle ore in laboratorio trascorse per questo lavoro: le risate assieme, tra una sintesi e l'altra, hanno alleggerito molto gli impegni di questi mesi.

Grazie a tutte le persone che mi hanno accompagnato in questo percorso universitario: a chi c'era da prima, a chi c'è dall'inizio e a chi c'è da solo qualche anno. La vostra compagnia, anche fuori dalle mura politecniche, ha reso questi anni speciali.

Il ringraziamento più sentito va alla mia famiglia, che mi ha costantemente sostenuto. Grazie ai miei genitori, alle mie zie e ai miei nonni per avermi guidato in tutto il mio percorso di crescita e per esserci stati sempre in ogni momento. Grazie a mio fratello Emanuele, che è il più grande dono che la vita potesse farmi. Sei per me un punto di riferimento imprescindibile e una costante fonte di ispirazione.

Bibliografia

- [1] UN Environment Programme (2023). *Emissions Gap Report 2023*.
- [2] Ritchie, H., Roser, M., & Rosado, P. (2020). CO₂ and greenhouse gas emissions. *Our world in data*.
- [3] IEA (2024). *World Energy Outlook 2023*.
- [4] Ritchie, H., Rosado, P., & Roser, M. (2024). Energy mix. *Our world in data*.
- [5] IEA (2024). *CO₂ Emissions in 2023*.
- [6] Ritchie, H., & Roser, M. (2024). Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from? *Our world in data*.
- [7] Lee, H., Calvin, K., Dasgupta, D., Krinner, G., Mukherji, A., Thorne, P., ... & Ruane, A. C. (2024). *CLIMATE CHANGE 2023 Synthesis Report: Summary for Policymakers*.
- [8] United Nations (2015). *Adoption of the Paris agreement*.
- [9] IEA (2024). *Renewables 2023*.
- [10] Ishaq, H., Dincer, I., & Crawford, C. (2022). A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(62), 26238-26264.
- [11] Riva, G. Equivalenza tra consumi di combustibile degli impianti di riscaldamento e l'energia ceduta alle utenze delle reti di teleriscaldamento. <https://www.wpower.it/wp-content/uploads/Equivalenza-consumi-di-combustibile-impianti-di-riscaldamento-e-energia-ceduta-alle-utenze-delle-reti-di-teleriscaldamento-ESTRATTO.pdf>
ultimo accesso 30/09/2024
- [12] AlZohbi, G., Almoaikel, A., & AlShuhail, L. (2023). An overview on the technologies used to store hydrogen. *Energy Reports*, 9, 28-34.
- [13] Gielen, D., Taibi, E., & Miranda, R. (2019). Hydrogen: A Reviewable Energy Perspective: Report prepared for the 2nd Hydrogen Energy Ministerial Meeting in Tokyo, Japan.
- [14] IEA (2023). *Global Hydrogen Review 2023*.
- [15] Incer-Valverde, J., Korayem, A., Tsatsaronis, G., & Morosuk, T. (2023). "Colors" of hydrogen: Definitions and carbon intensity. *Energy conversion and management*, 291, 117294.
- [16] Energy Education. *Types of hydrogen fuel*.
https://energyeducation.ca/encyclopedia/Types_of_hydrogen_fuel#cite_note-2
ultimo accesso 30/09/2024
- [17] Laurencin, J., & Mougin, J. (2015). High-Temperature Steam Electrolysis. *Hydrogen Production: Electrolysis*, 191-272.
- [18] Millet, P. (2015). Fundamentals of water electrolysis. *Hydrogen Production: Electrolysis*, 33-62.
- [19] Guillet, N., & Millet, P. (2015). Alkaline water electrolysis. *Hydrogen production: electrolysis*, 117-166.

