

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

**Introduzione del rame in strutture derivate dalla
metil-imogolite: sintesi, caratterizzazione e
possibili applicazioni nella riduzione catalitica
selettiva (SCR) con NH_3**



Relatore

prof. Armandi Marco
firma del relatore (dei relatori)

Candidato
Emilia Tardanico
firma del candidato

Marzo 2020

INDICE

| | |
|--|-----------|
| 1.Introduzione | 1 |
| 1.1 Nanotubi e Imogolite | 1 |
| 1.2 Modifiche della struttura: Metil-Imogolite (Me_IMO) e sue proprietà | 3 |
| 1.2.1 Modifiche parete interna | 3 |
| 1.2.2 Modifiche parete esterna | 3 |
| 1.2.3 ME_IMO e sue proprietà | 4 |
| 1.3 Scopo del lavoro: impiego della Me-Imo collassata (MIC) come materiale di partenza per la preparazione di catalizzatori a base di Cu | 5 |
| 1.4 Sintesi struttura tesi | 6 |
| 2.Tecniche di caratterizzazione utilizzate | 8 |
| 2.1 Assorbimento/desorbimento di azoto a 77 K (BET) NH ₃ | 8 |
| 2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD) | 10 |
| 2.3 Spettroscopia infrarossa (IR) | 10 |
| 2.4 Microscopio elettronico a scansione con sorgente a emissione di campo (FE_SEM) | 12 |
| 2.5 UV-vis | 13 |
| 3. Preparazione supporto catalitico | 15 |
| 3.1 Sintesi Me-IMO | 15 |
| 3.2 Sintesi Me_Imo freeze dried | 16 |
| 3.3 Collasso termico della Me_IMO | 16 |
| 3.4 Caratterizzazione di ME_IMO e MIC classiche e liofilizzate | 18 |
| 4. Catalizzatori: classificazioni, proprietà e tecniche di scambio | 25 |
| 4.1 Scambio ionico | 28 |
| 4.2 Impregnazione | 29 |
| 4.3 Solid state ion exchange (SSIE) | 29 |
| 5. Preparazione catalizzatori | 31 |
| 5.1 Prima fase | 31 |
| 5.1.1 Scambio ionico | 32 |
| 5.1.1.1 Procedura | 32 |
| 5.1.1.2 Caratterizzazione | 32 |
| 5.1.2 Impregnazione | 37 |
| 5.1.2.1 Procedura | 37 |
| 5.1.2.2 Caratterizzazione | 37 |
| 5.1.3 Solid State Ion Exchange (SSIE) | 40 |
| 5.1.3.1 Procedura | 40 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 5.1.3.1 | Caratterizzazione | 40 |
| 5.2 | Seconda fase | 44 |
| 5.2.1 | Scambio ionico | 45 |
| 5.2.2 | Solid state ion exchange (SSIE) | 48 |
| 6. | Test catalitici nella reazione di NH₃-SCR | 54 |
| 6.1 | Risultati e discussione | 55 |
| 6.2 | Spettroscopia UV-vis e FTIR | 59 |
| 7. | Conclusioni | 63 |
| | Riferimenti | 65 |
| | Ringraziamenti | 69 |

1.Introduzione

1.1 Nanotubi e Imogolite

I nanotubi negli ultimi anni sono diventati simbolo della nanotecnologia, e l'attenzione è posta non solo sulla loro struttura particolare ma anche sulle loro proprietà chimiche meccaniche ed elettriche. [1]

I nanotubi più conosciuti e studiati sono i nanotubi di carbonio e, la loro scoperta è attribuita al fisico giapponese Sumio Iijima nel 1991 [2], che ne osservò la presenza tra i prodotti secondari della produzione di fullereni (simili alla grafite costituita di anelli esagonali collegati tra loro su un piano, ma si differenziano per alcuni anelli di forma pentagonale o a volte ettagonale che impediscono una struttura planare). Esistono diverse varietà di nanotubi di carbonio ed è difficile definirne le caratteristiche ma è possibile suddividerli in due grandi famiglie: i nanotubi a parete singola o Single-Walled Nanotubes (SWNT in Figura 1.1) e i nanotubi a parete multipla o Multi-Walled Nanotubes (MWNT in Figura 1.2). I primi sono costituiti da un singolo foglio grafítico avvolto su sé stesso e sono identificati come appartenenti alla famiglia dei fullereni; i secondi invece, sono formati da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro e sono anche definiti nanofilamenti. [3]

Il diametro di un nanotubo a parete singola è compreso tra un minimo di 0,7 nm (corrispondente al doppio della distanza interplanare della grafite) e un massimo di 10 nm, ma nella grande maggioranza dei casi il diametro è inferiore ai 2 nm. Il diametro dei nanotubi a parete multipla è invece di norma maggiore di quello dei SWNT, e cresce con il numero di pareti, potendo arrivare fino a qualche decina di nanometri.

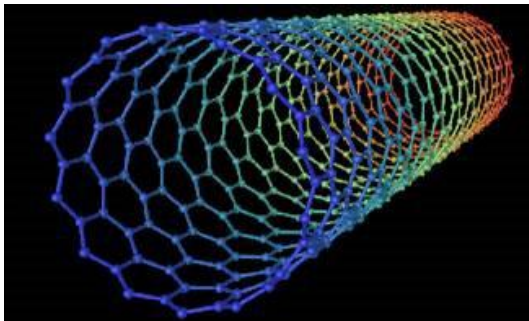


Figura 1.1 raffigura i nanotubi di carbonio a parete singola (SWNT) tratto da fonte [47]

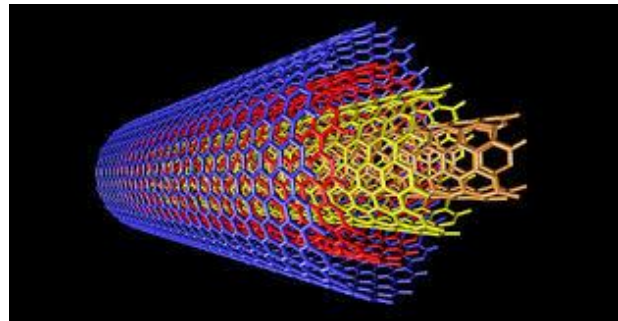


Figura 1.2: raffigura i nanotubi di carbonio a parete multipla (MWNT) tratto da fonte [48]

Dopo la scoperta dei nanotubi di carbonio sono stati individuati e sintetizzati vari nanotubi inorganici [4] [5] e particolare attenzione hanno avuto i nanotubi di imogolite.

L'imogolite è un minerale alluminosilicato esistente in natura e ha origine nei suoli vulcanici, scoperto per la prima volta nel 1960 in Giappone [6]. La sua struttura è molto analoga a quella dei nanotubi di carbonio a parete singola.

Si può immaginare la struttura di un singolo nanotubo come un foglio di gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ e sostituendo su un solo lato i gruppi ossidrilici con un orto-silicato O_3SiOH , si ottiene la struttura nanotubolare. Infatti, i legami Si-O sono più corti dei legami Al-O e dunque il foglio si arrotola su sé stesso. Si formano così dei nanotubi lunghi qualche micrometro con superficie interna rivestita con gruppi di silanoli e un diametro interno di circa 1 nm, mentre la superficie esterna è costituita da uno strato di gibbsite e ha un diametro di circa 2 nm in natura. Questo minerale può anche essere sintetizzato con il metodo sol-gel e in questi casi il diametro esterno raggiunge i 2,7nm [7]. In Figura 1.3, è raffigurata la struttura dell'imogolite.

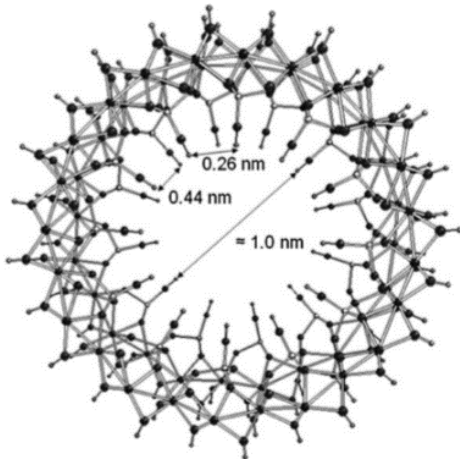


Figura 1.3: struttura dell'imogolite. Tratto da fonte [7]

I nanotubi a loro volta si presentano come fasci intrecciati e raggruppati in una matrice pseudoregolare, dove si possono osservare tre tipi diversi di pori come è mostrato in Figura 1.4:

- il poro all'interno di un singolo nanotubo;
- i pori tra i vari nanotubi definiti micropori intratubolari che sono i più piccoli, e questi sono proporzionali al diametro esterno dei nanotubi di un fattore di circa 0,5;
- i pori tra i rispettivi fasci di tubi, mesopori. [8]

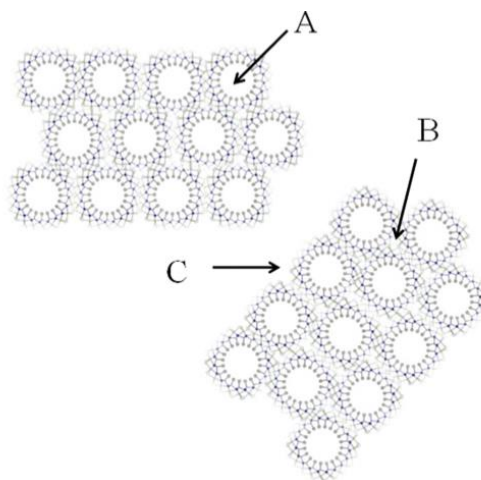


Figura 1.4: pori A circa 1 nm, interni al singolo nanotubo, pori B circa 0,3 nm, detti interpori tra i vari nanotubi, e pori C sono i pori tra i fasci di tubi. Tratto da fonte [13]

Il vantaggio dei nanotubi di imogolite, INT, deriva sia dalla possibilità di regolare le loro strutture morfologiche (parete singola o doppia) e sia dalla capacità di modificare le loro proprietà superficiali, quindi conseguono nanotubi a diametro controllato con interfacce funzionali. Pertanto, date tali caratteristiche i nanotubi di imogolite sono degli ottimi candidati per diverse applicazioni nanotecnologiche. [9]

1.2 Modifiche della struttura: Metil-Imogolite (Me_IMO) e sue proprietà

La struttura degli INT con gruppi idrossilici interni ed esterni li rende proposti eccellenti per le dispersioni colloidali; sono presenti i gruppi $-SiOH$ isolati sulla cavità interna che sviluppano una carica negativa, mentre i gruppi $-AlOHAl$ lungo le pareti del tubo esterno presentano una carica positiva debole. È possibile variare attraverso le condizioni di sintesi le proporzioni dei nanotubi e la loro organizzazione. Inoltre, andando a modificare i precursori di silicio e alluminio si è in grado di ottenere nanotubi con una struttura leggermente diversa e, di conseguenza, diverse proprietà adatte ad applicazioni differenti. Ad esempio, gli INT sono stati riconosciuti come buoni adsorbenti, o modificando la superficie si possono rendere i nanotubi compatibili con una matrice organica. [9]

Le modifiche della struttura possono essere effettuate sia alla parete interna sia a quella esterna e, per quel che riguarda la struttura interna sono state adottate due strategie, la post sintesi o la sintesi diretta. Quest'ultima risulta essere più efficace.

1.2.1 Modifiche parete interna

Tra le varie modifiche strutturali dirette nella parete interna hanno avuto grande rilevanza i nanotubi di imogolite modificati con un precursore di silicio contenente il gruppo metile, il metiltrietossisilano, ottenendo così la Me_imogolite [7]. Successivamente Kang et al. hanno sintetizzato nanotubi di imogolite con una sostituzione del gruppo amminometilico sulla cavità interna [10]. In entrambi i casi ($-CH_3$ e $-CH_2NH_2$), la modificazione chimica porta a un grande miglioramento della selettività di adsorbimento molecolare. [9]

Si nota per di più, che i nanotubi di imogolite, sopra citati, sono degli alluminosilicati, ma sono anche stati effettuati degli studi su dei nanotubi di imogolite a base di germano, in cui appunto il precursore di silicio TEOS, è stato sostituito con un precursore di germano, tetraetossigermano. Questa modifica consente di ottenere diametri di nanotubi più grandi ed inoltre si riesce a controllare maggiormente la struttura e in base alle concentrazioni iniziali del sale di alluminio si possono formare nanotubi a singola o a doppia parete [11].

1.2.2 Modifiche parete esterna

La modifica della superficie esterna di imogolite invece è stata fortemente esplorata, principalmente per renderli compatibili con un'altra fase, come può essere una matrice organica.

Nella maggior parte dei casi la modifica della superficie ossidrilica è stata attaccata da fosfonati, solfonati e carbossilati. Attraverso l'uso di fosfonati si sono ottenuti dei nanotubi in grado di disperdersi in solventi idrofobici e forze di adesione più deboli, presentando anche dei comportamenti di auto-organizzazione sia in aria/acqua che in acqua/olio e possono mostrare altresì una conduttività migliorata.

Mentre i gruppi carbossilati e solfonati, interagendo sempre fortemente con i gruppi –Al-OH di INT, conferiscono un comportamento tixotropico, ordinamento gerarchico e proprietà ottiche modificate. [12]

1.2.3 ME_IMO e sue proprietà

In questo lavoro di tesi, si è posta maggiore attenzione su una particolare struttura modificata dell'imogolite, ovvero sulla metil_imogolite, nanotubi ibridi organici/inorganici, sintetizzata per la prima volta dal gruppo di ricerca della Prof Bonelli. [7]

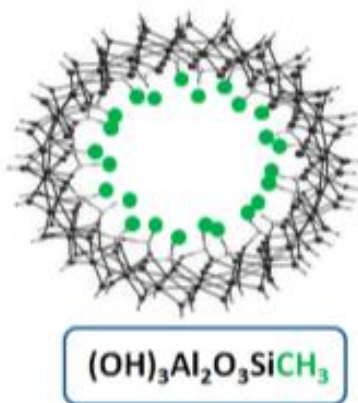


Figura 1.5: *Me_IMO, silanoli sostituiti con dei gruppi metili CH₃. Tratta con modifiche da [13]*

Nella metil imogolite, Me-IMO rappresentata nella Figura 1.5, i gruppi OH dei silanoli dell'imogolite sono stati sostituiti con dei gruppi metili CH₃. La composizione diventa dunque (OH)₃Al₂O₃SiCH₃, ottenendo così sempre un materiale nanotubolare, ma che si differenzia dall'imogolite in quanto ha dei pori più grandi e un'area superficiale accessibile più ampia. Ha inoltre delle proprietà superficiali peculiari, in quanto presenta la superficie esterna idrofila per la presenza dei gruppi OH, mentre la superficie interna risulta idrofobica per la presenza di gruppi metili e ciò fa della Me-IMO un nuovo esempio di ibrido organico-inorganico.

Attraverso HR-TEM micrografia in alcuni studi si è evidenziato che la Me-IMO, come l'imogolite, forma dei fasci di fibre intrecciati con spessori di fasci che vanno dai 10 ai 60 nm un po' più ampi rispetto all'imogolite e inoltre attraverso i raggi-X sono stati evidenziati dei picchi più intensi dovuti ad un impaccamento più ordinato. [7]

Da diversi studi si è giunti anche alla conclusione che la capacità di assorbimento della Me-IMO arriva ad essere anche 2.5 volte rispetto alla IMO, quindi in accordo con il volume dei pori più ampio e grazie anche alla presenza dei gruppi metili.

La Me-IMO ha una capacità minore rispetto all'imogolite di trattenere le molecole di acqua e questo si è notato in alcuni studi di spettroscopia IR. Inoltre è stato osservato attraverso l'invio di varie molecole sonda (NH₃, CO e CO₂) un comportamento anfotero della sua struttura, dove la superficie esterna dei fasci nanotubulari presenta dei mesopori in grado di ospitare sia molecole organiche che CO₂; gli interpori, che a sua volta dipendono dalla grandezza di pori interni, presentano anch'essi un comportamento anfotero e ciò differenzia la Me-IMO dall'imogolite, in quanto quest'ultima possiede dei diametri dei nanotubi più piccoli e quindi interpori di grandezza minore inaccessibili anche a piccole molecole (e.g H₂O). Si nota in seguito nella Figura 1.6 il diverso comportamento tra l'imogolite e la Me_IMO in presenza di molecole sonda. [14]

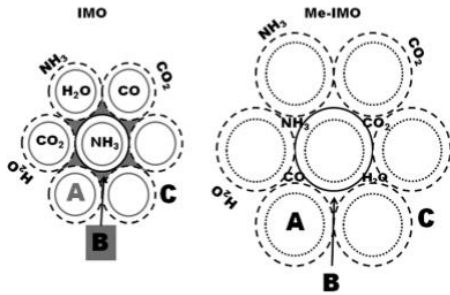


Figura 1.6: Accessibilità di molecole sonda nella superficie dell'imogolite e della Me_IMO. Tratto da fonte [14]

1.3 Scopo del lavoro: impiego della Me-Imo collassata (MIC) come materiale di partenza per la preparazione di catalizzatori a base di Cu

Per affrontare alcune applicazioni che richiedono temperature elevate, come può essere la catalisi, è stato condotto uno studio termico sulla metil_imogolite. in particolar modo sono stati analizzati i meccanismi di trasformazione e la morfologia delle fasi lamellari che si formano dopo collasso termico.

Mackenzie et al. avevano proposto due meccanismi di collasso termico per l'imogolite, mostrati in Figura 1.7, che prevedevano un'apertura della struttura tubolare in due punti differenti: il primo meccanismo (a) può essere descritto come un taglio orizzontale lungo il diametro del tubo e di conseguenza un appiattimento di quest'ultimo e la formazione di strati Al-Si-Si-Al; il secondo tipo di meccanismo (b) invece prevede un taglio lungo la lunghezza del tubo stesso e quindi un'apertura del tubo con conseguente formazione di legami diversi dal precedente caso, in quanto secondo tale meccanismo si ha un'alternanza degli strati di Si-Al. In ogni caso il collasso termico dovrebbe portare ad un appiattimento dei tubi. [13]

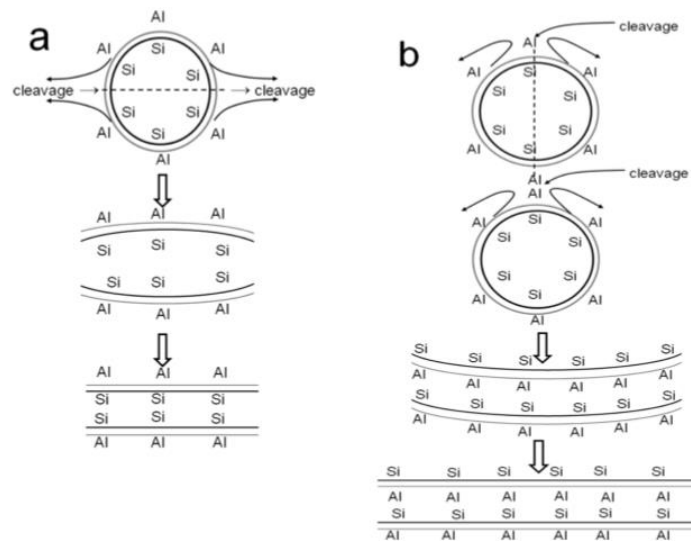


Figura 1.7: meccanismo a e meccanismo b del collasso termico dell'imogolite. Tratta da fonte [13]

Da alcuni studi sul collasso termico della Me_IMO si è evidenziato un comportamento simile a quello della IMO ovvero una disidratazione (per effetto di una deidrossilazione) come innesco del collasso, anche se per certi aspetti il meccanismo è risultato essere più complesso. In ogni caso, portando il materiale ad alte temperature si ha la formazione di una struttura pseudo-lamellare. In linea di principio, il completo collasso dei nanotubi porterebbe a una struttura lamellare a strati compatti, ma è stato dimostrato che un trattamento termico a circa 500 °C porta ad una struttura mista costituita da parti lamellari e NT residui (o frammenti di NT) che agiscono da distanziatori. Tale struttura preserva pertanto una considerevole porosità. [13]

Studi successivi hanno posto l'attenzione sulle proprietà strutturali e di superficie della metil-imogolite collassata. È stato evidenziato come anche la metil imogolite, dopo collasso (MIC) presenti una superficie anfotera. Particolare interesse è stato posto sulle proprietà acide della MIC, che presenta sia siti acidi di Lewis (cationi Al^{3+} scoordinati) che di Brønsted (gruppi Si-OH-Al simili a quelli presenti nelle zeoliti).

Dunque, data la presenza di siti acidi di Brønsted (il cui protone acido può essere scambiato con un catione metallico), l'ottima area superficiale anche dopo collasso e la stabilità termica (almeno fino a 500°C), rendono la MIC un materiale potenzialmente utilizzabile come supporto di specie cataliticamente attive quali cationi metallici M^{n+} o particelle di ossidi metallici M_xO_y . In questo lavoro di tesi, dopo aver preparato diversi campioni di Me-IMO ed averli trattati termicamente per ottenere della MIC, sono state adottate diverse procedure di sintesi per introdurre specie a base Cu. In particolare, i campioni di MIC sono stati sottoposti a: *i*) impregnazione (IMP) con Acetato Rameico ($CuAc_2$); *ii*) scambio ionico in soluzioni acquose (IE) di $CuAc_2$ e $CuCl$; *iii*) scambio ionico a stato solido (SSIE) con $CuCl$ o $CuCl_2$. Tutti i campioni sono stati caratterizzati con diverse tecniche (XRD, adsorbimento/desorbimento di N_2 a 77K, microscopia FESEM-EDX, spettroscopia FTIR e UV-vis), e sono stati testati come catalizzatori per una reazione "modello" di elevato interesse ambientale, ovvero la riduzione catalitica selettiva di NO con NH_3 (NH_3 -SCR).

1.4 Sintesi struttura tesi

Il presente lavoro di tesi presenta una prima parte in cui sono riassunte le tecniche di laboratorio utilizzate per studiare le caratteristiche del materiale, le quali sono: Assorbimento/desorbimento di azoto a 77 K, per caratterizzare l'area superficiale e la porosità; la diffrazione dei raggi X, XRD, per valutare la presenza di strutture ordinate (e.g. nanotubi impaccati in modo regolare) e di fasi cristalline (e.g. CuO e Cu_2O); la spettroscopia infrarossa, IR, per identificare i rispettivi gruppi funzionali di superficie e l'analisi EDX del microscopio elettronico a scansione (FESEM) per valutare la morfologia del materiale.

Nella seconda parte è stata posta l'attenzione sulla sintesi della metilimogolite, adottando anche dei piccoli accorgimenti per migliorarne le proprietà e, un confronto tra la metilimogolite e la stessa collassata.

Il quarto capitolo introduce una sintesi sui catalizzatori, fornendo una loro classificazione e le loro caratteristiche fondamentali, soffermandosi sui catalizzatori eterogenei e supportati; seguono i tre metodi utilizzati per rendere attivo il supporto: scambio ionico, impregnazione e scambio ionico a stato solido. Dopodiché è posto un confronto e una discussione sia tra i diversi metodi utilizzati sia rispetto alle diverse concentrazioni della fase attiva.

Nel sesto capitolo sono presentati e discussi i risultati dei test catalitici nella reazione di Riduzione Catalitica Selettiva di NO con Ammoniaca (NH₃-SCR), ovvero una reazione di elevato interesse ambientale per l'abbattimento degli NO_x.

2. Tecniche di caratterizzazione utilizzate

2.1 Assorbimento/desorbimento di azoto a 77 K (BET) NH₃

In questo lavoro per valutare l'area superficiale, il volume dei pori e la distribuzione del volume dei pori è stata utilizzata la tecnica di assorbimento/desorbimento di azoto a 77 K. Dal volume assorbito/desorbito del gas sulla superficie a diverse pressioni e a temperatura costante si ha la costruzione dell'isoterma di adsorbimento. Tale isoterma fornisce diverse informazioni sullo stato del materiale e, secondo la IUPAC, si possono distinguere sei classi di isoterme ognuna con delle caratteristiche specifiche. L'isoterma può presentare anche isteresi in caso di presenza di mesopori e il tipo di isteresi fornisce informazioni sulla forma dei mesopori: cilindrica, a fessure, conica o a collo di bottiglia. [15]

Per valutare l'area superficiale dei pori si utilizza il modello BET, Brunauer, Emmett and Teller ideatori di tale modello, il quale può essere definito come un'estensione del modello monostrato di Langmuir ad un multistrato con le seguenti assunzioni:

- le molecole di gas si assorbono fisicamente su un solido in strati all'infinito;
- le molecole di gas interagiscono solo con strati adiacenti;
- la teoria di Langmuir può essere applicata a ciascun livello; l'entalpia dell'adsorbimento per il primo strato è costante e maggiore del secondo (e superiore);
- l'entalpia dell'adsorbimento per il secondo (e superiore) strato è uguale all'entalpia della liquefazione.

Segue l'equazione del modello BET:

$$\frac{1}{v[(p_0/p)-1]} = \frac{c-1}{vmc} \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{1}{vmc} \quad (2.1)$$

Dove:

V= volume di gas adsorbito alla pressione;

V_m=volume di gas richiesto per formare un monostrato;

p/p₀ = pressione relativa di adsorbato;

C = costante BET, che dà informazioni sull'energia di interazione tra adsorbente e adsorbato.

L'equazione assume una certa linearità in un range di p/p₀ ridotto tra 0,05-0,30, e plottando l'equazione in funzione di p/p₀ è possibile calcolare V_m e C. Da V_m si può poi ricavare l'area superficiale specifica secondo tale equazione:

$$S_{BET} = \sigma V_m N_a / v \quad (2.2)$$

Dove:

σ=area della sezione trasversale molecolare occupata dalla molecola di adsorbato nel monostrato completo;

N_a= numero di Avogadro;

v= volume molare.

Per quanto riguarda il diametro dei pori ci si basa sull'equazione di kelvin, in quanto la formazione di multistrati conduce ad una condensazione capillare e di conseguenza questa è descritta dalla seguente equazione:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\gamma V}{r_k RT} \cos \theta \quad (2.3)$$

dove:

γ = tensione superficiale del liquido;

V = volume molare del condensato adsorbito;

r_k = raggio di curvatura del menisco;

R = costante dei gas;

T = temperatura;

θ = angolo di contatto tra il solido e la fase condensata.

L'equazione di kelvin tende a sopravvalutare il diametro dei pori, poiché vi è uno spessore t dei pori che non viene preso in considerazione, ed è per questo motivo che si applicano dei modelli per correggere tale errore, esempio il modello BJH per i solidi mesoporosi.

Procedura Analisi

In una beuta rigorosamente asciutta è stato pesato circa 100 mg di campione, ed è stato azionato il degassaggio, con una prima fase di evacuazione a 150 °C per 2 ore, e successivamente la temperatura è stata alzata a 275 °C per altre 2 ore. Concluso il degassaggio, utile per la rimozione di inquinanti superficiali e acqua, la beuta è stata prima pesata e poi fissata nella postazione per la misurazione della porosità ad N₂.



Figura 2.1: *Strumentazione assorbimento/desorbimento N₂ a 77 K*

2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)

La diffrazione raggi X è un'analisi cristallografica che consente di identificare la presenza di impaccamenti ordinati, le fasi cristalline presenti nel campione e la dimensione dei cristalli. Tale tecnica si basa sulla legge di Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

Dove:

d = distanza perpendicolare tra i piani del reticolo cristallino;

θ = angolo della radiazione incidente;

λ = lunghezza d'onda della radiazione;

n = ordine di diffrazione.

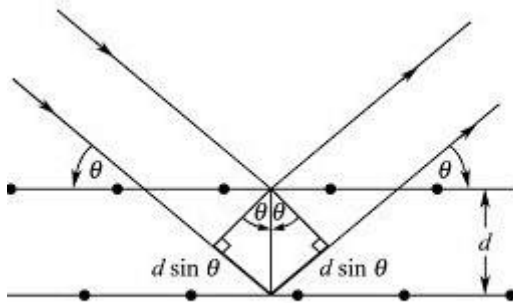


Figura 2.2: teoria XRD tratta da [16] con modifiche

Il campione viene colpito con un fascio di raggi X, generati da un tubo catodico, parte della radiazione incidente viene diffratta e quest'ultima viene raccolta da un detector mobile che ne misura l'intensità e produce un diffrattogramma in funzione dell'angolo di diffrazione.

Dai picchi dello spettro di diffrazione è possibile individuare le diverse fasi cristalline presenti e quindi identificarne la sostanza attraverso delle banche dati cristallografiche [17].

Procedura analisi

Il campione è stato prima macinato nel mortaio, per ottenere un composto il più possibile omogeneo e senza granuli, successivamente è stato posto in un porta-campione zero-background, e poi è stato posizionato nella postazione di misura. Sono stati utilizzati due programmi differenti per i bassi angoli (2θ 2-20, range in cui sono presenti le riflessioni tipiche della Me_IMO) e per gli alti angoli (2θ 20-70, range in cui sono presenti le riflessioni di fasi cristalline quali CuO, Cu₂O etc.). Per le misure ad alti angoli sono state usate delle fenditure da $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$ di grado, mentre per quelle a bassi angoli sono state usate fenditure più strette da $\frac{1}{8}$ e $\frac{1}{16}$ di grado.

2.3 Spettroscopia infrarossa (IR)

La spettroscopia IR interagisce tramite radiazione infrarossa con la superficie del campione per verificare i legami presenti tra i differenti atomi e di conseguenza i gruppi funzionali. Ogni legame presenta determinate frequenze di vibrazione nello spettro dell'infrarosso,

quest'ultimo di solito è compreso tra 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} e si possono distinguere tre zone differenti:

- Lontano dall'IR
- In mezzo
- Vicino IR

La spettroscopia infrarossa si basa sulla legge di Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.5)$$

Dove:

A = assorbanza;

ε = coefficiente di estinzione molare;

c = concentrazione del composto;

d = spessore del composto

Le radiazioni IR hanno bassa energia e possono solo sviluppare movimenti rotazionali e vibrazionali della molecola: ciascun tipo di legame avrà un assorbimento ad una precisa lunghezza d'onda.

È stato utilizzato uno spettroscopio FT-IR, in trasformata di Fourier (FT-IR.), che si basa sull'interferometro di Michelson, nel quale la luce trasmessa dal campione è per metà riflessa da uno specchio fisso e l'altra metà raggiunge continuamente uno specchio mobile ad intervalli di $2,5\text{ }\mu\text{m}$. Tramite la trasformata di Fourier si riesce a passare dal dominio delle frequenze al dominio dei tempi, migliorando il rapporto segnale/rumore. Questo è possibile poiché la presenza di due raggi, che percorrono un diverso cammino ottico, crea interferenze costruttive o distruttive, che originano un segnale proporzionale alla loro differenza di cammino, dipendente dalla posizione dello specchio mobile in quell'istante e consentendo quindi di ottenere la trasmittanza o l'assorbanza in funzione del numero d'onda compreso tra $4000\div 400\text{ cm}^{-1}$.

Prima di effettuare l'analisi del campione, occorre registrare il background per poter sottrarre agli spettri il rumore di fondo, causato, principalmente, dalla presenza di acqua e di anidride carbonica. Vi è inoltre la presenza di un laser che colora il cammino ottico, rende visibile il fascio IR, permettendo così il corretto posizionamento della pastiglia. La sorgente dello spettrofotometro è data dal filamento di Nernst e, per rendere visibile il fascio IR è la presente un laser che segna il cammino ottico.

Dunque attraverso lo spettro dell'IR è possibile identificare sia i vari gruppi funzionali presenti sul campione che assorbono a frequenze caratteristiche (specie ossidriliche, gruppi C-H, etc...) sia la presenza di siti attivi (siti acidi di Brønsted e di Lewis) attraverso l'invio di opportune molecole sonda, come ad esempio il monossido di carbonio o l'ammoniaca a diverse pressioni di equilibrio.

Procedura analisi

Prima di effettuare la misura è stata preparata (mediante pressatura) una sottile pastiglia del supporto o del catalizzatore, che è stata posta all'interno di una bustina di oro, questa bustina è stata poi inserita nella apposita cella di quarzo dotata di finestre in KBr (trasparenti alla radiazione IR). Prima della misura è stato effettuato un pre-trattamento in vuoto ($P < 1 \cdot 10^{-3}$ mbar) a 450°C per rimuovere specie pre-adsorbite (es. H_2O e CO_2). Dopo raffreddamento del campione a temperatura ambiente (r.t) sono stati registrati degli spettri in vuoto (dopo trattamento termico) e dopo adsorbimento della molecola sonda (CO e NH_3). La linea a

vuoto è rappresentata in Figura 2.1, in cui si possono anche notare la cella in quarzo dove è riposta la pastiglia del campione, lo spettrometro FT-IR, e una trappola contenente azoto liquido a 77 K, che viene utilizzata per intrappolare le possibili molecole d'acqua presenti nella linea a vuoto.

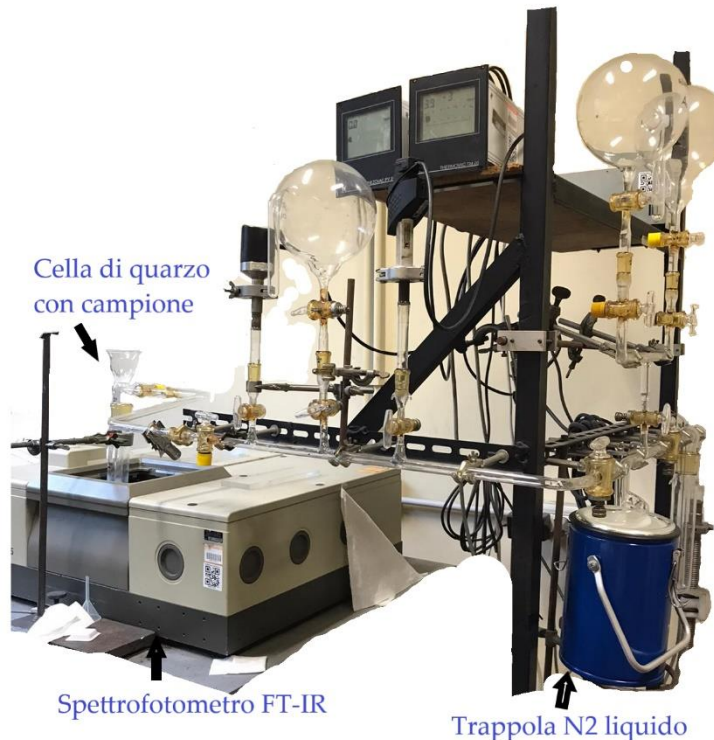


Figura 2.3: strumentazione FT-IR con linea a vuoto

2.4 Microscopio elettronico a scansione con sorgente a emissione di campo (FE-SEM)

Si è utilizzato il Microscopio elettronico a scansione con sorgente a emissione di campo (Field Emission - Scanning Electron Microscope, FE-SEM) soprattutto per effettuare l'analisi EDX e per acquisire immagini ad altissimo ingrandimento, con risoluzione intorno al nanometro.

Ogni atomo possiede un numero unico di elettroni che in condizioni normali si trovano in posizioni specifiche. Queste posizioni appartengono a livelli energetici diversi. Nell'EDX vi è un fascio di elettroni che colpisce il campione e trasferisce una parte della sua energia agli atomi del campione. Questa energia può essere utilizzata dagli elettroni degli atomi per "saltare" su un livello energetico più alto o per "saltare fuori" dall'atomo. Se avviene questa transizione, l'elettrone lascia dietro di sé un vuoto. Questi vuoti assumono una carica positiva e, nella seconda fase del processo, attraggono gli elettroni carichi negativamente provenienti da livelli energetici più alti. Quando un elettrone riempie il buco di un livello di minor energia, la differenza di energia della transazione può essere rilasciata sotto forma di raggi X. Il raggio-X ha un'energia dipendente dal numero atomico, che è una proprietà unica di ogni elemento. In questo modo, i raggi-X sono utilizzati per identificare i diversi tipi di elementi contenuti in un campione.

I dati generati dall'analisi EDX sono costituiti da spettri con picchi corrispondenti a tutti i diversi elementi presenti. Inoltre, l'EDX può essere utilizzato sia nelle analisi qualitative (le tipologie di elementi) che quantitative (la percentuale di concentrazione di ogni elemento nel campione). Un vantaggio della tecnica EDX è il fatto che risulta essere una tecnica di caratterizzazione non distruttiva.

Procedura analisi

I campioni sono stati realizzati in due modi differenti in base al tipo di analisi da effettuare, ovvero analisi elementare mediante EDX, o analisi morfologica mediante FESEM. Nel primo caso il campione è stato macinato nel mortaio e poi pressato in una pressa pastigliatrice, ed infine è stato fissato sul portacampione mediante un tape conduttivo biadesivo. Nel secondo caso la polvere del campione è stata direttamente dispersa sul tape conduttivo, e data la natura isolante dei campioni analizzati, la polvere è stata metallizzata con uno strato nanometrico di Pt per ottenere un'immagine FE -SEM di migliore qualità.

2.5 UV-vis

La spettroscopia ultravioletta (UV-vis) è una tecnica strumentale che misura l'assorbimento di radiazione elettromagnetica nella zona del visibile-ultravioletto da parte dei composti analizzati per fornire informazioni di tipo sia qualitativo che quantitativo. La regione più interessante riguarda l'UV vicino ed il visibile (200-780 nm), in realtà la regione dell'UV è collocata dai 10 a 380nm, e il resto rappresenta il visibile.

Gli elettroni di legame di un composto, sia organico che inorganico, possono effettuare passaggi tra i vari livelli elettronici a spese dell'energia fornita loro dalla radiazione elettromagnetica.

Quando una molecola si trova nello stato fondamentale, i suoi elettroni rimangono sull'orbitale a energia più bassa. Se una radiazione colpisce la molecola con energia sufficiente a promuovere il trasferimento di elettroni di valenza a livelli di energia più elevati, si verifica una transizione energetica. Questo è l'obiettivo di questa tecnica spettroscopica

La risposta del campione viene registrata e, in base ai segnali raccolti, è possibile risalire alla composizione del campione in termini di molecole.

Il tipo di interazione fornisce la risposta analitica:

qualitativa \Rightarrow identificazione attraverso le λ assorbite;

quantitativa \Rightarrow calibrazione con soluzioni a concentrazione nota.

Le transizioni possibili sono diverse e la loro osservabilità nel campo UV-vis dipende dalla differenza di energia esistente tra i due livelli in gioco.

Lo spettrometro UV-vis registra gli assorbimenti e li traduce in un grafico lunghezza d'onda (espressa in nm) – assorbimento (detto assorbanza). Lo spettro UV-vis risulta in bande piuttosto allargate, dovute alle molteplici transizioni elettro-vibro-rotazionali che sono in effetti possibili.

La registrazione dell'assorbimento di un determinato campione richiede una sorgente di radiazioni, un dispositivo in grado di selezionare le lunghezze d'onda più opportune (monocromatore) e, a valle del compartimento celle dove si mette il campione, un altro

dispositivo in grado di misurare l'intensità della radiazione uscente (rilevatore); infine un opportuno indicatore fornisce i valori di assorbimento rilevati. [18]

In questo lavoro di tesi è stata effettuata l'analisi UV-vis per verificare la presenza nei campioni scambiati di rame nei due suoi stati di ossidazione, Cu (I) e Cu (II).

3. Preparazione supporto catalitico

In tale lavoro di tesi, sono stati utilizzati due tipi campioni di metil-imogolite sintetizzati in maniera leggermente diversa. In particolare, sono state utilizzate due procedure finali diverse per separare il campione dalla soluzione di sintesi: in un caso la polvere formata è stata separata per filtrazione ed essiccata in stufa, nel secondo caso è stata utilizzata una procedura di freeze-drying o liofilizzazione. Quest'ultimo metodo consente dei significativi risparmi di tempo. Di seguito, sono riassunte le procedure di sintesi.