- [20] Millet, P. (2015). PEM water electrolysis. *Hydrogen Production: Electrolysis*, 63-116.
- [21] Ni, A., Upadhyay, M., Kumar, S. S., Uwitonze, H., & Lim, H. (2023). Anode analysis and modelling hydrodynamic behaviour of the multiphase flow field in circular PEM water electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(43), 16176-16183.
- [22] Franco, A., & Giovannini, C. (2023). Recent and future advances in water electrolysis for green hydrogen generation: Critical Analysis and Perspectives. *Sustainability*, 15(24), 16917.
- [23] Laurencin, J., & Mougín, J. (2015). High-Temperature Steam Electrolysis. *Hydrogen Production: Electrolysis*, 191-272.
- [24] IRENA (2023). *Water for hydrogen production*.
- [25] Chiarello, G. L., & Selli, E. (2014). Photocatalytic production of hydrogen. In *Advances in hydrogen production, storage and distribution* (pp. 216-247). Woodhead Publishing.
- [26] Sanoja-López, K. A., Lóor-Molina, N. S., & Luque, R. (2024). An overview of photocatalyst eco-design and development for green hydrogen production. *Catalysis Communications*, 106859.
- [27] Australian Government (2024). About Australia's Economic Accelerator. <https://www.aea.gov.au/news/sparc-hydrogen-successfully-tests-prototype-water-splitting-reactor-turning-sunlight-green>
ultimo accesso 30/09/2024
- [28] Zhang, L., Kuang, P., & Yu, J. (2022). Introductory chapter: Fundamentals of photocatalysis and electrocatalysis. In *Graphene Oxide-Metal Oxide and other Graphene Oxide-Based Composites in Photocatalysis and Electrocatalysis* (pp. 1-30). Elsevier.
- [29] Ibadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, 3(1), 189-218.
- [30] Sordello, F., Calza, P., Minero, C., Malato, S., & Minella, M. (2022). More than one century of history for photocatalysis, from past, present and future perspectives. *Catalysts*, 12(12), 1572.
- [31] Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., & Honda, K. (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277(5698), 637-638.
- [32] <http://polysense.poliba.it/wp-content/uploads/2021/05/CAPITOLO-4.-Strutture-a-semiconduttore.pdf>
ultimo accesso 30/09/2024
- [33] Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. In *Advanced oxidation processes for waste water treatment* (pp. 135-175). Academic Press.
- [34] Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical reviews*, 110(11), 6503-6570.
- [35] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37-38.

- [36] Bowker, M. (2011). Sustainable hydrogen production by the application of ambient temperature photocatalysis. *Green Chemistry*, 13(9), 2235-2246.
- [37] Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Minggu, L. J., & Kassim, M. (2015). Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 599-610.
- [38] Ismail, A. A., & Bahnemann, D. W. (2014). Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar energy materials and solar cells*, 128, 85-101.
- [39] Jang, J. S., Kim, H. G., & Lee, J. S. (2012). Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. *Catalysis today*, 185(1), 270-277.
- [40] Kumaravel, V., Mathew, S., Bartlett, J., & Pillai, S. C. (2019). Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 1021-1064.
- [41] Visan, A., Van Ommen, J. R., Kreutzer, M. T., & Lammertink, R. G. (2019). Photocatalytic reactor design: guidelines for kinetic investigation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(14), 5349-5357.
- [42] Pinaud, B. A., Benck, J. D., Seitz, L. C., Forman, A. J., Chen, Z., Deutsch, T. G., ... & Jaramillo, T. F. (2013). Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry. *Energy & Environmental Science*, 6(7), 1983-2002.
- [43] Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536-551.
- [44] Schneider, J., & Bahnemann, D. W. (2013). Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(20), 3479-3483.
- [45] Zhang, T., & Lu, S. (2022). Sacrificial agents for photocatalytic hydrogen production: Effects, cost, and development. *Chem Catalysis*, 2(7), 1502-1505.
- [46] Chen, M., Li, B., Ma, K., Song, B., Li, Y., Zhang, X., ... & Ding, Y. (2024). Efficient photocatalytic hydrogen production over copper-molybdate coupled with Meso-TiO₂ under low concentration of sacrificial agent. *International Journal of Hydrogen Energy*, 59, 1042-1053.
- [47] López, C. R., Melián, E. P., Méndez, J. O., Santiago, D. E., Rodríguez, J. D., & Díaz, O. G. (2015). Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H₂ production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO₂ catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 312, 45-54.
- [48] Luo, N., Jiang, Z., Shi, H., Cao, F., Xiao, T., & Edwards, P. P. (2009). Photo-catalytic conversion of oxygenated hydrocarbons to hydrogen over heteroatom-doped TiO₂ catalysts. *international journal of hydrogen energy*, 34(1), 125-129.
- [49] Chang, L., Yong, S. T., Chai, S. P., Putri, L. K., Tan, L. L., & Mohamed, A. R. (2023). A review of methanol photoreforming: elucidating the mechanisms, photocatalysts and recent advancement strategies. *Materials Today Chemistry*, 27, 101334.
- [50] Languer, M. P., Scheffer, F. R., Feil, A. F., Baptista, D. L., Migowski, P., Machado, G. J., ... & Weibel, D. E. (2013). Photo-induced reforming of alcohols with improved