3.1 Sintesi Me-IMO

Per sintetizzare la metilimogolite si è utilizzato il metodo sol-gel.

La tecnologia sol-gel parte da una sospensione colloidale di particelle solide in un liquido, ovvero il sol, e poi attraverso processi di idrolisi e condensazione che, consentono di generare interconnessioni tra agglomerati in sospensione, tale sol si trasforma in gel. Seguono processi di essiccamento e trattamenti termici che trasformano il gel nel prodotto finale.

Il sol è un sistema dinamico, in continua trasformazione e, a seconda delle esigenze, può risultare necessario rallentare o accelerare l'evoluzione. Il controllo della crescita in soluzione insieme ai post-trattamenti termici, determinano le proprietà del prodotto finale come il grado di porosità o le proprietà meccaniche. [19]

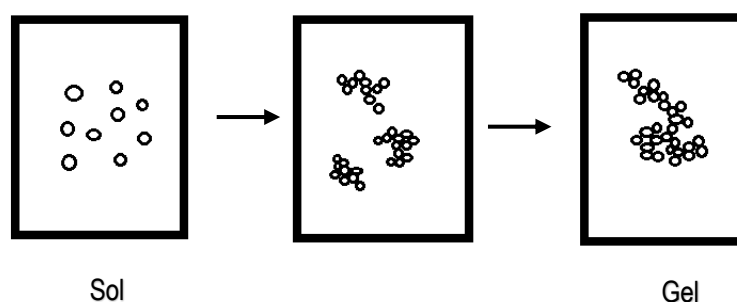


Figura 3.1: metodo sol-gel

Il precursore di silicio utilizzato è il Methyltriethoxysilane (MEOS) 99%, mentre quello dell'alluminio è il Aluminium tri-sec-butoxide (ABS) 97%. La reazione è la seguente:



Per preparare circa 3 g di nanotubi di Me_ IMO, si è inizialmente preparata la soluzione acida sotto cappa in un backer da 2 litri, aggiungendo lentamente 1,3 ml di acido perclorico al 70 % in peso in 190 ml di acqua bidistillata e si è posta in agitazione.

Successivamente, per evitare l'idrolisi del precursore di alluminio, molto sensibile anche all'umidità dell'aria, si sono pesati 7,77 g di ABS in glove box per poi aggiungerli goccia a goccia alla soluzione acida e subito dopo sono stati aggiunti 3,03 g del precursore di silicio; la miscela così composta risulta essere abbastanza opaca ed è stata lasciata in agitazione per 2 giorni finché si è ottenuta una soluzione trasparente. Dopodiché la miscela è stata diluita

con 1328 ml di acqua bidistillata e lasciata ancora per qualche minuto in agitazione, per poi versarla nei contenitori di Teflon e porla in stufa preriscaldata alla temperatura di 97 °C. Dopo 6 giorni in stufa, i nanotubi di metil imogolite sono stati recuperati dalla soluzione mediante cicli di centrifugazione (8000 rpm) e lavaggio con H₂O. Man mano che il pH si avvicina alla neutralità, risulta più difficile separare i nanotubi per centrifugazione, e la soluzione opaca è stata filtrata e lavata (con acqua bidistillata) con un filtro di 0,02 micron su beuta da vuoto. Quest'ultima operazione può richiedere fino a due giorni di tempo. Infine, il filtro contenente la metil-imogolite è stato posto in stufa alla temperatura di 65 °C e lasciato ad essiccare. La metil-imogolite ottenuta assume un colore bianco.

3.2 Sintesi Me_Imo freeze dried

Per ottenere la metil_imogolite liofilizzata, il procedimento è analogo a quello sopra descritto, fino alla centrifugazione. Dopodiché il campione ha subito un congelamento in vuoto per eliminare l'acqua in eccesso.

Infatti, il freeze-drying, processo conosciuto anche con il termine di liofilizzazione, consiste nell'eliminazione dell'acqua in eccesso attraverso la sublimazione, ovvero la transizione dell'acqua dallo stato solido a quello vapore, senza passare attraverso una fase liquida intermedia. Per far ciò si effettua il congelamento del campione in modo che l'acqua diventi ghiaccio, e successivamente si applica il vuoto per sublimare il ghiaccio direttamente nel vapore acqueo e aspirare il vapore acqueo. [20]

Quindi la metil-imogolite centrifugata, piuttosto che essere filtrata ed essiccata, è liofilizzata. In tal modo quello che si ottiene è un campione più voluminoso ma con un'area superficiale specifica (SSA) sempre molto simile a quella della metil_imogolite classica.

3.3 Collasso termico della Me_IMO

Per ottenere la metil-imogolite collassata (MIC), la Me_IMO è stata posta in una barchetta di allumina e posizionata all'interno di un forno tubolare a 500 °C per 3 ore in flusso d'aria secca. Il colore della MIC è ancora il bianco. Il medesimo procedimento è stato effettuato per entrambi i campioni (classico e liofilizzato).

Lo schema in Figura 3.2 riassume brevemente il processo di sintesi:

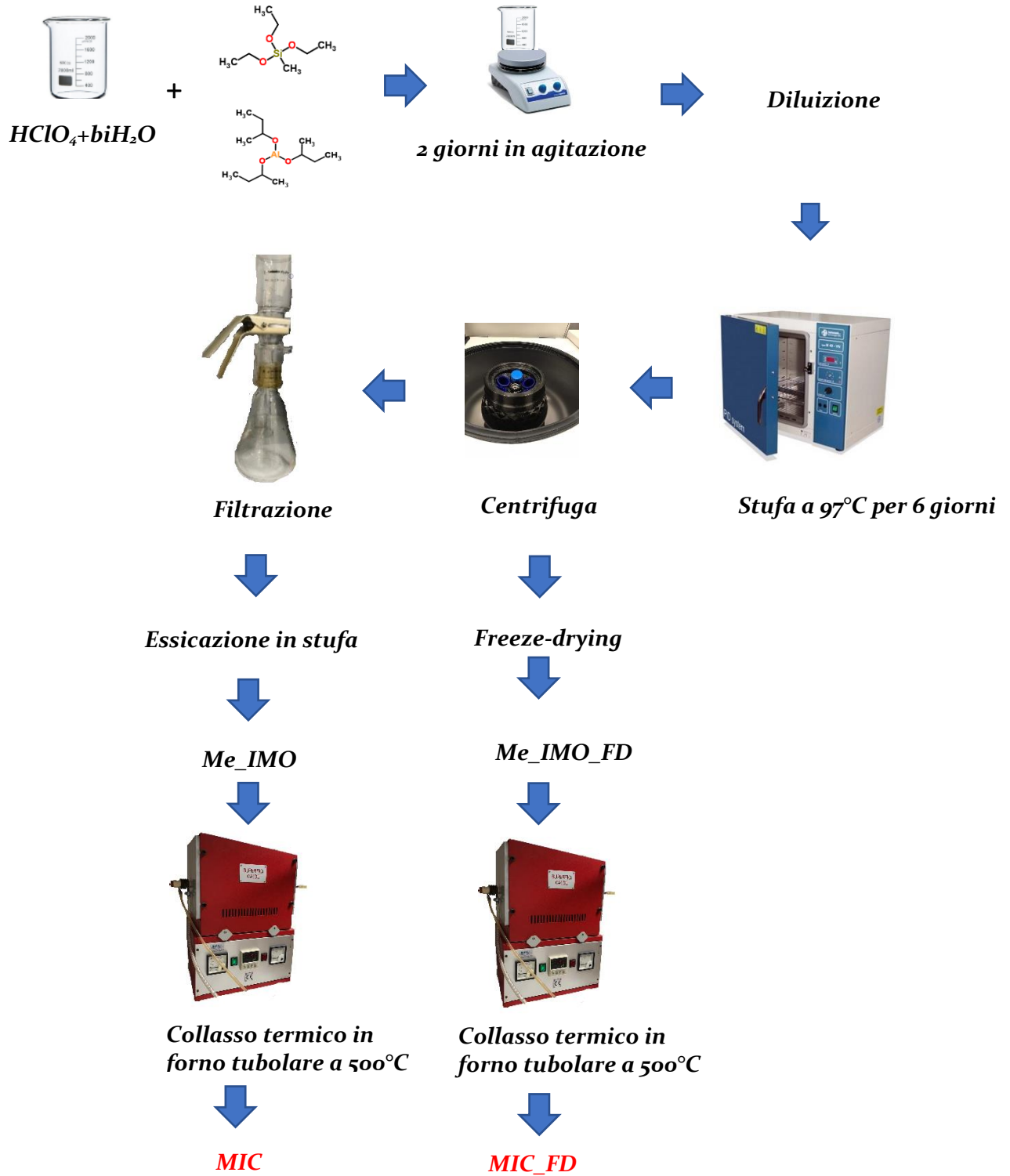


Figura.3.2: Procedura di sintesi dalla Me_IMO alla MIC.

3.4 Caratterizzazione di ME_IMO e MIC classiche e liofilizzate

Per ottenere un primo riscontro sulla riuscita della sintesi della Me-IMO è stata effettuata un'analisi XRD, che consente di valutare l'effettiva formazione dei nanotubi ed il loro impaccamento in modo regolare. Il pattern di diffrazione tipico della metil_imogolite presenta un picco principale con un'intensità elevata a $3.39\ 2\theta$ e dei picchi secondari a 6.99 , 8.89 , 12.11 e $15.27\ 2\theta$.

Il primo picco più accentuato a $3.39\ 2\theta$ rappresenta l'impaccamento ordinato dei nanotubi, il picco a $8.89\ 2\theta$ può essere dovuto alla ripetizione della struttura lungo il tubo, mentre i rimanenti picchi (poco intensi e allargati) possono essere causati da delle riflessioni sul piano [21].

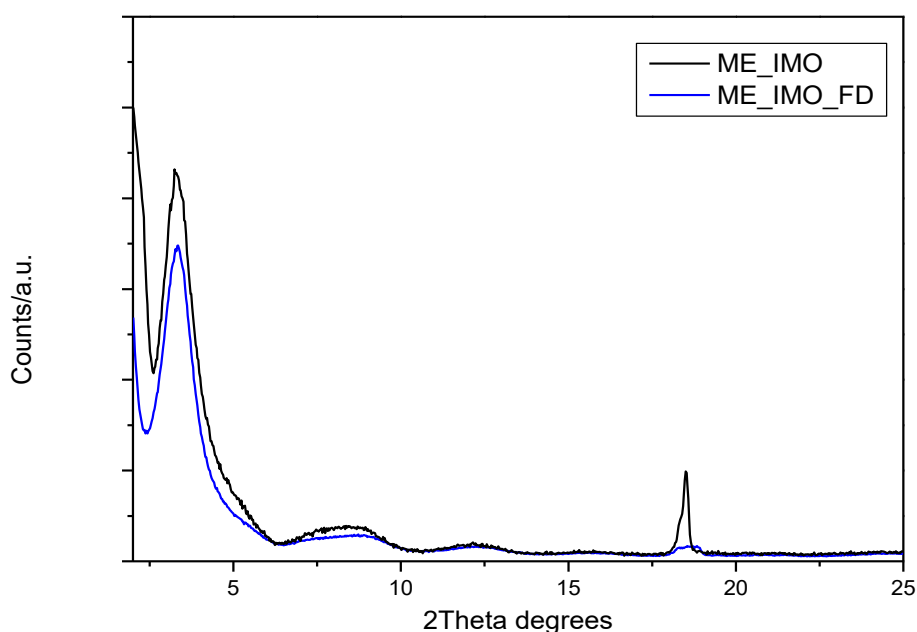


Figura Error! Use the Home tab to apply 0 to the text that you want to appear here..3:
Pattern di diffrazione di Me-IMO e Me-IMO-FD

Dal grafico in Figura 3.3 si deduce che le strutture della Me-IMO classica e della Me-IMO_FD, risultano essere molto simili, si nota solo un picco più accentuato a $18.52\ 2\theta$ nella Me-IMO. Questo picco alla formazione (indesiderata) di nordstrandite che si forma nella prima parte della sintesi a causa della facile idrolizzazione del precursore di alluminio in presenza di aria e umidità. I valori di SSA dei campioni ottenuti sembrano comunque indicare che la frazione di tale impurezza sia piuttosto limitata

Nelle Figura 3.4 e Figura 3.5 sono rispettivamente confrontati i pattern di diffrazione di Me-IMO e MIC e di Me-IMO-FD e MIC-FD.

Il collasso termico causa una significativa trasformazione nella struttura. L'intensità del picco principale subisce una significativa riduzione e si sposta leggermente verso destra, rispettivamente a $4.53\ 2\theta$ per la MIC e a $3.96\ 2\theta$ per la MIC-FD, mentre i picchi secondari in entrambi i casi spariscono.

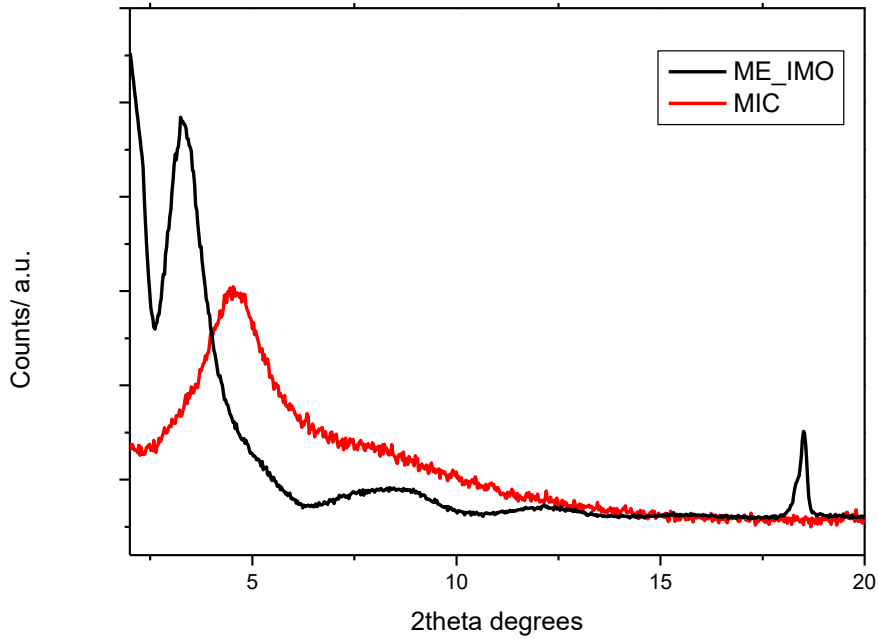


Figura 3.4: *Pattern di diffrazione di Me-IMO e MIC*

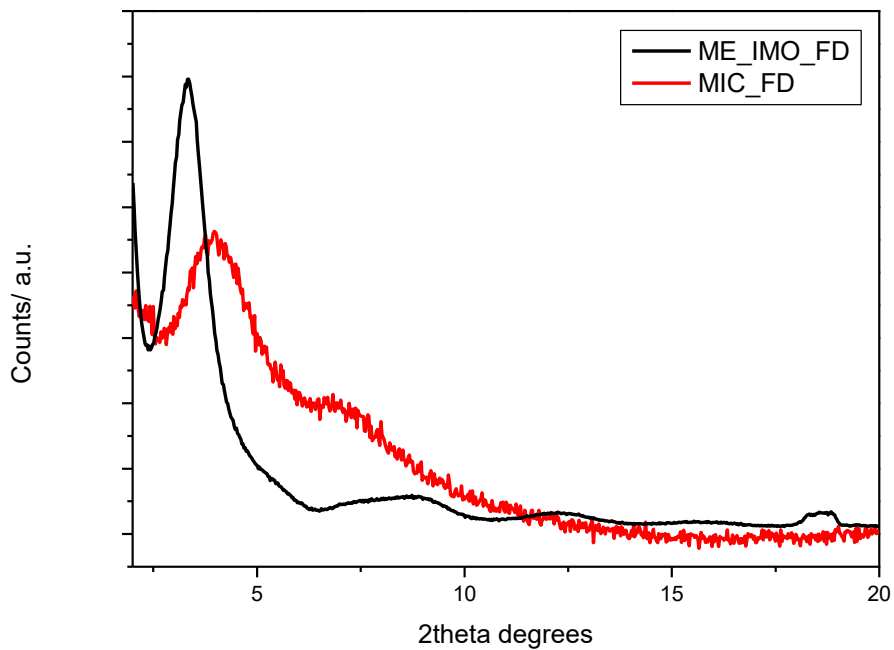


Figura 3.5: *Pattern di diffrazione di Me-IMO-FD e MIC-FD*

Come seconda caratterizzazione del campione è stata effettuata un'analisi di adsorbimento/desorbimento (ads/des) di N_2 a 77K per valutare l'area superficiale (SSA), il volume totale dei pori (V_{TOT}) e il volume microporoso (V_{μ}).

L'isoterma di ads/des della Me-IMO (Figura 3.6) è un'isoterma di IV tipo, tipica di materiali mesoporosi, con ciclo di isteresi limitato, probabilmente associato ad una mesoporosità

esterna (pori C). Si nota un incremento di assorbimento a basse p/p_0 , causato dalla presenza di micropori (pori B), ma si può classificare la metilimogolite come materiale mesoporoso con la presenza di nanopori (pori A) più ampi rispetto all'imogolite. Nel grafico è raffigurata anche l'isoterma MIC, più simile ad un'isoterma di tipo I, tipica di materiali microporosi. Nonostante il collasso della struttura dei nanotubi, la MIC presenta una SSA ancora elevata, come riportato in Tabella 3.1. Inoltre, sempre da Tabella 3.1, si nota come il volume dei micropori risulti essere aumentato dopo collasso. Si presume dunque che il trattamento termico a 500°C provochi un collasso parziale dei nanotubi con una formazione di una matrice pseudo-lamellare all'interno della quale persistono nanotubi residui (o loro frammenti) che agiscono da distanziatori, mantenendo così una struttura microporosa ad alta SSA [13]. Tale ipotesi è in accordo con i cambiamenti osservati nei pattern di diffrazione, in cui lo shift del picco principale ad angoli maggiori corrisponde ad un parametro di cella minore.

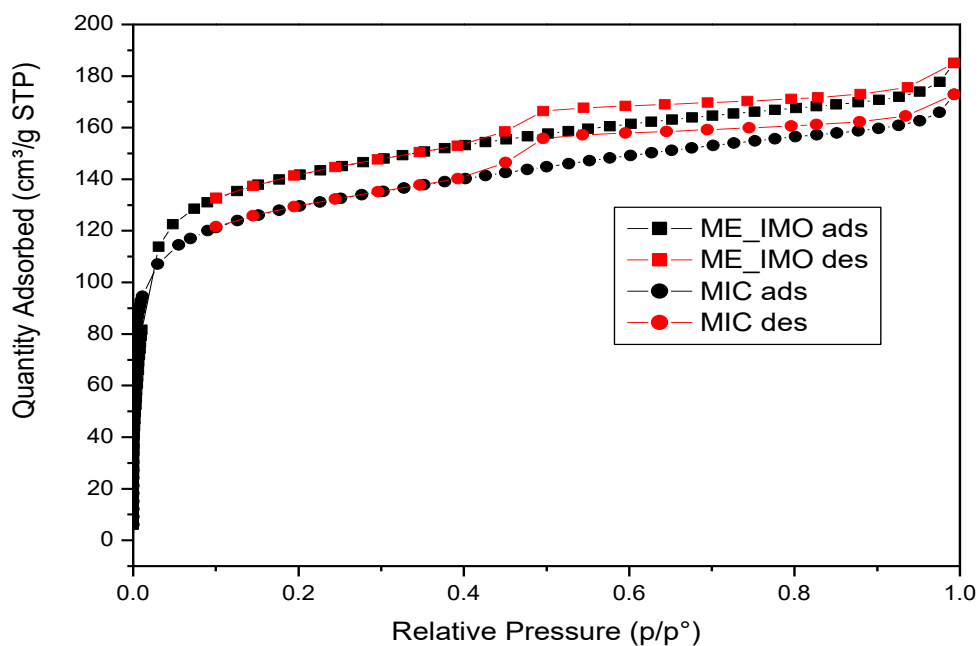


Figura 3.6: *Isoterma di ads/des di N_2 a 77K su Me-IMO e MIC*

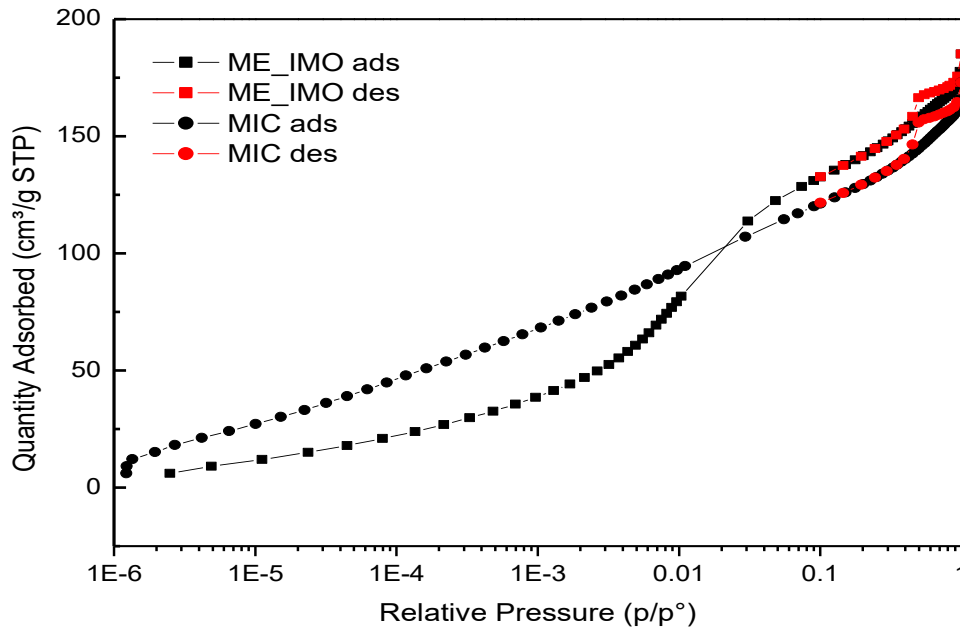


Figura 3.7: *Isoterma di ads/des di N₂ a 77K, Me-IMO e MIC in scala logaritmica*

Riportando le isoterme in scala semi-logaritmica (Figura 3.7) si nota maggiormente il cambiamento della struttura della Me-IMO dopo collasso termico. Infatti, si evidenziano dei cambiamenti nella regione a basse pressioni relative ($P/P^0 = 1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$) dell'isoterma dell'azoto, che indicano che la porosità interna di 2 nm di Me-IMO (volume adsorbito per $P/P^0 = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$) è trasformata in microporosità più piccola.

Le Figure 3.8 e 3.9 mostrano il diverso comportamento della Me-IMO-FD rispettivamente in scala lineare e in scala logaritmica. L'isoterma di adsorbimento/desorbimento di N₂ a 77K della Me-IMO-FD risulta analoga a quella della Me-IMO, con simili valori di SSA. Come si evince in Tabella 3, il campione Me-IMO-FD presenta inizialmente un V_{TOT} maggiore della Me-IMO, in accordo con l'aspetto più voluminoso della polvere ottenuta. Si ritiene infatti che il freeze-drying porti a fasci di nanotubi più dispersi e meno aggregati, aumentando il contenuto di mesopori larghi e macropori. L'isoterma della MIC-FD risulta invece essere spostata più in basso, evidenziando un brusco crollo dei volumi porosi e dell'area superficiale. La Me-IMO-FD sembra quindi più fragile e soggetta a calo di SSA in seguito a trattamento termico rispetto alla Me-IMO, probabilmente a causa della maggior dispersione dei fasci di nanotubi.

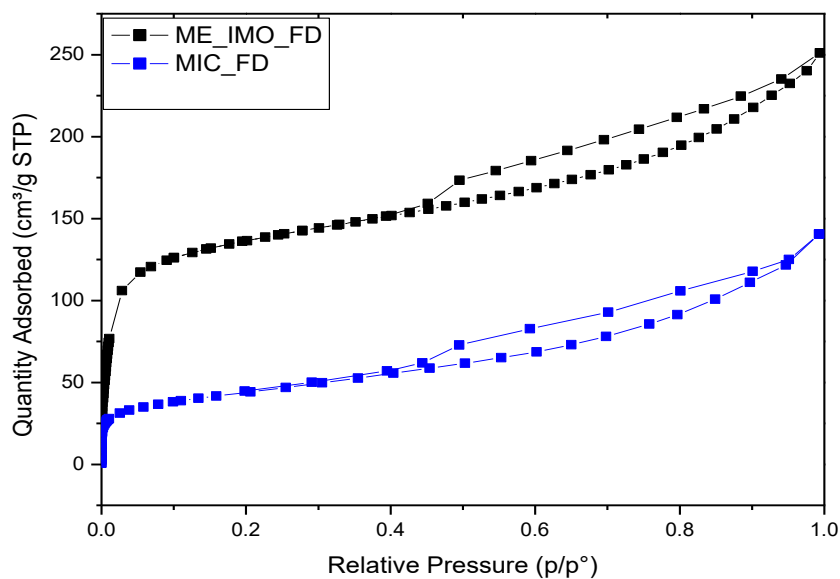


Figura 3.8: *Isoterme di ads/des di N₂ a 77K su Me-IMO-FD e MIC-FD*

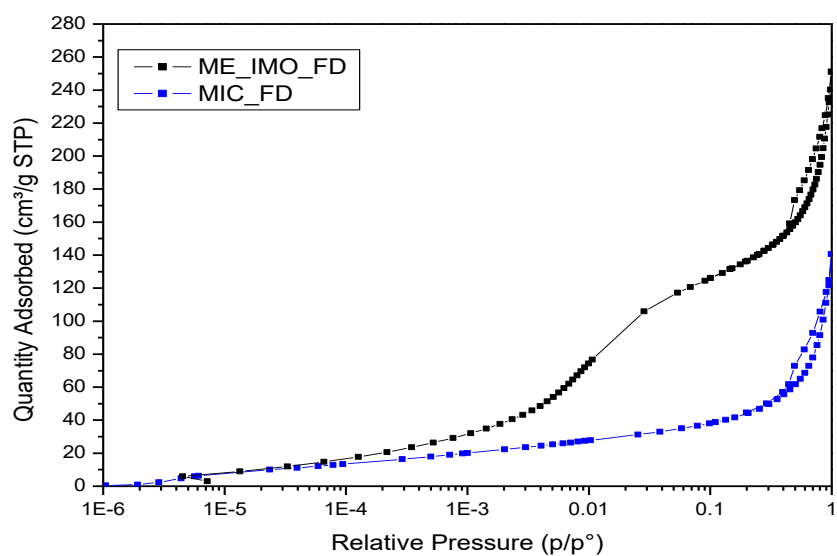


Figura 3.9: *Isoterma di ads/des di N₂ a 77K su Me-IMO-FD e MIC-FD in scala logaritmica*

Tabella 3.1: *Caratteristiche dei campioni dopo assorbimento/desorbimento di N₂*

| <i>Campione</i> | <i>A_{BET} m²/g</i> | <i>V_{TOT} cm³/g</i> | <i>V_{micro} cm³/g</i> | <i>Ref</i> |
|------------------------|--|---|---|---------------|
| <i>IMO</i> | 362 | 0,26 | 0,04 | [13] |
| <i>IMO(collassata)</i> | 197 | 0,16 | 0,02 | [13] |
| <i>Me_IMO-a</i> | 520 | 0,29 | 0,11 | questo lavoro |
| <i>MIC-a</i> | 477 | 0,27 | 0,15 | questo lavoro |
| <i>Me_IMO-a_FD</i> | 504 | 0,39 | 0,10 | questo lavoro |
| <i>Mic-a_FD</i> | 158 | 0,22 | 0,02 | questo lavoro |
| <i>MIC-mix</i> | 382 | 0,25 | 0,08 | questo lavoro |

Per caratterizzare i campioni sintetizzati è stata effettuata un'analisi elementare tramite EDX, per valutare il rapporto Si/Al, e per valutare se il lavaggio prima della filtrazione è stato utile alla rimozione del perclorato in eccesso. L'analisi è stata eseguita su tre aree differenti a 1000 X sia sulla Me-IMO sia sulla MIC, e i risultati in Tabella 3.2 sono una media delle tre aree.

Tabella 3. 2: Risultati analisi EDX, Si/Al e Cl %wt

| <i>Campioni</i> | <i>Si/Al media</i> | <i>Cl % wt media</i> |
|-----------------|--------------------|----------------------|
| <i>Me-IMO</i> | 0,45 | 0,26 |
| <i>MIC</i> | 0,5 | 0,24 |

Dai valori riportati in Tabella 3.2 si nota come il rapporto Si/Al medio sia prossimo a quello stechiometrico, in accordo con la reazione (3.1). I valori leggermente inferiori a 0.5 (indicativi di un eccesso di Al) sono da attribuirsi alla presenza dell'impurezza costituita dalla nordstrandite $Al(OH)_3$. La percentuale media del contenuto di Cl è decisamente bassa nella Me-IMO, e si riduce ulteriormente dopo trattamento termico nella MIC.

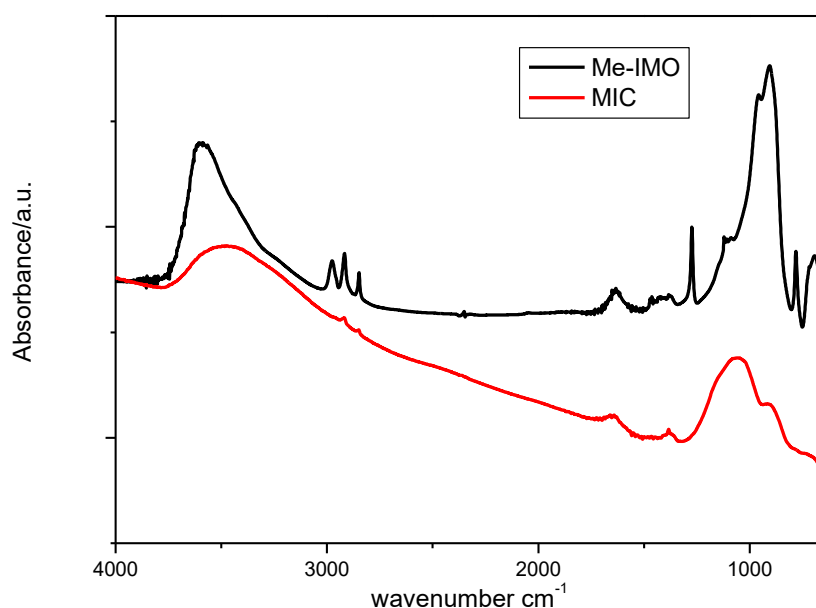


Figura 3.10: confronto dello spettro FT-IR di Me-IMO e MIC (pastiglie al 5%wt in KBr)

Le trasformazioni strutturali e di superficie che si verificano durante il collasso sono state anche studiate per mezzo della spettroscopia FT-IR. I campioni di Me-IMO e MIC sono stati in questo caso miscelati con KBr per aumentarne la trasparenza alla radiazione IR, e gli spettri sono stati registrati senza alcun pre-trattamento. Gli spettri ottenuti sono riportati in Figura 3.10.

Lo spettro della Me-IMO è principalmente caratterizzato da:

- i) una banda molto allargata tra 3800 e 3300 cm^{-1} dovuta a modi di stretching ($\nu\text{O-H}$) di gruppi $-\text{OH}$ (presenti sulla superficie esterna dei nanotubi) e di molecole di H_2O (adsorbite sulla superficie esterna) che interagiscono tramite legame a idrogeno (leg-H). La presenza di acqua adsorbita è inoltre evidenziata dall'assorbimento a 1635 cm^{-1} (bending H-O-H).
- ii) Picchi a 2970, 2916, 1275 e 782 cm^{-1} dovuti ai gruppi metili $-\text{CH}_3$
- iii) Due picchi molto intensi a 905 e 969 cm^{-1} tipici della struttura della Me-IMO, dovuti a vibrazioni Al-O-Al del reticolo.

A seguito del trattamento termico in aria è possibile osservare:

- i) La pressoché completa scomparsa dei modi relativi ai gruppi $-\text{CH}_3$, come ci si aspetta in seguito ad un trattamento fortemente ossidativo.
- ii) Uno shift verso alte frequenze dei modi di reticolo Al-O-Al, conseguente al collasso dei nanotubi e alla formazione di una nuova struttura pseudo-lamellare [13]
- iii) La persistenza di una banda allargata, estesa in un più ampio range di frequenze (3800-2650 cm^{-1}), dovuta alla presenza di ossidrili e molecole d'acqua interagenti per legame-H.

4. Catalizzatori: classificazioni, proprietà e tecniche di scambio

I fenomeni catalitici sono alla base di numerosi processi chimici industriali e da diversi anni sono oggetto di ricerche, ma nonostante ciò, non si è ancora raggiunta una teoria unificata che spieghi un sistema catalitico a prescindere dalla sua composizione e a prescindere dalla reazione e non si ha dunque, la possibilità di progettare i catalizzatori a priori.

Il termine catalisi deriva dal greco “κατάλυσις” e significa abbattere; nell’antichità era utilizzato per descrivere l’abbattimento di barriere di tipo etico, morale e politico. Il termine è stato successivamente ripreso da Berzelius nel 1835 [22] per descrivere il comportamento di alcune miscele, in cui due composti apparentemente inerti, dopo l’aggiunta di un solido o liquido di una sostanza estranea reagivano velocemente senza che, alla fine della reazione, questa sostanza estranea venisse modificata. In questo caso il termine ‘catalisi’ si riferiva proprio all’abbattimento di una barriera verso l’affinità tra i composti chimici presenti.

Berzelius formulò così la sua definizione di catalizzatore:

“un catalizzatore è una sostanza che incrementa la velocità con cui una reazione chimica raggiunge il suo equilibrio senza essere consumata in modo apprezzabile”

Il catalizzatore, perciò, influenza la velocità della reazione che, altrimenti, necessiterebbe di tempi lunghi o temperature molto più elevate, senza intervenire sull’equilibrio termodinamico.

Tale influenza sulle velocità delle reazioni chimiche, si esplica generalmente in una diminuzione dell’energia di attivazione apparente della reazione, rispetto a quella che si avrebbe operando in assenza di catalizzatore.

L’aumento di velocità della reazione catalizzata può essere dovuto alla formazione di stati elementari meno endotermici rispetto a quelli corrispondenti al processo globale, o ad alcune sue fasi, e alla formazione di particolari tipi di legami tra reagenti e catalizzatore. Questi fenomeni danno in generale luogo ad una diminuzione dell’energia di attivazione apparente del processo complessivo.

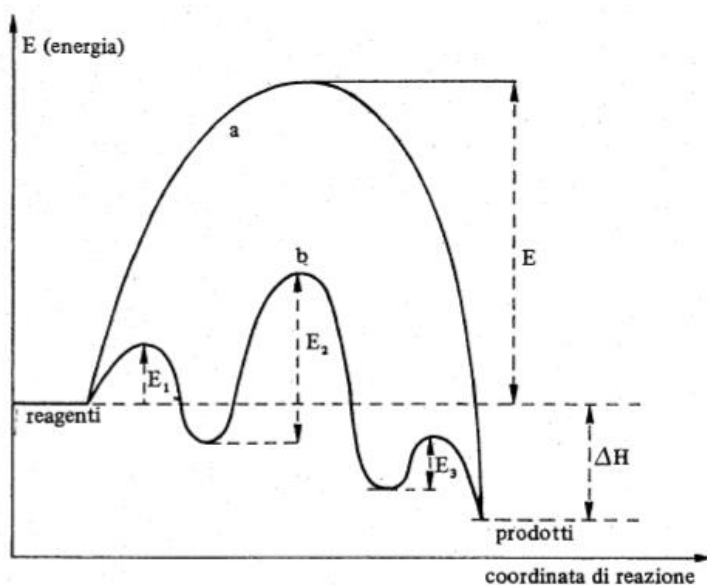


Figura 4.1: diminuzione dell'energia di attivazione in presenza di catalizzatore tratta con modifiche da [23]

I catalizzatori possono essere classificati in diversi modi. Si distinguono catalizzatori omogenei e catalizzatori eterogenei. Nel caso di catalizzatori omogenei, reagenti, prodotti intermedi di reazione e catalizzatore appartengono alla stessa fase che, nella maggior parte dei casi, è liquida.

Nella catalisi eterogenea, la reazione avviene all'interfaccia tra due fasi, una fase solida e una fluida.

Si possono classificare anche in base al tipo di meccanismo della reazione catalizzata, come proposto da ROGINSKI, prescindendo dalla natura, omogenea o eterogenea, del mezzo di reazione.

- Catalizzatori acido-base: come ad esempio basi e acidi di Bronsted o di Lewis, ossidi isolanti, zeoliti, Sali;
- catalizzatori di ossido-riduzione. Come ad esempio: metalli, ossidi semiconduttori, leghe metalliche, solfuri complessi di metalli di transizione, ioni metallici, alogenuri;
- catalizzatori polifunzionali, ovvero catalizzatori misti formati da componenti delle due classi precedenti;
- catalizzatori a base di composti elemento-organici. A questa classe possono essere associati catalizzatori a base di composti o di complessi carbonilici;
- catalizzatori enzimatici.

La distinzione tra queste classi non è sempre netta e le difficoltà sono dovute essenzialmente al fatto che il meccanismo di diverse reazioni non è noto con una certa esattezza.

A prescindere dalla categoria di appartenenza, per tutti i catalizzatori sono fondamentali due caratteristiche: l'attività e la selettività. La prima può essere correlata alla velocità della reazione catalizzata riferita all'unità di peso del catalizzatore; invece la selettività è una misura del grado con cui il catalizzatore stesso accelera la/le reazione/i che portano alla formazione di prodotti desiderati rispetto a quelle che portano invece alla formazione di prodotti indesiderati, può essere definita come la percentuale di reagente che dà luogo alla formazione di un determinato prodotto.

In base al tipo di catalizzatore, che sia esso un catalizzatore omogeneo o uno eterogeneo, fattori diversi possono influenzare l'attività catalitica.

Per un catalizzatore omogeneo fattori determinanti sono le proprietà chimiche legate alla sua natura, come ad esempio le proprietà acido-base, attitudine di ioni metallici, e capacità di metalli di transizione di dar luogo a legami con i reagenti.

Può essere anche importante la natura dell'eventuale solvente utilizzato, e questo è scelto considerando diversi fattori:

- potere solvente;
- densità viscosità tensione superficiale;
- facilità di separazione dai prodotti di reazione;
- costo.

Per quel che riguarda la catalisi eterogenea gli stadi elementari che portano alla formazione dei prodotti possono essere così schematizzati:

1. diffusione dei reagenti dalla fase fluida verso la superficie esterna del catalizzatore;
2. diffusione dei reagenti dalla superficie esterna del granulo verso l'interno del granulo stesso, attraverso i pori;
3. adsorbimento dei reagenti sui centri attivi del catalizzatore;
4. reazioni alle quali partecipano molecole adsorbite;

5. deadsorbimento dei prodotti;
6. diffusione dei prodotti verso la superficie esterna del catalizzatore
7. diffusione dei prodotti dal catalizzatore alla fase fluida.

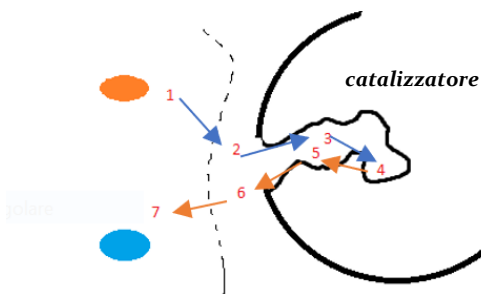


Figura 4.2: stadi elementari che portano alla formazione dei prodotti.

Il fenomeno catalitico nella catalisi eterogenea avviene all'interfaccia solido/fluido, e dunque, l'attività del catalizzatore dipenderà dall'estensione di tale interfaccia oltre che dalla sua natura. In particolare, il luogo fisico in cui avviene la reazione nel catalizzatore è il sito attivo.