- hydrogen apparent quantum yield on TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles. *International journal of hydrogen energy*, 38(34), 14440-14450.
- [51] Kawai, T., & Sakata, T. (1980). Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (15), 694-695.
- [52] Haselmann, G. M., Baumgartner, B., Wang, J., Wieland, K., Gupta, T., Herzig, C., ... & Eder, D. (2020). In situ Pt photodeposition and methanol photooxidation on Pt/TiO₂: Pt-loading-dependent photocatalytic reaction pathways studied by liquid-phase infrared spectroscopy. *ACS Catalysis*, 10(5), 2964-2977.
- [53] Nomikos, G. N., Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2014). Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, 249-257.
- [54] Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P. R., Kennedy, J., & Morgan, D. J. (2015). The importance of metal reducibility for the photo-reforming of methanol on transition metal-TiO₂ photocatalysts and the use of non-precious metals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(3), 1465-1471.
- [55] Kumar, S. G., & Devi, L. G. (2011). Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *The Journal of physical chemistry A*, 115(46), 13211-13241.
- [56] Devi, L. G., & Kavitha, R. (2013). A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140, 559-587.
- [57] Lou, L., Wang, J., Lee, Y. J., & Ramkumar, S. S. (2019). Visible light photocatalytic functional TiO₂/PVDF nanofibers for dye pollutant degradation. *Particle & Particle Systems Characterization*, 36(9), 1900091.
- [58] Takata, T., Jiang, J., Sakata, Y., Nakabayashi, M., Shibata, N., Nandal, V., ... & Domen, K. (2020). Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity. *Nature*, 581(7809), 411-414.
- [59] Wang, Z., Luo, Y., Hisatomi, T., Vequizo, J. J. M., Suzuki, S., Chen, S., ... & Domen, K. (2021). Sequential cocatalyst decoration on BaTaO₂N towards highly-active Z-scheme water splitting. *Nature communications*, 12(1), 1005.
- [60] Di, J., Chen, C., Yang, S. Z., Chen, S., Duan, M., Xiong, J., ... & Liu, Z. (2019). Isolated single atom cobalt in Bi₃O₄Br atomic layers to trigger efficient CO₂ photoreduction. *Nature communications*, 10(1), 2840.
- [61] Jo, W. J., Kang, H. J., Kong, K. J., Lee, Y. S., Park, H., Lee, Y., ... & Lee, J. S. (2015). Phase transition-induced band edge engineering of BiVO₄ to split pure water under visible light. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(45), 13774-13778.
- [62] Sahu, A. K., Zhao, X. S., & Upadhyayula, S. (2023). Ceria-based photocatalysts in water-splitting for hydrogen production and carbon dioxide reduction. *Catalysis Reviews*, 1-78.
- [63] Scirè, S., & Palmisano, L. (2020). Cerium and cerium oxide: a brief introduction. In *Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications* (pp. 1-12). Elsevier.