Allo scopo di ridurre il volume dei reattori e la quantità di catalizzatore da utilizzare, si preferiscono catalizzatori porosi poiché possiedono un'area superficiale elevata per unità di peso o di volume; per ottenere un'area specifica elevata si tende a diminuire la dimensione dei pori, ma in tal modo aumentano le resistenze diffusive all'interno dei granuli, e si può avere dunque un'alterazione dell'attività e della selettività del catalizzatore. Ne consegue che, per un dato catalizzatore, esistono condizioni ottimali di forma e di dimensioni, sia dei granuli catalitici sia dei pori e sia della distribuzione di quest'ultimi.

I fattori chimici che sono alla base della catalisi eterogenea interessano il chemioadsorbimento e le reazioni a cui partecipano le specie adsorbite.

I catalizzatori eterogenei a differenza di quelli omogenei presentano problemi relativi alla loro durata, in quanto la loro attività tende a diminuire. La diminuzione di attività può essere dovuta a impurezze di vario genere presenti nei reagenti o anche a delle reazioni chimiche secondarie. Alcune impurezze tendono addirittura ad annullare l'attività catalitica e in questo caso si parla di veleni.

È possibile anche avere un invecchiamento del catalizzatore, e questo fenomeno fu spiegato osservando l'agitazione termica delle molecole degli atomi, che tendevano a ricristallizzarsi o ingrossare i cristalli più grossi a discapito di quelli più piccoli, con una diminuzione della superficie attiva. Quindi l'assestamento della massa in forme termodinamicamente più stabili può causare una modifica nel numero e nella distribuzione dei centri attivi rendendo anche una massa catalitica efficiente inattiva.

Ma nonostante i vari problemi a cui vanno incontro, i catalizzatori eterogenei hanno dei vantaggi tra cui:

- vasta applicabilità;
- elevata stabilità termica;
- facile separazione;

- costi contenuti.

La preparazione dei catalizzatori eterogenei può avvenire o per via diretta o per via indiretta, in quest'ultimo caso, prima si ha la preparazione del supporto e poi si procede all'aggiunta della fase attiva.

La preparazione diretta può essere ottenuta attraverso i seguenti metodi:

- precipitazione da soluzione;
- decomposizione termica;
- attacco chimico.

Quando si utilizza un supporto (quali ad esempio SiO_2 o Al_2O_3), quest'ultimo deve possedere determinate caratteristiche quali: elevata area superficiale e porosità; specifiche proprietà acido/base, stabilità termica e altre proprietà fisiche e meccaniche. [23]

Due dei metodi più utilizzati per caricare la fase cataliticamente attiva sul supporto sono:

1. lo scambio ionico;
2. impregnazione.

In questo lavoro, la MIC è stata utilizzata come supporto catalitico e sono state adottate diverse procedure di sintesi per introdurre specie a base Cu. In particolare, i campioni di MIC sono stati sottoposti a: *i*) impregnazione (IMP) con Acetato Rameico (CuAc_2); *ii*) scambio ionico in soluzioni acquose (IE) di CuAc_2 e CuCl ; *iii*) scambio ionico a stato solido (SSIE) con CuCl o CuCl_2 .

4.1 Scambio ionico

Lo scambio ionico (Ion Exchange IE) è un fenomeno che coinvolge lo scambio reversibile di ioni in una soluzione con ioni trattenuti da un materiale solido definito come scambiatore di ioni, in cui non vi è alcun cambiamento permanente direttamente percepibile nella struttura del solido. Questo processo è utilizzato in molti processi chimici come: separazioni cromatografiche, catalisi, biochimica, medicina e anche nella lavorazione degli alimenti.

Dunque, tale processo si realizza fra:

- una soluzione salina contenente soluti in forma ionica;
- un solido che deve possedere delle particolari caratteristiche, ossia: deve presentare dei gruppi di superficie in grado di ionizzarsi (es. gruppi ossidrilici $-\text{OH}$ con proprietà acide di Brønsted) in modo tale da scambiare i propri ioni con quelli dello stesso segno presenti nella soluzione.

In ogni caso la neutralità elettrica del sistema si conserva sempre, anche se lo ione che dalla soluzione va verso il solido ha una carica elettrica diversa da quella dello ione che dal solido va verso la soluzione.

Lo scambio ionico è un fenomeno che dipende sia della natura chimica del materiale scambiatore, sia della natura (es. concentrazione e temperatura) della soluzione elettrolita. Altri fattori che possono influenzare il processo sono il tempo di contatto, la pressione e il pH della soluzione.

Un aumento della temperatura può migliorare lo scambio ionico, ma tale miglioramento non è così elevato, e può essere un vantaggio se la soluzione è troppo viscosa a temperatura

ambiente. Va inoltre ricordato che alcuni materiali possono essere soggetti a degradazione chimica e cambiamenti strutturali a temperature piuttosto elevate.

La pressione non modifica gli equilibri di scambio, poiché non vi è alcun cambiamento di volume della fase dello scambiatore con la sua soluzione circostante. Mentre quello che si riscontra modificando la pressione idrostatica è un aumento della dissociazione degli elettroliti e un cambiamento nelle strutture e nelle proprietà del solvente o il grado di solvibilità degli ioni. [24]

Lo scambio ionico può avvenire in varie modalità; la più semplice è l'operazione in batch ed è quella che è stata utilizzata in questo lavoro. Tale tecnica prevede che lo scambiatore solido, in questo caso la MIC, sia messo in contatto con la soluzione di elettrolita, mantenendo la miscela in agitazione per un certo periodo di tempo.

4.2 Impregnazione

L'impregnazione (IMP) è quel processo in cui una soluzione contenente il precursore della fase attiva viene messo a contatto con il supporto e successivamente essiccato per rimuovere il solvente.

Si possono distinguere due tipi di impregnazione:

- “wet impregnation” se viene usato un eccesso di soluzione;
- “incipient wetness impregnation”, se il volume della soluzione è uguale al volume dei pori del supporto

Nel primo caso il supporto poroso è immerso in un eccesso di soluzione del precursore, lasciato per un certo tempo, filtrato, essiccato e calcinato.

Nel secondo caso il supporto è trattato, con un volume di soluzione esattamente pari o meglio appena inferiore a quello dei suoi pori. La concentrazione della soluzione deve essere tale da fornire, quando il liquido sia penetrato nei pori del supporto, l'esatta quantità di precursore necessario. [25]

Se il solido è facilmente bagnabile dalla soluzione (es. allumina, silice) la distribuzione della soluzione tra le particelle solide, così ottenuta, è molto uniforme, perché la penetrazione della soluzione stessa nei pori è fortemente agevolata dalle forze di capillarità.

Se il solido non è bagnabile si può impiegare un solvente organico invece che l'acqua, oppure si può operare sottovuoto, anche se con costi più alti.

4.3 Solid state ion exchange (SSIE)

Un'alternativa allo scambio acquoso è lo scambio ionico a stato solido (SSIE Solid State Ion Exchange). Come si deduce dal nome, lo scambio ionico a stato solido riguarda lo scambio ionico tra due solidi; i due solidi possono essere un campione di zeolite (o simile) e un sale di un metallo, o due zeoliti [26]

Tale scambio presenta diversi vantaggi rispetto al metodo tradizionale, ad esempio si evita l'idratazione dei cationi, e in questo modo si facilita la diffusione all'interno dei canali del

campione. Di conseguenza, il grado di scambio allo stato solido può risultare maggiore rispetto allo scambio in soluzione acquosa

Inoltre, con questo metodo si elimina la necessità di effettuare lavaggi, filtrazioni, essiccazioni e recupero dei soluti [27], riuscendo ad effettuare lo scambio in un unico step.

In questo lavoro lo scambio ionico a stato solido è stato effettuato con dei sali di rame(I) (CuCl) e rame(II) (CuCl_2).

5. Preparazione catalizzatori

Questo lavoro di tesi può essere suddiviso in due fasi, una prima fase “esplorativa” in cui la MIC e la MIC-FD sono state trattate separatamente, ed una seconda fase in cui è stato scelto di unire i due campioni (ottenendo una miscela meccanica denominata MIC-mix) prima di introdurre il Cu. Ciò è stato fatto per poter preparare circa 0.5 g di 4 campioni (i.e. quantità sufficienti per caratterizzazione e test catalitici) ottenuti con procedure diverse ma partendo dallo stesso supporto. In particolare, la prima fase dell’attività sperimentale ha evidenziato come il metodo SSIE risulti il più efficace nel preservare la SSA della MIC, e nell’introdurre specie Cu^+ isolate cataliticamente attive. Per questo motivo gli esperimenti condotti nella seconda fase si sono concentrati prevalentemente su questa metodologia di preparazione.

5.1 Prima fase

La prima fase “esplorativa” è stata effettuata per capire quale metodo di introduzione del Cu fosse più adatto alla MIC. In effetti questo è il primo studio volto a indagare il potenziale impiego della MIC come supporto catalitico.

In questa fase si sono utilizzati due campioni di MIC ottenuti da trattamento termico di Me-IMO preparata sia in modo classico (MIC_a) che tramite freeze-drying (MIC_FD). La Tabella 3.1 riassume la SSA dei supporti di partenza, il metodo utilizzato per l’introduzione di Cu, la concentrazione del sale usata nell’ IE o la % in peso (nominale) di Cu usata nell’IMP e nel SSIE, il precursore di Cu impiegato.

La MIC_a è stata suddivisa in cinque campioni del peso rispettivo di 0,5 g e sono state effettuati due impregnazioni (IMP) all’ 1,1 e al 2,2 %wt di Cu, e tre scambi ionici (IE), due con la medesima concentrazione 0,1 M di $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ ma con tempi di scambio differenti (2 e 6 ore), ed uno con concentrazione 0,01 M di $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ per 2 ore; in tutti e cinque i campioni il sale utilizzato è l’acetato di rame (II).

La MIC-FD (0.5 g) è stata utilizzata per lo scambio ionico a stato solido (SSIE) e come precursore è stato utilizzato il Cloruro Rameoso CuCl , che sublima più facilmente del Cloruro Rameico ed è molto utilizzato in letteratura per la preparazione di zeoliti scambiate al Cu mediante SSIE [28].

Tabella 5.1: Area superficiale dei campioni iniziali, metodi, concentrazione (per IE) o %in peso (nominale) di rame e sale di rame utilizzato per effettuare lo scambio.

| Campioni | S_{BET} (m^2/g) | Metodo | Conc./%wt | Precursore |
|-----------------|--|---------------|------------------|--------------------------------------|
| <i>MIC_a-1</i> | 477 | IE2 h | 0,1 M | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ |
| <i>MIC_a-2</i> | 477 | IE6 h | 0,1 M | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ |
| <i>MIC_a-3</i> | 477 | IE2 h | 0,01 M | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ |
| <i>MIC_a-4</i> | 477 | IMP | 1,1 wt% | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ |
| <i>MIC_a-5</i> | 477 | IMP | 2,2 wt% | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ |
| <i>MIC_a_FD</i> | 158 | SSIE | 2 wt% | CuCl |

Nei prossimi paragrafi sono analizzati nel dettaglio le tecniche utilizzate in questo lavoro di tesi e la rispettiva caratterizzazione dei vari campioni in esame.

5.1.1 Scambio ionico

5.1.1.1 Procedura

In un becher è stata posta dell'acqua bidistillata, calcolata in base alla quantità di campione preso in considerazione per mantenere un rapporto solido/soluzione pari a 1/125 [29] a cui è stato successivamente aggiunto dell'acetato di rame monoidrato (MM 199,65 g/mol) a due diverse concentrazioni, 0,1 M e 0,01 M. È stato misurato prima il pH della sola soluzione, poi è stato aggiunto il campione (MIC-a) e posto il becher in agitazione per 2 o 6 ore. Concluso lo scambio ionico è stato misurato nuovamente il pH.



Lo ione Cu^{2+} può scambiare 2 protoni H^+ di gruppi ossidrilici -OH acidi sulla superficie della MIC, o scambiare 1 solo protone mantenendo un controione (es. ioni OH^- o Ac^-) per il bilancio di carica.

A scambio ionico terminato, la soluzione prima è stata centrifugata per due volte (5000 rpm per 5 minuti) sostituendo il surnatante con H_2O bidistillata, poi è stata filtrata e lavata abbondantemente con acqua bidistillata, al fine di rimuovere l'eccesso di acetato di Cu debolmente legato alla superficie (i.e. adsorbito come sale e non scambiato in forma ionica). La polvere, dal colore azzurro tenue, è stata asciugata in stufa (1h a 65 °C + 1h a 100 °C) e calcinata in forno tubolare a 450 °C per un'ora in flusso di aria secca.

5.1.1.2 Caratterizzazione

Nella Tabella 5.2 sottostante, sono riportati i valori di pH misurati all'inizio e alla fine dello scambio. Il pH debolmente acido della soluzione iniziale di CuAc_2 è da attribuirsi a equilibri di idrolisi acida che coinvolgono lo ione Cu^{2+} esaidrato. La se pur minima diminuzione di pH osservata durante lo scambio è da attribuirsi al rilascio protoni H^+ in soluzione (si noti che gli ioni Ac^- in soluzione dovrebbero agire da tampone protonandosi). In tabella sono anche riportati i valori di SSA dei campioni ottenuti, che risultano drasticamente inferiori rispetto al valore iniziale di 477 m^2/g .

Tabella 5.2: valori pH durante lo scambio, e valori di area superficiale e volumi porosi dopo scambio ionico

| <i>Campione</i> | <i>pH_{in}</i> | <i>pH_{fin}</i> | <i>S_{BET} m²/g</i> | <i>V_{totale} cm³/g</i> | <i>V_{micr} cm³/g</i> |
|-----------------|------------------------|-------------------------|--|--|--|
| <i>MIC_a-1</i> | 5,5 | 5,4 | 87,3 | 0,08 | 0,02 |
| <i>MIC_a-2</i> | 5,5 | 5,4 | 69 | 0,07 | 0,003 |
| <i>MIC_a-3</i> | 5,9 | 5,8 | 68 | 0,08 | 0,01 |

In Figura 5.1 sono rappresentate le isoterme di N₂ dei tre scambiati, confrontate con quella della MIC di partenza, evidenziando la brusca diminuzione di volumi porosi

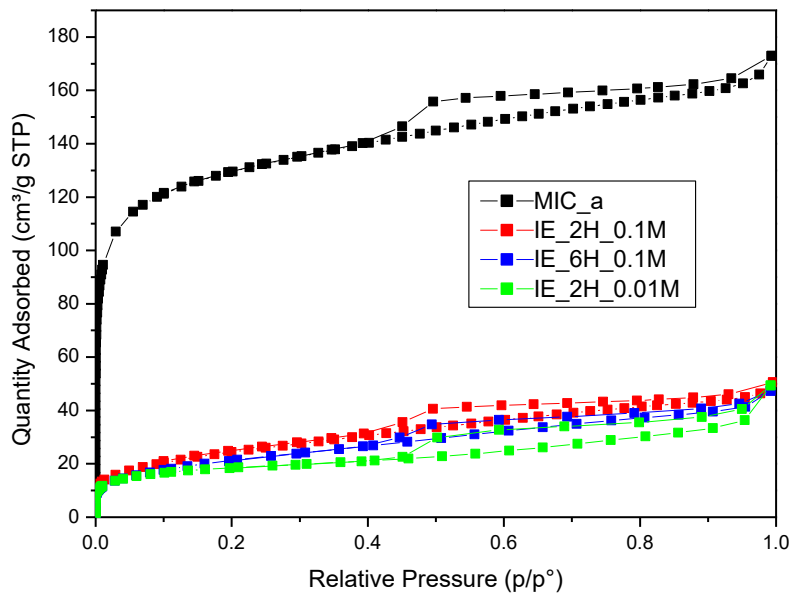


Figura 5.1: isoterme di ads/des di N₂ a 77K dei campioni scambiati

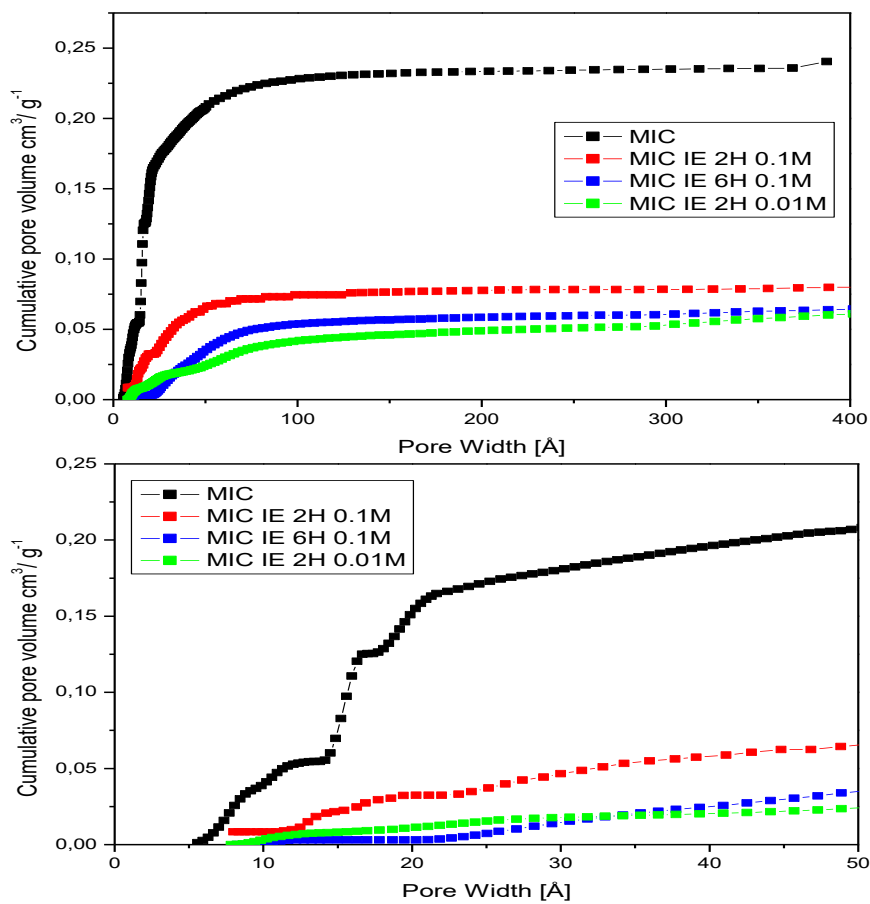


Figura 5.2 Curve cumulative del volume dei pori ottenute utilizzando il metodo NLDFT: confronto MIC e IE2H 0.1M, IE6H 0.1, IE2H 0.01M. a) 0-400 Å; b) ingrandimento tra 0-50 Å.

Dalle isoterme di N_2 è possibile anche calcolare delle curve cumulative del volume dei pori utilizzando un metodo computazionale NLDFT (Non Linear Density Functional Theory) disponibile nel software dello strumento. Tali curve sono riportate in Figura 5.2, e mostrano come la diminuzione di volume poroso totale (e di SSA di conseguenza) sia principalmente dovuta ad un considerevole crollo del volume microporoso (volume di pori con ampiezza minore di 20 Å). La pressoché totale assenza di acetato (verificata mediante spettroscopia FTIR) ed il basso contenuto di Cu in questi campioni escludono l'occorrenza di fenomeni di occlusione dei pori e suggeriscono che il procedimento IE abbia causato un ulteriore collasso della struttura.

Si è infatti inizialmente ipotizzato che il crollo dell'area superficiale fosse dovuto al solo contatto della MIC con acqua e alla successiva evaporazione di quest'ultima. Per verificare questa ipotesi è stato effettuato un test su una porzione di MIC immersa in H_2O bidist., poi centrifugata e filtrata, nelle le stesse condizioni dello scambio ionico. Come si evince dalla Figura 5.2 il trattamento in H_2O bidist. ha comportato solo una limitata diminuzione del volume poroso, senza coinvolgere i volumi microporosi (si veda la regione a basse p/p^0 in cui si ha generalmente il riempimento dei micropori). Si presuppone dunque, che la diminuzione di SSA e di V_{μ} sia dovuto ad un fattore più complesso. Sorprendentemente la diminuzione di SSA non è neanche risultata proporzionale alla concentrazione di rame in soluzione o alla durata dello scambio, in quanto il campione MIC_IE_2h_001M è quello che ha mostrato la SSA minore. Seppur questo punto non sia stato definitivamente chiarito, il crollo di SSA e la scarsa attività catalitica (vide infra) hanno indirizzato la nostra attenzione verso altri metodi di preparazione.

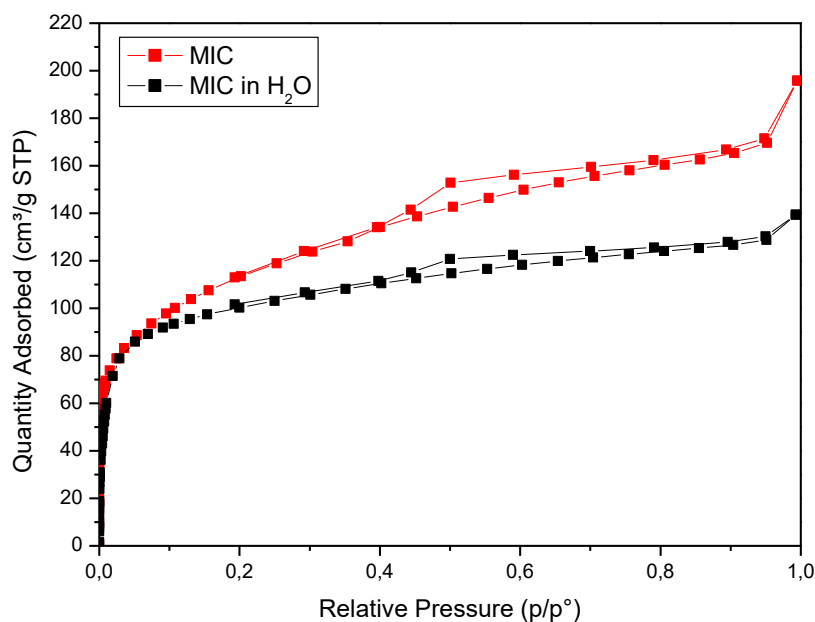


Figura 5.3: *Isoterme di ads/des in N_2 a 77K di MIC e MIC in H_2O*

La quantità di rame effettivamente presente nei campioni IE è stata misurata mediante analisi EDX. Per ogni campione sono stati analizzati tre siti (aree di circa 0.1 mm²) su diverse porzioni di campione, ed è poi stata presa in considerazione la media matematica dei singoli valori.

Tabella 5.3: valori medi di %wt di Cu e rapporto di Si/Al dall'analisi EDX

| <i>Campioni MIC-a</i> | <i>Si/Al media</i> | <i>%wt Cu media</i> |
|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| <i>IE2 h 01 M</i> | 0,45 | 1,46 |
| <i>IE6 h 01 M</i> | 0,45 | 2,23 |

Dai dati riportati in Tabella 5.3, è risultato evidente come un aumento della durata dello scambio (a parità di concentrazione) abbia portato ad una % in peso di rame maggiore (quasi il doppio). Tuttavia, mentre il campione IE_2h_01M ha mostrato una distribuzione di Cu omogenea, il campione IE_6h_01M ha mostrato una distribuzione di Cu molto eterogenea. L'eterogeneità del campione è stata evidenziata in immagini FESEM ottenute con il rivelatore di Backscattered-electrons (Figura 5.3) in cui le regioni più chiare corrispondono a zone a più alto contenuto di Cu questo.

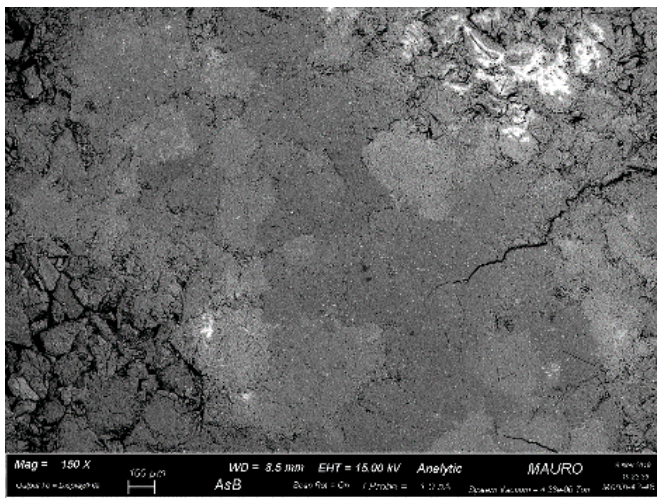


Figura 5.4: Immagine FESEM a elettroni retro-diffusi ottenuta con il campione IE_6h_01M

Per quanto riguarda il campione IE_2h_001M l'analisi EDX non è stata in grado di rilevare presenza di Cu, nonostante il colore del campione (azzurro molto tenue) sembri indicarne la presenza. È probabile che il contenuto di Cu in questo campione fosse al di sotto dei limiti di rilevabilità dello strumento.

È stata inoltre effettuata l'analisi XRD (Figura 5.4) per studiare come cambia la struttura dei campioni dopo lo scambio ionico.

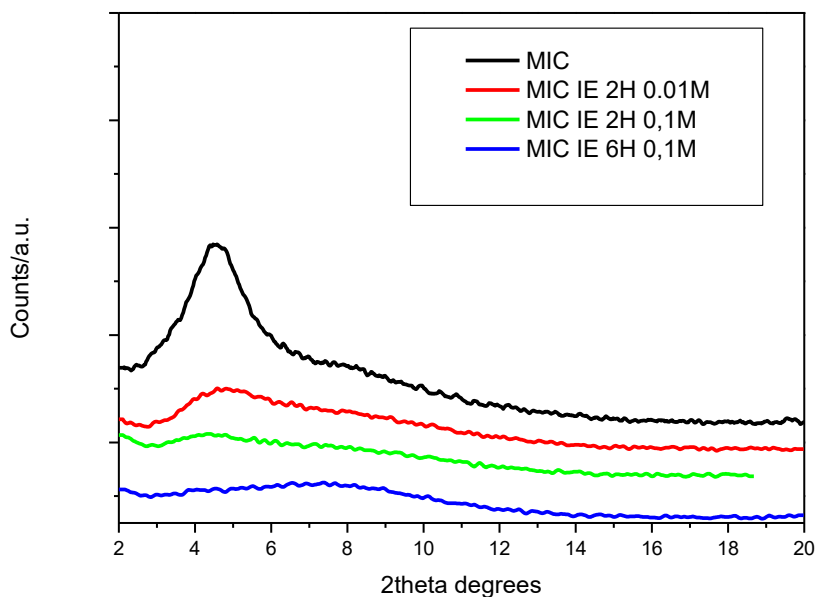


Figura 5.5: Pattern di diffrazione di MIC e IE_2h_001M IE_2h_01M IE_6h_01M. Curve traslate verticalmente per chiarezza di esposizione

Dagli spettri XRD a bassi angoli si nota come il picco a 4.53 2θ della MIC sia quasi del tutto assente nei campioni scambiati. In accordo con i dati di SSA, questo risultato conferma l'ulteriore collasso della struttura dopo IE.

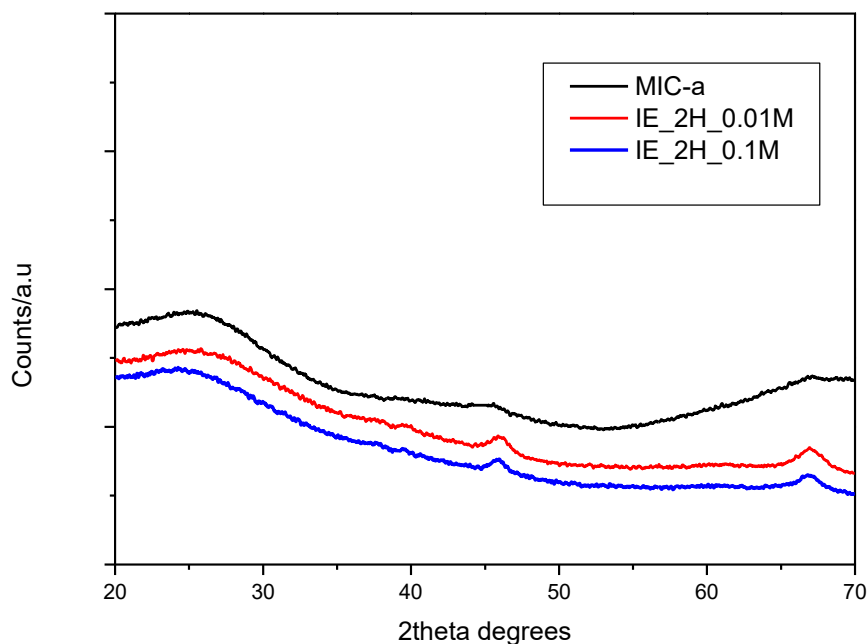


Figura 5.6: Pattern di diffrazione, confronto MIC-a e IE2H0,01M e IE2H0,1M

In Figura 5.5 sono riportate le curve degli spettri XRD ad alti angoli da 20-70 2θ delle MIC scambiate (IE). Il picco molto allargato 25 2θ è probabilmente dovuto alla struttura amorfa della MIC. Un comportamento simile è comunemente mostrato dai pattern di silici amorfie [30]. Nel pattern di diffrazione sono inoltre presenti due picchi deboli e allargati a 45.7 e 66.9 2θ assegnabili alla γ -Al₂O₃ cubica formata per calcinazione della nordstrandite. Per nessuno dei campioni scambiati si rilevano picchi assegnabili ad ossidi di rame.

5.1.2 Impregnazione

5.1.2.1 Procedura

In un becher sono stati posti 0,3 g di MIC a cui è stata aggiunta goccia a gocciadella soluzione di acetato di rame, precedentemente preparata, per avere rispettivamente un contenuto di rame pari a 1,1 % wt e 2,2 % wt. È stato utilizzato il metodo “wet impregnation”. Per entrambi i campioni l’impregnazione è durata 2 ore, e subito dopo sono stati calcinati nel forno tubolare con flusso di aria secca per altre 2 ore a 450°C. Dopo calcinazione i campioni hanno mutato parte del loro colore azzurrino in nero, ciò potrebbe essere un’indicazione di formazione di ossido di rame.

5.1.2.2 Caratterizzazione

Anche su questi campioni sono state condotte le analisi per misurare l’area superficiale e il volume totale dei pori riassunti in Tabella 5.4. Ciò che ne consegue, è un’area superficiale molto più bassa rispetto a quella di partenza, più bassa anche dei campioni su cui è stato effettuato uno scambio ionico (Figura 5.7).

Anche il volume totale dei pori diminuisce parecchio, passando da 0,25 cm³/g a 0,06 cm³/g questo è mostrato in Figura 5.8.

Tabella 5.4: caratteristiche impregnati, area superficiale, volume microporoso e volume totale

| <i>Campione</i> | <i>S_{BET} m²/g</i> | <i>V_{totale} cm³/g</i> | <i>V_{micr} cm³/g</i> |
|-----------------|--|--|--|
| <i>MIC_a-4</i> | 76 | 0,06 | 0,004 |
| <i>MIC_a-5</i> | 27 | | |

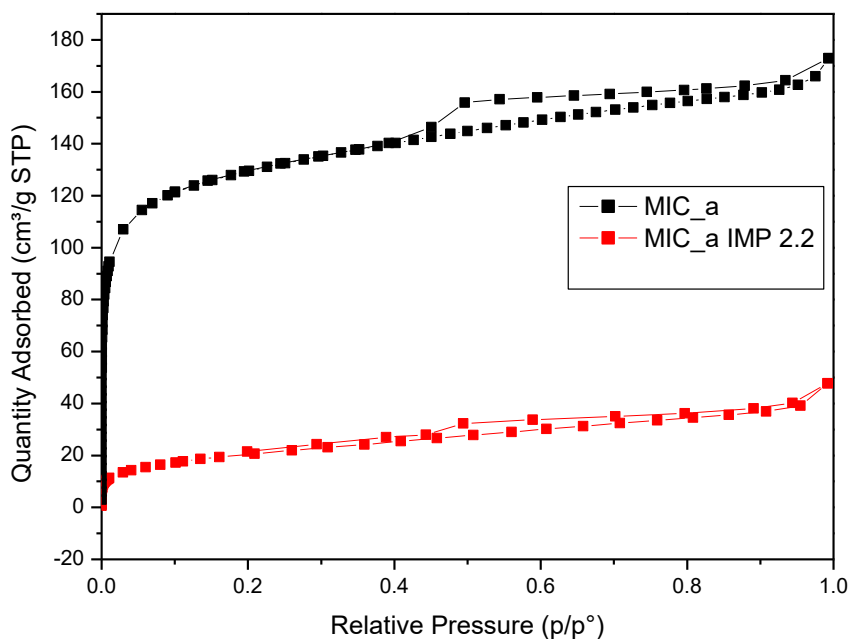


Figura 5.7: isoterma di ads/des di N₂ a 77K, confronto MIC e IMP 2.2

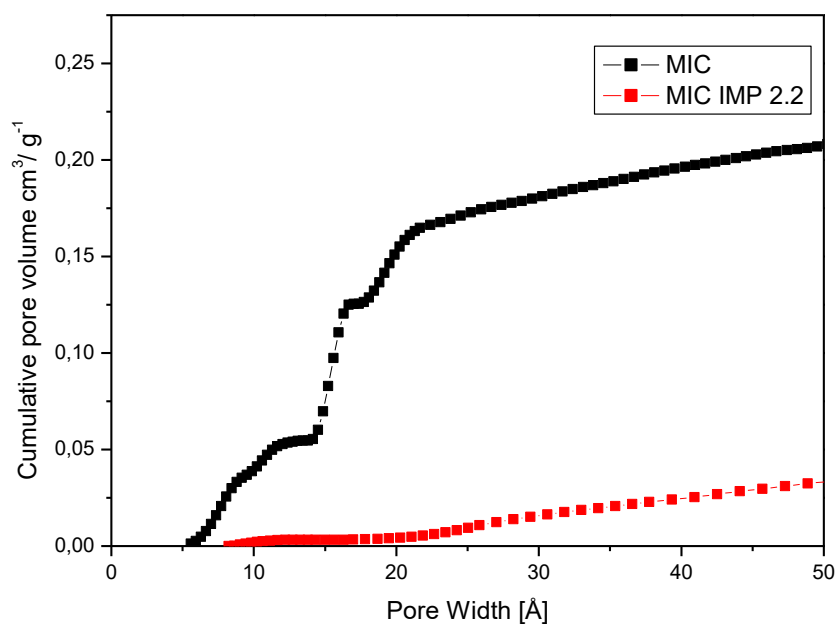
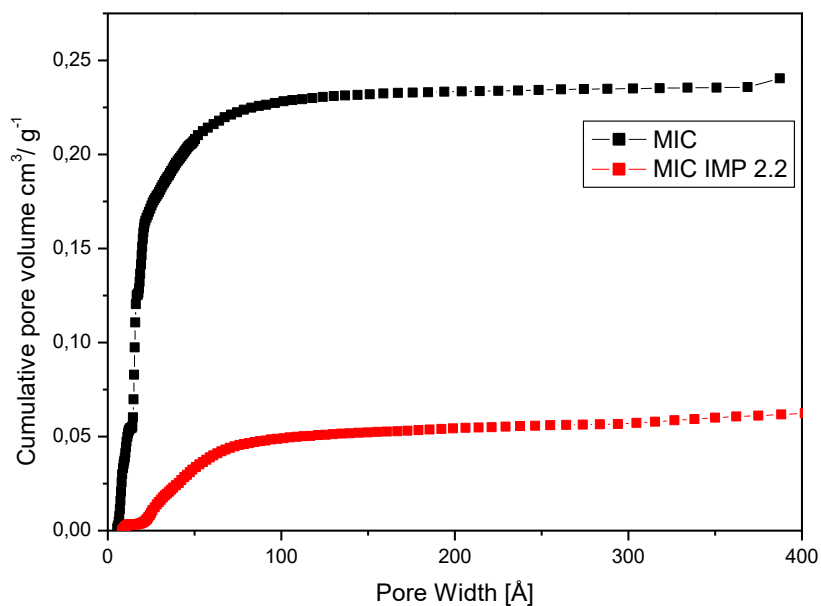


Figura 5.8: Curve cumulative del volume dei pori ottenute utilizzando il metodo NLDFT: confronto MIC e MIC IMP 2.2a) 0-400 Å; b) ingrandimento tra 0-50 Å.

È stata effettuata l'analisi XRD per i due campioni impregnati (MIC IMP 2.2 e MIC IMP1.1) e gli spettri sono rappresentati in figura 5.9 e 5.10, rispettivamente a bassi angoli 2-20 2θ e ad alti angoli 20-70 2θ . Dagli spettri a bassi angoli si nota la scomparsa del picco principale della MIC (a 4,5 2θ). Nella regione ad alti angoli si notano due nuovi picchi, tipici di CuO (intensità principali a 35,49 38,73 2θ). Questo conferma che il colore assunto dal campione dopo calcinazione è dovuto alla formazione di ossido di Cu(II) per decomposizione del Cu(Ac)₂ impregnato.

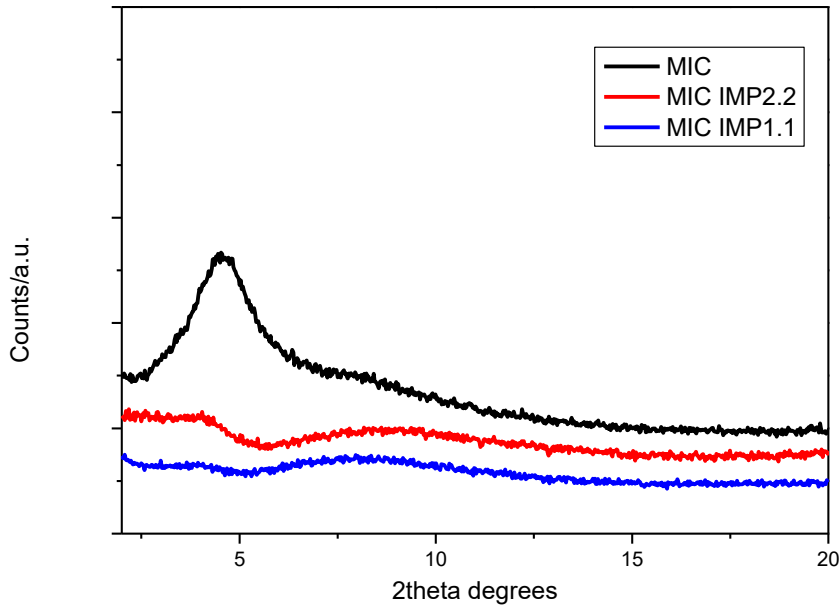


Figura 5.9: Pattern di diffrazione, MIC, MIC-IMP2.2 e MIC-IMP1.1 2-20 2θ

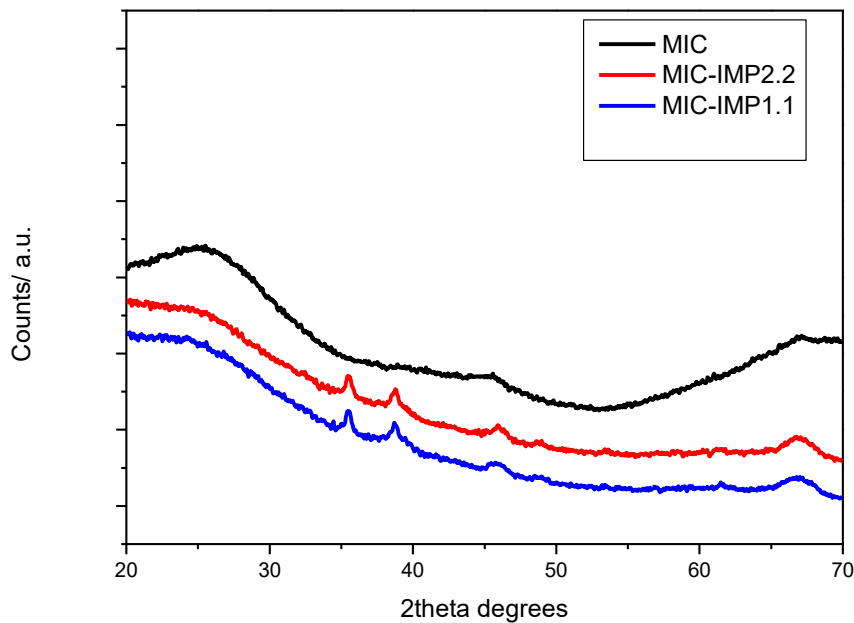


Figura 5.10: Pattern di diffrazione, MIC, MIC-IMP2.2 e MIC-IMP1.1 20-70 2θ

È stata effettuata anche in questi casi un'analisi EDX, per verificare il contenuto di rame presente in entrambi i campioni i risultati medi sono riassunti in Tabella 5.3.