- [64] Trovarelli, A. (2002). *Catalysis by ceria and related materials* (Vol. 2). World Scientific.
- [65] Mullins, D. R. (2015). The surface chemistry of cerium oxide. *Surface Science Reports*, 70(1), 42-85.
- [66] Reed, K., Cormack, A., Kulkarni, A., Mayton, M., Sayle, D., Klaessig, F., & Stadler, B. (2014). Exploring the properties and applications of nanoceria: is there still plenty of room at the bottom?. *Environmental Science: Nano*, 1(5), 390-405.
- [67] Hoh, S. W., Jones, G., & Willock, D. J. (2024). A computational study of the structure of anion vacancy defects in the bulk and on the surfaces of ceria. *Catalysis Today*, 442, 114946.
- [68] Skorodumova, N. V., Simak, S. I., Lundqvist, B. I., Abrikosov, I. A., & Johansson, B. (2002). Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. *Physical Review Letters*, 89(16), 166601.
- [69] Esch, F., Fabris, S., Zhou, L., Montini, T., Africh, C., Fornasiero, P., ... & Rosei, R. (2005). Electron localization determines defect formation on ceria substrates. *Science*, 309(5735), 752-755.
- [70] Wang, P., Wang, F., Liu, Q., Zhang, Y., Le, S., & Zhu, C. (2024). Application of ceria materials modified by oxygen vacancies: In photocatalytic process. *Journal of Rare Earths*.
- [71] Xu, B., Yang, H., Zhang, Q., Yuan, S., Xie, A., Zhang, M., & Ohno, T. (2020). Design and Synthesis of Sm, Y, La and Nd-doped CeO₂ with a broom-like hierarchical structure: a photocatalyst with enhanced oxidation performance. *ChemCatChem*, 12(9), 2638-2646.
- [72] Ma, R., Zhang, S., Wen, T., Gu, P., Li, L., Zhao, G., ... & Wang, X. (2019). A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants. *Catalysis today*, 335, 20-30.
- [73] Tammara, O., Paparo, R., Chianese, M., Ritacco, I., Caporaso, L., Camellone, M. F., ... & Esposito, S. (2024). Reverse micelle strategy for effective substitutional Fe-doping in small-sized CeO₂ nanocrystals: Assessment of adsorption and photodegradation efficiency of ibuprofen under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 479, 147909.
- [74] Sayle, D. C., Caddeo, F., Morgan, L. M., Neale, R. L., Sayle, T. X., Brambila, C., ... & Molinari, M. (2023). Aging mechanisms of nanoceria and pathways for preserving optimum morphology. *Nano Today*, 51, 101916.
- [75] Singh, S., & Singh, B. K. (2022). Nanomaterials aspects for photocatalysis. In *Nanostructured Materials for Visible Light Photocatalysis* (pp. 23-46). Elsevier.
- [76] Pedersen, K. (2006). Quantum size effects in nanostructures. *Organic and Inorganic Nanostructures*.
- [77] Hartati, Y. W., Topkaya, S. N., Gaffar, S., Bahti, H. H., & Cetin, A. E. (2021). Synthesis and characterization of nanoceria for electrochemical sensing applications. *RSC advances*, 11(27), 16216-16235.
- [78] Munirathnam, R., Vidya, Y. S., Manjunatha, H. C., Seenappa, L., Sridhar, K. N., Manjunatha, S., ... & Wu, S. Y. (2024). Display and energy storage applications of copper doped nanoceria. *Inorganic Chemistry Communications*, 162, 112220.