Sul campione MIC_IMP_2.2 è stata effettuata anche un'analisi puntuale, si sono trovate delle zone prive di alluminio e silicio, e una percentuale di rame elevatissima. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che l'ossido di rame è prevalentemente situato sull'esterno delle particelle di MIC.

La percentuale di rame ritrovata nel campione MIC_IMP_2.2 è risultata in media pari a 5,4 wt% di Cu, mentre nel campione MIC_IMP_1.1 la percentuale di rame risulta essere in

media pari a 2,5 wt%. In ambedue i casi la percentuale di rame misurata è il doppio di quella che realmente si era calcolato di porre. Inoltre, la distribuzione non risulta essere molto omogenea.

Tabella 5.5: valori medi di %wt di Cu e rapporto di Si/Al dall'analisi EDX

| <i>Campioni MIC-a</i> | <i>Si/Al media</i> | <i>%wt Cu media</i> |
|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| <i>MIC IMP 2.2</i> | 0,45 | 5,08 |
| <i>MIC IMP 1.1</i> | 0,45 | 2,47 |

5.1.3 Solid State Ion Exchange (SSIE)

5.1.3.1 Procedura

Il campione MIC_a_FD, dato che presentava un'area di partenza già di per sé molto bassa, è stato sottoposto ad uno scambio ionico a stato solido SSIE.

Sia il campione, sia il sale CuCl sono stati pre-trattati termicamente in vuoto, principalmente allo scopo di evitare la presenza di H₂O durante la fase di scambio ad alta temperatura. Infatti l'acqua potrebbe idrolizzare i legami Si-O-Al della MIC (T > 250-300°C). Inoltre è stato osservato [31] che la presenza di H₂O durante procedure di SSIE con CuCl può portare alla formazione indesiderata di Cu₂O. Il campione di MIC degassato a 400 °C ed il CuCl a 120 °C (in due celle separate) sono stati portati immediatamente in Glove-box senza essere riesposti all'aria, e qui sono stati uniti in un'unica cella. Il CuCl, pari al 2 wt% in peso di rame, è stato posto al fondo di una cella di quarzo, poi ricoperto da uno strato di MIC_a_FD. Successivamente la cella di quarzo è stata collegata alla linea a vuoto, ed è stato effettuato un vuoto dinamico riscaldando a 350°C per un'ora, e poi a 450°C per un'altra ora. In tal modo, il CuCl sublima e attraversa il campione di MIC scambiando ioni Cu⁺ con i protoni H⁺ del campione. Durante la reazione si forma HCl_(g)

Un primo riscontro si è notato dalla colorazione del campione che ha virato il suo colore da bianco all'azzurro chiaro.

5.1.3.1 Caratterizzazione

Come per gli altri campioni sono state effettuate delle analisi di caratterizzazione del campione scambiato. Da una prima analisi con la tecnica di ads/des di N₂ a 77K è stata valutata l'area superficiale. A differenza di quanto osservato per i campioni IE e IMP, per questo campione la SSA si è abbassata di poco. Dal grafico in Figura 5.11 si nota il confronto delle isoterme in scala logaritmica tra la MIC_a_FD di partenza e la MIC_a_FD_SSIE.

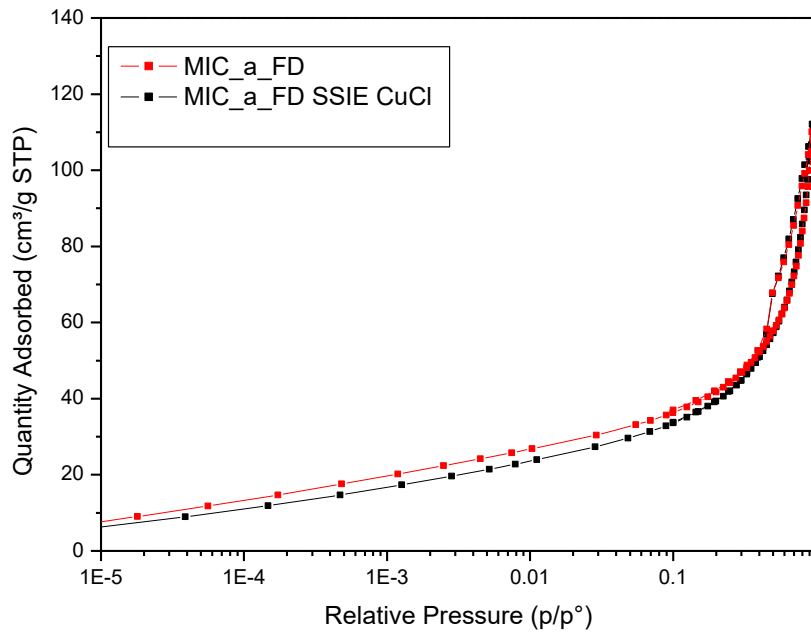


Figura 5.11: isoterme di ads/des di N₂ a 77K, confronto MIC-F e MIC-FD-SSIE in scala logaritmica

Dal grafico in Figura 5.11 si nota il confronto delle isoterme in scala logaritmica tra la MIC_a_FD di partenza e la MIC_a_FD_SSIE. Le due curve sono quasi sovrapposte, infatti l'area di partenza era di 158,82 m²/g, mentre quella dopo scambio risulta essere di 139,8 m²/g. Nonostante in questo caso si fosse partiti da un'area più bassa, l'area finale dopo lo scambio è più elevata delle prove precedenti. In Tabella 5.6 sono riassunte le caratteristiche del campione MIC-FD-SSIE, area superficiale, volume microporoso e volume totale.

Tabella 5.6 caratteristiche MIC-FD-SSIE, area superficiale, volume microporoso e volume totale

| <i>Campione</i> | <i>S_{BET} m²/g</i> | <i>V_{totale} cm³/g</i> | <i>V_{micr} cm³/g</i> |
|--------------------|--|--|--|
| MIC-FD-SSIE | 139,8 | 0,19 | 0,01 |

Nei grafici seguenti (Figura 5.12 a. e b.) sono mostrati i grafici di distribuzione cumulativa dei pori per i campioni MIC-FD e MIC-FD-SSIE.

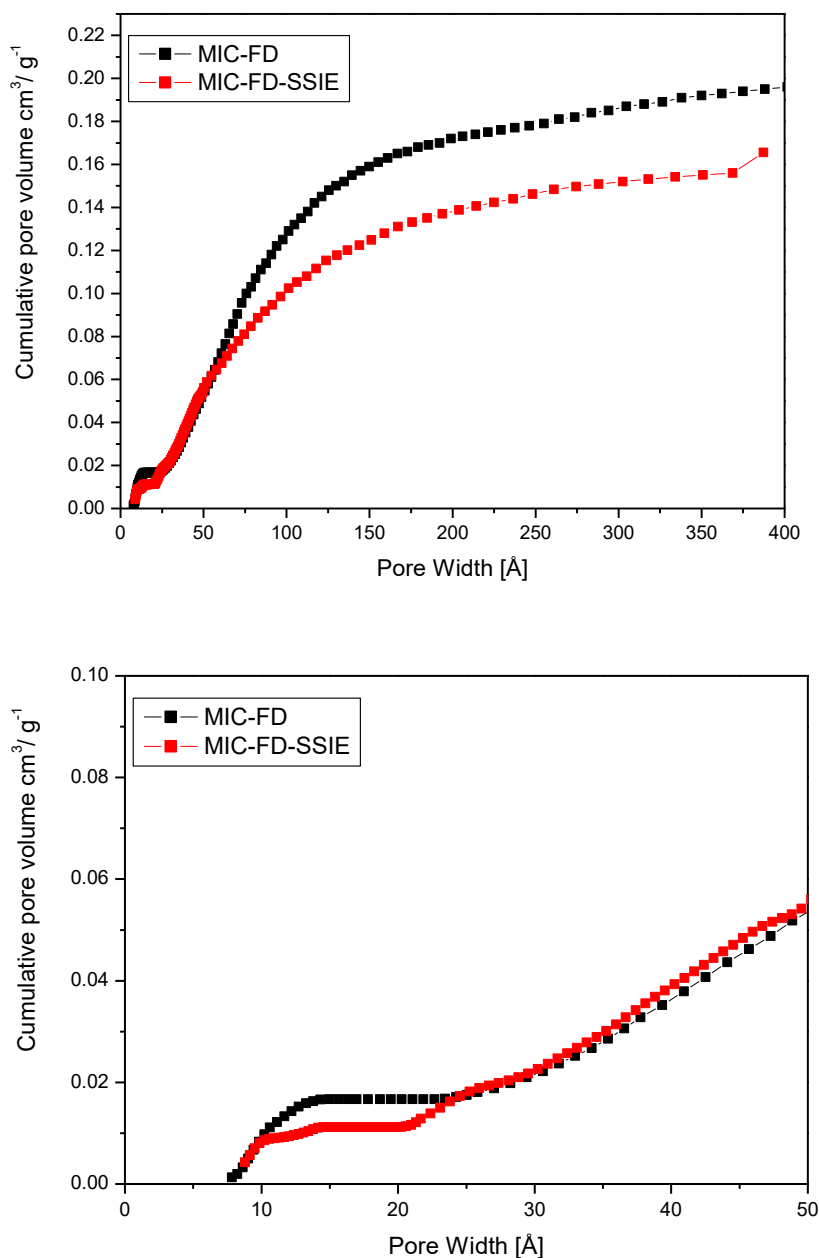


Figura 5.12: Curve cumulative del volume dei pori ottenute utilizzando il metodo NLDFT: confronto MIC-FD e MIC-FD-SSIE 2.2a) 0-400 Å; b) ingrandimento tra 0-50 Å.

In accordo con l'andamento delle isoterme, le curve cumulative del volume poroso prima e dopo SSIE risultano essere molto simili, con una diminuzione del volume mesoporoso ed una leggera diminuzione del volume microporoso (ampiezza pori < 2 nm). Tali variazioni non sono comunque così pronunciate come quelle osservate per i campioni IE e IMP.

L'analisi EDX (Tabella 5.7) ha rilevato una % in peso di Cu pari a 2.62%, una % in peso di Cl pari a 0,39 ed un rapporto atomico Cu/Cl di 3,4

Tabella 5.7 valori medi di %wt di Cu e rapporto di Si/Al dall'analisi EDX

| <i>Campioni MIC-a</i> | <i>Si/Al media</i> | <i>%wt Cu media</i> | <i>%wt-Cl media</i> | <i>Cu/Cl media</i> |
|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| <i>MIC-FD-SSIE</i> | 0,45 | 2,62 | 0,39 | 3,4 |

Dall'analisi all'EDX la percentuale di rame risulta essere leggermente superiore rispetto a quella nominale, ma ciò è dovuto al fatto che il pretrattamento effettuato sulla MIC prima dello scambio ha causato una perdita di peso alla MIC dovuto alla disidratazione e alla de-idrossilazione del campione. Infine, la distribuzione del rame non è risultata molto omogenea

Segue la caratterizzazione attraverso la spettroscopia XRD per il campione MIC-FD-SSIE. Gli spettri sono rappresentati in figura 5.13 e 5.14 rispettivamente a bassi angoli 2-20 2θ e ad alti angoli 20-70 2θ.

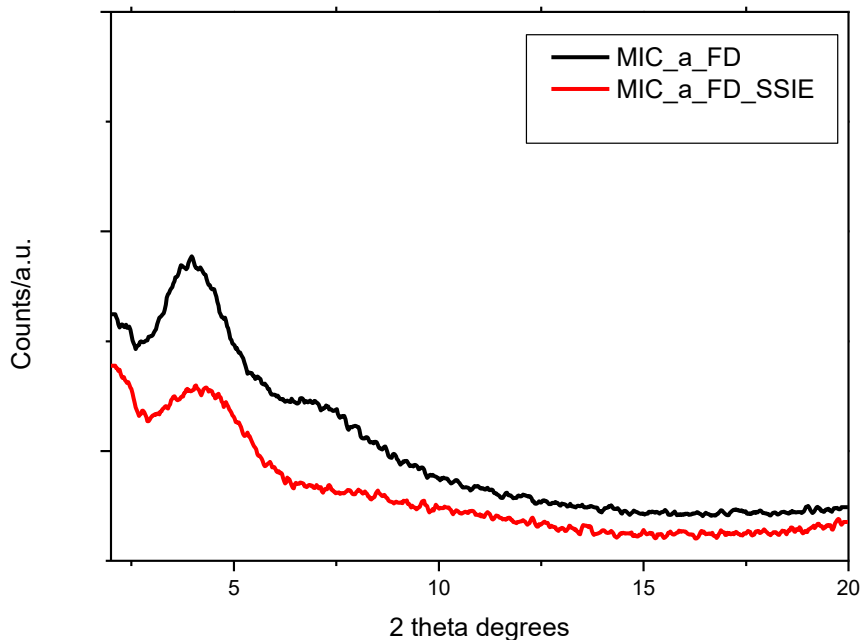


Figura 5.13: Pattern di diffrazione di MIC-FD e MIC-FD-SSIE 2-20 2θ

Dagli spettri a bassi angoli si nota un leggero spostamento del picco principale e un abbassamento della sua intensità. Il picco tuttavia risulta più intenso rispetto a quanto osservato per i campioni IE e IMP. Nel pattern ad alti angoli non si osservano nuovi picchi che suggeriscano la presenza di fasi cristalline contenenti Cu (es. CuO, Cu₂O, CuCl residuo).

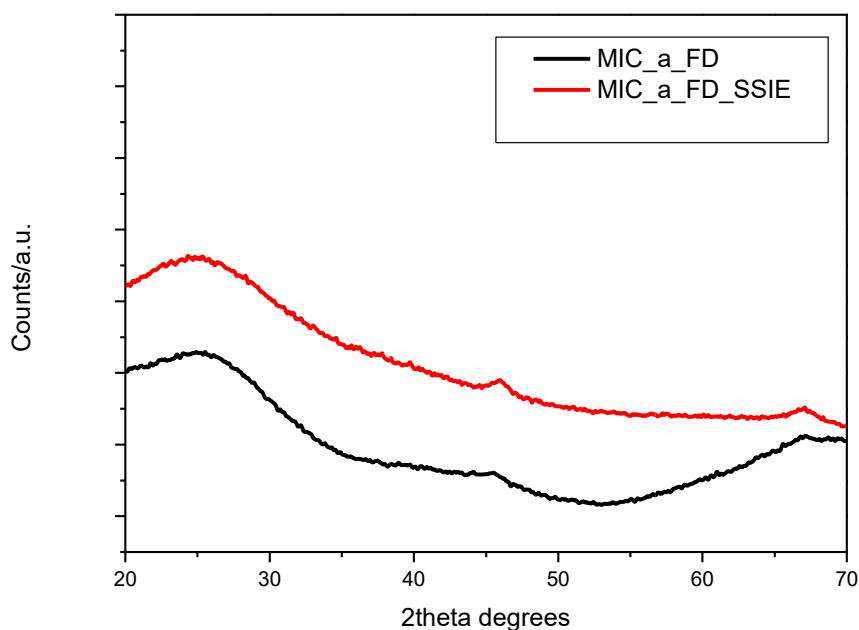


Figura 5.14: Confronti spettri XRD, MIC-FD e MIC-FD-SSIE 20-70 2θ

5.2 Seconda fase

In relazione a quanto riportato nella prima fase, si è continuato il lavoro di tesi focalizzando l'attenzione su campioni preparati per SSIE, e per completare il quadro è stato effettuato un ulteriore scambio ionico (IE) con una soluzione di CuCl.

In questa fase, è stato utilizzato come campione di partenza una miscela meccanica di MIC ottenute da Me-IMO classica (70 % in peso) e FD (30% in peso), sintetizzate come descritto nel paragrafo 3.1. Ciò è stato fatto per poter preparare circa 0.5 g di 4 campioni (i.e. quantità sufficienti per caratterizzazione e test catalitici) ottenuti con procedure diverse ma partendo dallo stesso supporto.

Le caratteristiche del campione ottenuto, denominato MIC_b_mix, sono riportate in Tabella 3.1.

L'area superficiale risulta essere pari a 382 m²/g. Il campione è stato suddiviso in quattro parti, ciascuna rispettivamente con un peso di 0,5 g e sono stati effettuati, tre SSIE (due con CuCl e una con con CuCl₂) e uno scambio ionico con CuCl. Nella seguente Tabella 5.8 sono riportate i valori di partenza della MIC_b e le modalità con cui sono stati preparati i quattro campioni.

Tabella 5.8: Area superficiale dei campioni iniziali, metodi, concentrazione (per IE) o %in peso (nominale) di rame e sale di rame utilizzato per effettuare lo scambio.

| Campioni | S _{BET} (m ² /g) | Metodo | Cu Conc./%wt | Precursore |
|----------|--------------------------------------|--------|-----------------|-------------------|
| MIC_b_1 | 382 | IE2h | 0,5mM | CuCl |
| MIC_b_2 | 382 | SSIE | 3wt% | CuCl (anidro) |
| MIC_b_3 | 382 | SSIE | 3 wt% | CuCl ₂ |
| MIC_b_4 | 382 | SSIE | 3% wt | CuCl (anidro) |

In seguito, sono analizzati i vari campioni e discusse le loro caratteristiche.

5.2.1 Scambio ionico

Nonostante l'IE con CuAc_2 abbia fornito scarsi risultati in termini di SSA, si è voluto effettuare ancora un tentativo di IE utilizzando un sale di Cu(I), ovvero lo stesso CuCl usato nel SSIE. La procedura utilizzata è stata del tutto simile a quella descritta nel paragrafo 5.1.1, ma con concentrazioni più basse (data la scarsa solubilità di CuCl) e volumi di soluzione maggiori. Appena dopo la filtrazione il campione è risultato marroncino chiaro (colore tipico di Cu_2O), mentre dopo calcinazione (in Argon a 450°C per 3h) il campione si è presentato di colore marrone più scuro.

Anche in questo caso l'IE ha causato una brusca diminuzione di SSA, che è passata da 382 a $68 \text{ m}^2/\text{g}$.

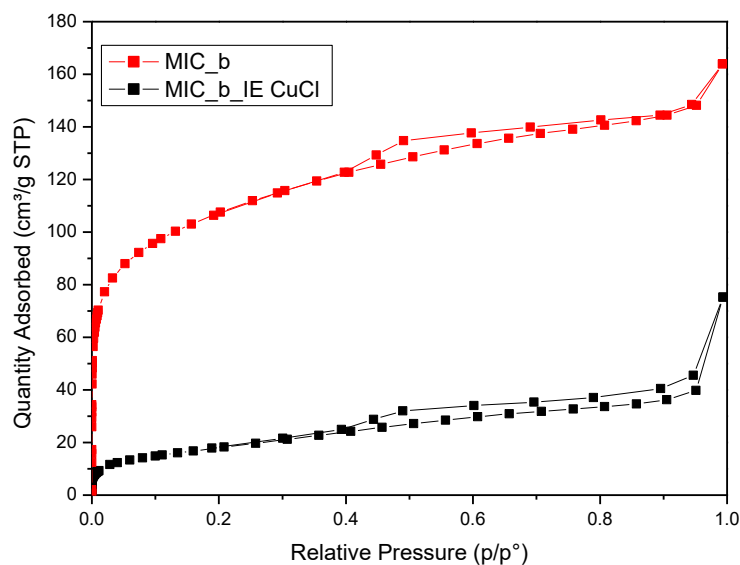


Figura 5.15: isoterme di ads/des di N_2 a 77K, confronto MIC-b e MIC-b-IE-CuCl

In Tabella 5.9 sono riportati i risultati del il volume microporoso e il volume totale del campione scambiato. Dopo questo scambio ionico si registra un volume microporoso molto basso.