- [79] Hailstone, R. K., DiFrancesco, A. G., Leong, J. G., Allston, T. D., & Reed, K. J. (2009). A study of lattice expansion in CeO₂ nanoparticles by transmission electron microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(34), 15155-15159.
- [80] Aneggi, E., De Leitenburg, C., Boaro, M., Fornasiero, P., & Trovarelli, A. (2020). Catalytic applications of cerium dioxide. In *Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications* (pp. 45-108). Elsevier.
- [81] Huang, X., Zhang, K., Peng, B., Wang, G., Muhler, M., & Wang, F. (2021). Ceria-based materials for thermocatalytic and photocatalytic organic synthesis. *Acs Catalysis*, 11(15), 9618-9678.
- [82] López, J. M., Gilbank, A. L., García, T., Solsona, B., Agouram, S., & Torrente-Murciano, L. (2015). The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 403-412.
- [83] Piumetti, M., Bensaid, S., Russo, N., & Fino, D. (2015). Nanostructured ceria-based catalysts for soot combustion: Investigations on the surface sensitivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 742-751.
- [84] Zhao, Y., Linghu, X., Shu, Y., Zhang, J., Chen, Z., Wu, Y., ... & Wang, B. (2022). Classification and catalytic mechanisms of heterojunction photocatalysts and the application of titanium dioxide (TiO₂)-based heterojunctions in environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 108077.
- [85] Ding, M., Han, C., Yuan, Y., Xu, J., & Yang, X. (2021). Advances and promises of 2D MXenes as cocatalysts for artificial photosynthesis. *Solar RRL*, 5(12), 2100603.
- [86] Abdulwahab, K. O., Khan, M. M., & Jennings, J. R. (2023). Doped ceria nanomaterials: preparation, properties, and uses. *ACS omega*, 8(34), 30802-30823.
- [87] Ma, R., Zhang, S., Wen, T., Gu, P., Li, L., Zhao, G., ... & Wang, X. (2019). A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants. *Catalysis today*, 335, 20-30.
- [88] Xu, Y., Zhou, Y., Li, Y., Liu, Y., & Ding, Z. (2024). Advances in Cerium Dioxide Nanomaterials: Synthesis Strategies, Property Modulation, and Multifunctional Applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 113719.
- [89] Yang, H., Jia, L., Zhang, Z., Xu, B., Zhang, Q., Yuan, S., ... & Ohno, T. (2022). Enhanced photocatalytic VOCs degradation performance on Fe-doped ceria under visible light. *Applied Materials Today*, 29, 101651.
- [90] Sahoo, T. R., Armandi, M., Arletti, R., Piumetti, M., Bensaid, S., Manzoli, M., ... & Bonelli, B. (2017). Pure and Fe-doped CeO₂ nanoparticles obtained by microwave assisted combustion synthesis: Physico-chemical properties ruling their catalytic activity towards CO oxidation and soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 211, 31-45.
- [91] Nadjia, L., Abdelkader, E., Naceur, B., & Ahmed, B. (2018). CeO₂ nanoscale particles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UVA light irradiation. *Journal of Rare Earths*, 36(6), 575-587.
- [92] Caputo, F., Mameli, M., Sienkiewicz, A., Licoccia, S., Stellacci, F., Ghibelli, L., & Traversa, E. (2017). A novel synthetic approach of cerium oxide nanoparticles with improved biomedical activity. *Scientific reports*, 7(1), 4636.

- [93] Uskoković, V. U. K., & Drofenik, M. (2005). Synthesis of materials within reverse micelles. *Surface Review and Letters*, 12(02), 239-277.
- [94] Sathyamurthy, S., Leonard, K. J., Dabestani, R. T., & Paranthaman, M. P. (2005). Reverse micellar synthesis of cerium oxide nanoparticles. *Nanotechnology*, 16(9), 1960.
- [95] Che Marzuki, N. H., Wahab, R. A., & Abdul Hamid, M. (2019). An overview of nanoemulsion: concepts of development and cosmeceutical applications. *Biotechnology & biotechnological equipment*, 33(1), 779-797.
- [96] Bumajdad, A., Eastoe, J., & Mathew, A. (2009). Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. *Advances in colloid and interface science*, 147, 56-66.
- [97] Ribeiro, M. E., de Moura, C. L., Vieira, M. G., Gramosa, N. V., Chaibundit, C., de Mattos, M. C., ... & Ricardo, N. M. (2012). Solubilisation capacity of Brij surfactants. *International journal of pharmaceutics*, 436(1-2), 631-635.
- [98] Ghosh, S. (2011). Comparative studies on brij reverse micelles prepared in benzene/surfactant/ethylammonium nitrate systems: Effect of head group size and polarity of the hydrocarbon chain. *Journal of colloid and interface science*, 360(2), 672-680.
- [99] Broll, N. (1996). *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [100] da Cruz Roque, R. J. (2018). *X-ray imaging using 100 μm thick Gas Electron Multipliers operating in Kr-CO₂ mixtures* (Master's thesis, Universidade de Coimbra (Portugal)).
- [101] Dorset, D. L. (1998). X-ray diffraction: a practical approach. *Microscopy and microanalysis*, 4(5), 513-515.
- [102] Lee, Myeongkyu. X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications. CRC Press, 2017.
- [103] Conner, W. C., Cevallos-Candau, J. F., Weist, E. L., Pajares, J., Mendioroz, S., & Cortes, A. (1986). Characterization of pore structure: porosimetry and sorption. *Langmuir*, 2(2), 151-154.
- [104] Chiou, C. T. (2003). *Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems*. John Wiley & Sons.
- [105] <https://www.micromeritics.com/particle-testing/analytical-testing/surface-area/>
ultimo accesso 30/09/2024
- [106] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- [107] Bertier, P., Schweinar, K., Stanjek, H., Ghanizadeh, A. M. I. N., Clarkson, C. R., Busch, A., ... & Pipich, V. (2016). On the use and abuse of N₂ physisorption for the characterization of the pore structure of shales.
- [108] <https://www.micromeritics.com/asap-2020-plus/>
ultimo accesso 30/09/2024
- [109] Tachikawa, T., Ishigaki, T., Li, J. G., Fujitsuka, M., & Majima, T. (2008). Defect-Mediated Photoluminescence Dynamics of Eu³⁺-Doped TiO₂ Nanocrystals Revealed at

- the Single-Particle or Single-Aggregate Level. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(29), 5348-5352.
- [110] Mamba, G., & Mishra, A. K. (2016). Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: a new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 347-377.
- [111] Kumar, V., Coluccelli, N., & Polli, D. (2018). Coherent optical spectroscopy/microscopy and applications. *Molecular and Laser Spectroscopy*, 2, 87-115.
- [112] Torrent, J., & Barrón, V. (2002). Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of surface and Colloid Science*, 1, 1438-1446.
- [113] Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. *The journal of physical chemistry letters*, 9(23), 6814-6817.
- [114] Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., & Birnie III, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*, 252(8), 1700-1710.
- [115] Perkampus, H. H. (2013). *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media.
- [116] Auston, D. H. (1990). Picosecond photoconductivity: High-speed measurements of devices and materials. In *Semiconductors and Semimetals* (Vol. 28, pp. 85-134). Elsevier.
- [117] Liu, K., Zhao, Q., Li, B., & Zhao, X. (2022). Raman spectroscopy: A novel technology for gastric cancer diagnosis. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10, 856591.
- [118] Perkowitz, S. (2012). *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*. Elsevier.
- [119] Houk, R. S. (1986). Mass spectrometry of inductively coupled plasmas. *Analytical Chemistry*, 58(1), 97A-105A.
- [120] Wilschefski, S. C., & Baxter, M. R. (2019). Inductively coupled plasma mass spectrometry: introduction to analytical aspects. *The Clinical Biochemist Reviews*, 40(3), 115.
- [121] https://www.merckmillipore.com/IT/it/water-purification/learning-centers/applications/inorganic-analysis/icp-ms/_e2b.qB.s7QAAAFAniQQWTtN.nav
ultimo accesso 30/09/2024
- [122] O'Brien, S. E., Acon, B. W., Boulyga, S. F., Becker, J. S., Dietze, H. J., & Montaser, A. (2003). Reduction of molecular ion interferences with hexapole collision cell in direct injection nebulization-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 18(3), 230-238.
- [123] Barhoum, A., & García-Betancourt, M. L. (2018). Physicochemical characterization of nanomaterials: Size, morphology, optical, magnetic, and electrical properties. In *Emerging applications of nanoparticles and architecture nanostructures* (pp. 279-304). Elsevier.

- [124] Pawley, J. B. (1997). The development of field-emission scanning electron microscopy for imaging biological surfaces. *SCANNING-NEW YORK AND BADEN BADEN THEN MAHWAH-*, 19, 324-336.
- [125] Wang, Z. L. (2001). Characterization of nanophase materials. *Particle & Particle Systems Characterization: Measurement and Description of Particle Properties and Behavior in Powders and Other Disperse Systems*, 18(3), 142-165.
- [126] Laguna, O. H., Centeno, M. A., Boutonnet, M., & Odriozola, J. A. (2011). Fe-doped ceria solids synthesized by the microemulsion method for CO oxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(3-4), 621-629.
- [127] Vanpoucke, D. E., Bultinck, P., Cottenier, S., Van Speybroeck, V., & Van Driessche, I. (2014). Aliovalent doping of CeO₂: DFT study of oxidation state and vacancy effects. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(33), 13723-13737.
- [128] Yue, L., & Zhang, X. M. (2009). Structural characterization and photocatalytic behaviors of doped CeO₂ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1-2), 702-705.
- [129] Şen, C. (2021). Weak Ferromagnetism in a One-Orbital Double-Exchange Model with Ising Spins for Cerium Oxides. *Condensed Matter*, 6(4), 53.
- [130] Calvache-Muñoz, J., Prado, F. A., Tirado, L., Daza-Gomez, L. C., Cuervo-Ochoa, G., Calambas, H. L., & Rodríguez-Páez, J. E. (2019). Structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by modified polymer complex method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29, 813-826.
- [131] Liu, H., Wu, Y., Liu, L., Chu, B., Qin, Z., Jin, G., ... & Li, B. (2019). Three-dimensionally ordered macroporous Fe-doped ceria catalyst with enhanced activity at a wide operating temperature window for selective catalytic reduction of NO_x. *Applied Surface Science*, 498, 143780.
- [132] Balestrieri, M., Colis, S., Gallart, M., Schmerber, G., Ziegler, M., Gilliot, P., & Dinia, A. (2015). Photoluminescence properties of rare earth (Nd, Yb, Sm, Pr)-doped CeO₂ pellets prepared by solid-state reaction. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(27), 7014-7021.
- [133] Katta, L., Thrimurthulu, G., Reddy, B. M., Muhler, M., & Grünert, W. (2011). Structural characteristics and catalytic performance of alumina-supported nanosized ceria–lanthana solid solutions. *Catalysis Science & Technology*, 1(9), 1645-1652.
- [134] Dohcevic-Mitrovic, Z. D., Scepanovic, M. J., Grujic-Brojcin, M. U., Popovic, Z. V., Boskovic, S. B., Matovic, B. M., ... & Aldinger, F. (2006). The size and strain effects on the Raman spectra of Ce_{1-x}Nd_xO_{2-d} (0 ≤ x ≤ 0.25) nanopowders. *Solid State Commun*, 137(7), 387.
- [135] Popović, Z. V., Dohčević-Mitrović, Z. D., Paunović, N., & Radović, M. (2012). Evidence of charge delocalization in Ce^{1-x}Fe^x2⁺(3⁺)O_{2-y} nanocrystals (x= 0, 0.06, 0.12). *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 85(1), 014302.
- [136] Nakajima, A., Yoshihara, A., & Ishigame, M. J. P. R. B. (1994). Defect-induced Raman spectra in doped CeO₂. *Physical Review B*, 50(18), 13297.
- [137] Bao, H., Qian, K., Fang, J., & Huang, W. (2017). Fe-doped CeO₂ solid solutions: Substituting-site doping versus interstitial-site doping, bulk doping versus surface doping. *Applied Surface Science*, 414, 131-139.

- [138] Shaban, M., Ahmed, A. M., Shehata, N., Betiha, M. A., & Rabie, A. M. (2019). Ni-doped and Ni/Cr co-doped TiO₂ nanotubes for enhancement of photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of colloid and interface science*, 555, 31-41.
- [139] Pan, J., Wang, S., Chen, A., Chen, Y., Wang, M., & Chen, Y. (2022). Visible-light-active mesoporous ceria (CeO₂) nanospheres for improved photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 898, 162895.
- [140] Guimaraes, R. R., Parussulo, A. L., & Araki, K. (2016). Impact of nanoparticles preparation method on the synergic effect in anatase/rutile mixtures. *Electrochimica Acta*, 222, 1378-1386.