Tabella 5.9: area superficiale volume totale e volume microporoso di MIC-b-IECuCl

| <i>Campione</i> | $S_{\text{BET}} \text{ m}^2/\text{g}$ | $V_{\text{totale}} \text{ cm}^3/\text{g}$ | $V_{\text{micr}} \text{ cm}^3/\text{g}$ |
|-----------------|---------------------------------------|---|---|
| <i>MIC-b-1</i> | 68 | 0,12 | 0,001 |

Nei grafici seguenti (Figura 5.15 a. e b.) sono mostrate le distribuzioni cumulative dei pori all'interno del campione, che evidenziano la perdita totale di microporosità del campione, in modo del tutto simile a quanto osservato per tutti i campioni IE e IMP. In modo altrettanto analogo il picco di diffrazione principale della MIC (Figura 5.17) non è presente nel pattern a bassi angoli del campione scambiato con CuCl , mentre nel range ad alti angoli (Figura 5.18) sono presenti diversi picchi intensi e ben definiti che corrispondono alle riflessioni principali delle fasi CuO e Cu_2O .

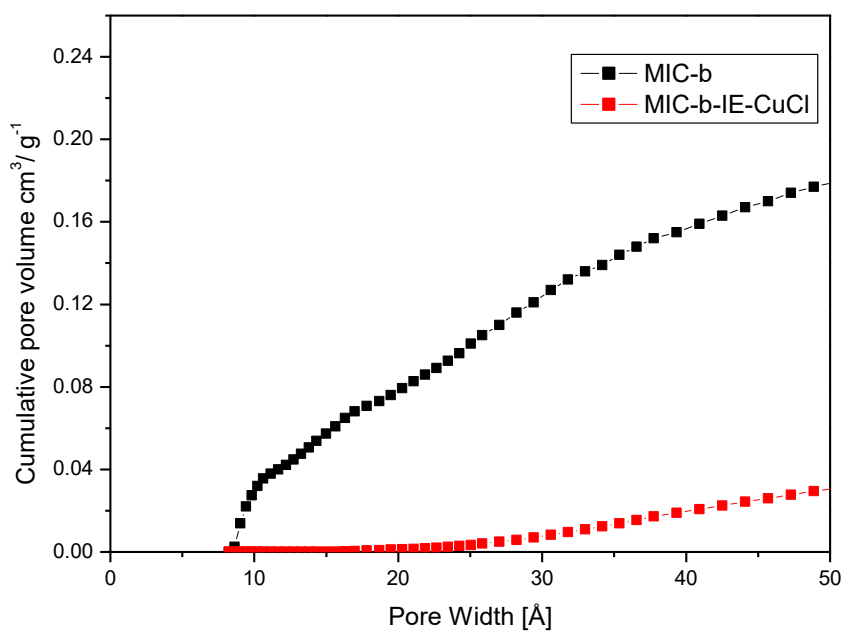
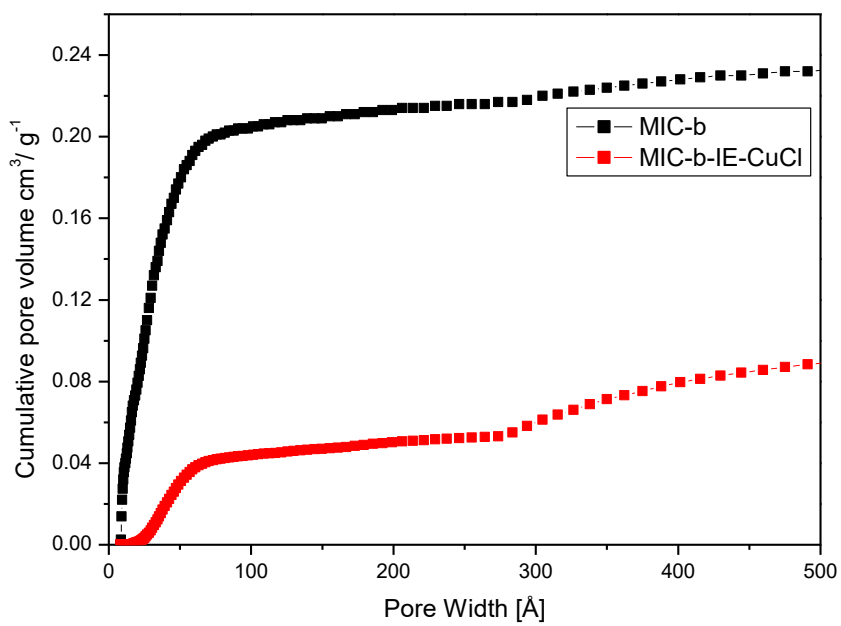


Figura 5.16: Curve cumulative del volume dei pori ottenute utilizzando il metodo NLDFT: confronto MIC-b e MIC-b-IE-CuCl 2.2a) 0-400 Å; b) ingrandimento tra 0-50 Å.

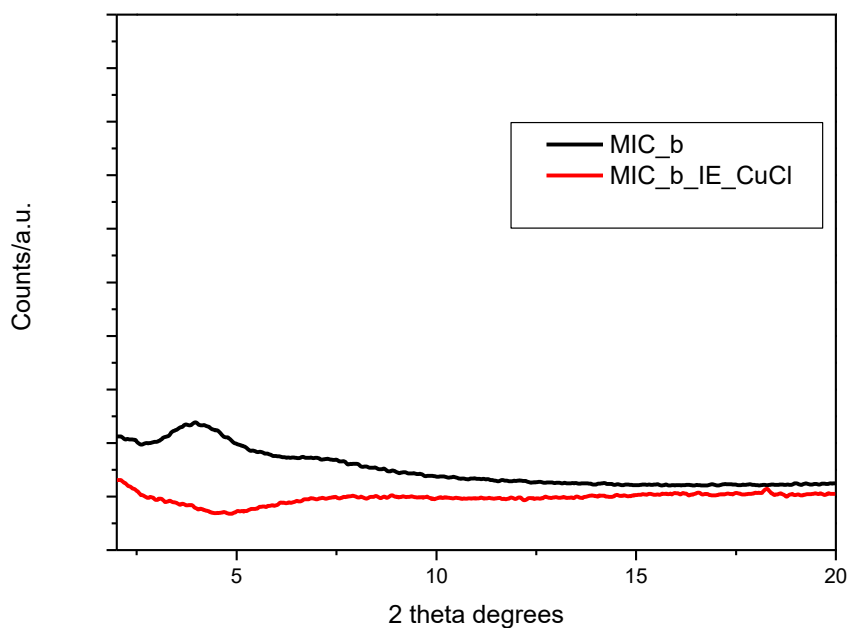


Figura 5.17: Confronti spettri XRD, MIC-b e MIC-b-IE_CuCl 2-20 2θ

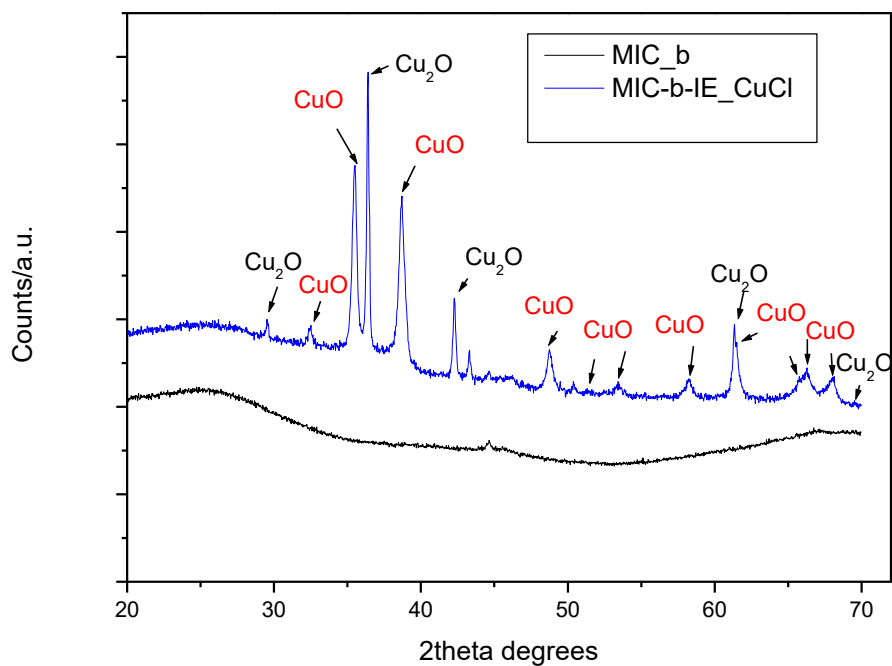
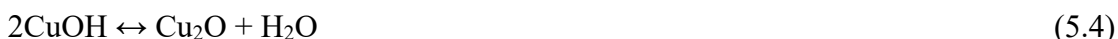


Figura 5.18: Confronti spettri XRD, MIC-b e MIC-b-IE-CuCl 20-70 2θ

In accordo con gli XRD, la misura EDX del contenuto di Cu (dati riportati nella Tabella 5.10) ha fornito valori molto elevati di percentuale in peso, ovvero ca. 30 wt.%. È assai probabile che del Cu_2O sia precipitato durante lo scambio ricoprendo le particelle di MIC. In effetti la soluzione di scambio, inizialmente limpida e di colorazione verde, è diventata marroncina poco dopo l'aggiunta della MIC. È probabile che le seguenti reazioni siano

avvenute durante lo scambio in soluzione, forse favorite dalla presenza della stessa MIC [32].



Oltre a queste reazioni è anche possibile che durante lo scambio sia avvenuta la precipitazione dell'idrossicloruro di rame(II) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (composto insolubile di colorazione verde chiaro) secondo la reazione (spontanea già a T ambiente):



L'idrossicloruro di Cu(II) può decomporsi a $T > 350^\circ\text{C}$ a ossido di Cu(II) CuO e di Cu(I) (in proporzioni variabili a seconda delle condizioni del trattamento) [33]

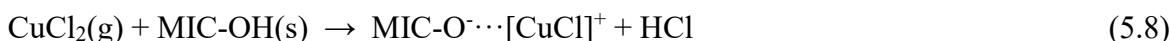
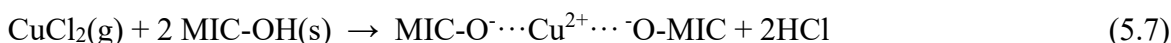
Tabella 5.10: valori medi di %wt di Cu, %wt di Cl, rapporto di Si/Al e rapporto Cu/Cl dall'analisi EDX

| <i>Campione</i> | <i>Si/Al media</i> | <i>Cu %wt media</i> | <i>Cl % wt media</i> | <i>CuCl media</i> |
|----------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|
| <i>MIC-b-IE-CuCl</i> | 0,43 | 30,46 | 2,31 | 7,35 |

5.2.2 Solid state ion exchange (SSIE)

Poiché nella prima fase di lavoro il campione preparato mediante scambio ionico a stato solido (SSIE) è quello che ha fornito i risultati più interessanti in termini di SSA e attività catalitica (*vide infra*), gli ultimi tre campioni sono stati preparati con questa tecnica, apportando alcune modifiche alla procedura.

Per tutti e tre i campioni la MIC-mix di partenza è stata sottoposta a degassaggio in una cella di quarzo a 450°C , e successivamente posta in glove-box; una confezione di CuCl anidro è stata conservata direttamente in glove-box, rendendo superfluo un pre-trattamento disidratante; il CuCl_2 è stato de-idratato a 120°C in vuoto e posto in glove-box. La MIC-mix e l'opportuno sale anidro sono stati mescolati nella glove-box e riposti in una cella di quarzo, la quale è stata successivamente collegata alla linea a vuoto, ed è stato effettuato un vuoto statico alla temperatura di 350°C per un'ora, e poi un vuoto dinamico a 450°C per un'altra ora. Durante questa fase il sale (CuCl o CuCl_2) sublima ed è in grado di scambiare i protoni acidi della MIC, secondo le reazioni:



Occorre inoltre evidenziare che è stato mostrato [34] che già alle temperature e pressioni utilizzate il cloruro di Cu(II) può decomporre (parzialmente) secondo la reazione:



È quindi possibile che anche utilizzando CuCl_2 il rame venga scambiato in forma di Cu^+

Anche questi i campioni hanno una colorazione azzurro chiaro.

Con il campione MIC_b_SSIE2 è stato effettuato uno scambio a stato solido con CuCl anidro (con una quantità corrispondente a circa il 3 wt.% di Cu). Dopo lo scambio il campione è stato sottoposto ad un trattamento termico in flusso di Ar a 450°C, nel tentativo di eliminare l'eccesso di CuCl intrappolato nei pori della MIC (non scambiato).

Il campione MIC-b_SSIE3 è stato preparato utilizzando CuCl₂ (3 wt.% di Cu), allungando la durata della sublimazione a 450° in vuoto (3 h anziché 1h), ma senza effettuare alcun trattamento termico post-sintesi.

Il campione MIC-b_SSIE4 è stato preparato esattamente come il campione MIC_b_SSIE2, allungando la durata della sublimazione a 450° in vuoto (3 h anziché 1h), ma senza effettuare alcun trattamento termico post-sintesi.

Tabella 5. 11: *caratteristiche campioni SSIE, %wt di Cu, fase attiva, area superficiale, volume totale e microporoso*

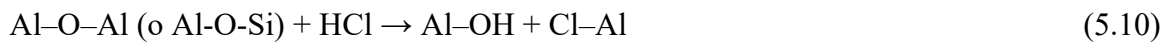
| Campione | Cu (nominale) | Precursore | S_{BET} m²/g | V_{totale} cm³/g | V_{micr} cm³/g |
|-----------------|--------------------------|-------------------|--|--|--|
| MIC | / | / | 382 | 0,25 | 0,08 |
| MIC_b-2* | 3 wt % | CuCl (anidro) | 294 | 0,21 | |
| MIC_b-2 | 3 wt % | CuCl (anidro) | 225 | | 0,03 |
| MIC_b-3 | 3 wt% | CuCl ₂ | 245 | 0,2 | 0,04 |
| MIC_b-4 | 3 wt% | CuCl (anidro) | 196 | 0,16 | |

(*) dati riferiti al campione MIC-b-SSIE2 prima del trattamento termico in Ar

Le analisi di ads/des di N₂ a 77K (Figura 5.19) hanno confermato l'efficacia del metodo SSIE nel limitare la diminuzione di SSA e di Volumi porosi. Le SSA (Tabella 5.11) si sono assestate su valori compresi tra ca. 200 e 250 m²/g, valori decisamente superiori a quelli ottenuto con gli altri metodi. Le curve cumulative dei volumi porosi (Figura 5.20) mostrano come, nel migliore dei casi (i.e. MIC-b-SSIE3) ci sia stata una perdita del 20% del volume totale e del 50% del volume microporoso. Inoltre, le curve cumulative sembrano essere scalate proporzionalmente al contenuto di rame determinato dalle analisi EDX (vedi Tabella 5.12). A questo proposito, l'analisi elementare EDX è stata effettuata su sei aree differenti e in Tabella 5.12 è riportata la media matematica. Per tutti i campioni preparati con la tecnica SSIE, la distribuzione del rame risulta essere abbastanza omogenea.

L'analisi EDX effettuata sul primo campione (SSIE2) prima del trattamento termico post-sintesi ha rivelato una % in peso di Cu del 3.4%, ovvero maggiore di quella misurata per il campione MIC-FD-SSIE (2.6% wt, vedi Tabella 5.7), preparato utilizzando la stessa

quantità di CuCl, e condizioni di sintesi molto simili. Oltre alla diversa SSA del supporto di partenza, anche le diverse condizioni del primo step di sublimazione a 350°C (vuoto dinamico per FD-SSIE, statico per SSIE2) possono aver influito sul contenuto di rame. Questa ipotesi sembra essere confermata anche dal maggior contenuto di Cl e dal più basso rapporto atomico Cu/Cl. La scelta di effettuare il primo step in vuoto statico è stata fatta proprio nel tentativo di favorire lo scambio ionico, ma può aver altresì favorito sia l'intrappolamento (tramite condensazione) di CuCl in eccesso all'interno dei pori, sia la clorurazione della superficie da parte dell'HCl che si forma durante lo scambio [35], secondo le reazioni:



Occorre infine considerare che, per esposizione all'umidità dell'aria atmosferica, il CuCl_(s) occluso nei pori può facilmente formare l'idrossicloruro di rame Cu₂(OH)₃Cl [36], secondo la reazione:



Per trattamento termico, l'idrossicloruro può infine decomporre a CuO e/o Cu₂O (in proporzione variabile a seconda delle condizioni in cui si effettua il trattamento termico) [33].

Le misure EDX effettuate sul campione trattato post-sintesi hanno mostrato una significativa diminuzione del contenuto di cloro (da 1.0 wt% a 0.6 wt%), ed un contenuto di Cu circa costante (3.4 wt%), con un conseguente un aumento del rapporto atomico Cu/Cl (da 1.80 a 2.73). Una tale variazione sembra suggerire che: *i*) l'eventuale CuCl occluso nei pori si sia almeno in parte trasformato (dopo riesposizione all'aria) in Cu₂(OH)₃Cl, e che quest'ultimo si sia decomposto a ossido durante il trattamento termico post-sintesi; *ii*) parte del cloro è chimicamente legata alla superficie, e non rimovibile mediante trattamento termico. Come si vedrà in seguito, il primo punto non ha trovato conferma dall'analisi XRD. Questa tecnica è tuttavia inadatta a rilevare la presenza di piccole quantità di fasi cristalline altamente disperse e nanostrutturate. Al contrario, la spettroscopia UV-vis, molto più sensibile, sembra indicare la presenza di CuO nel campione SSIE2 (vedi paragrafo 6.2).

Anziché effettuare un trattamento termico post-sintesi, per i campioni SSIE3 e SSIE4 si è dunque preferito allungare la durata dello step di sublimazione a 450° in vuoto dinamico (3 h anziché 1h). L'impiego di CuCl₂ come precursore (campione SSIE3) ha portato a % in peso di Cu minori (1.8 wt.%) e a un contenuto di Cloro di poco superiore a quello di SSIE2 trattato termicamente. Ciò sembra essere in accordo con la letteratura, in cui si riporta una minor efficacia del cloruro di Cu(II) rispetto al cloruro di Cu(I) nelle procedure di scambio SSIE [37]. D'altro canto, il maggior contenuto di Cu è stato osservato con il campione SSIE4 (3.9 wt%). Maggiori informazioni sulle specie di rame presenti (ossidi, idrossicloruro, ioni isolati etc.) verranno discusse nel prossimo capitolo sulla base dei risultati di analisi spettroscopiche FTIR e UV-vis.

Nelle Figure 5.21 e 5.22 sono infine riportati gli spettri XRD a bassi ed alti angoli per i campioni SSIE. In accordo con la limitata perdita di SSA, che corrisponde ad un mantenimento della struttura porosa, i pattern di diffrazioni a bassi angoli di tutti i campioni SSIE mostrano come il picco principale della MIC sia ancora presente in tutti i campioni SSIE (seppur meno intenso e leggermente spostato verso più alti angoli, da 3.95 a 4.25 2θ). D'altro canto, gli spettri ad alti angoli non evidenziano la presenza di fasi cristalline contenenti Cu (es. Cu₂O, CuO o Cu₂(OH)₃Cl). Tuttavia, come precedentemente affermato, piccole particelle nanometriche disperse all'interno della struttura porosa della MIC

possono sfuggire all'analisi XRD, ma essere rilevate tramite spettroscopia UV-vis e FTIR con molecole sonda.

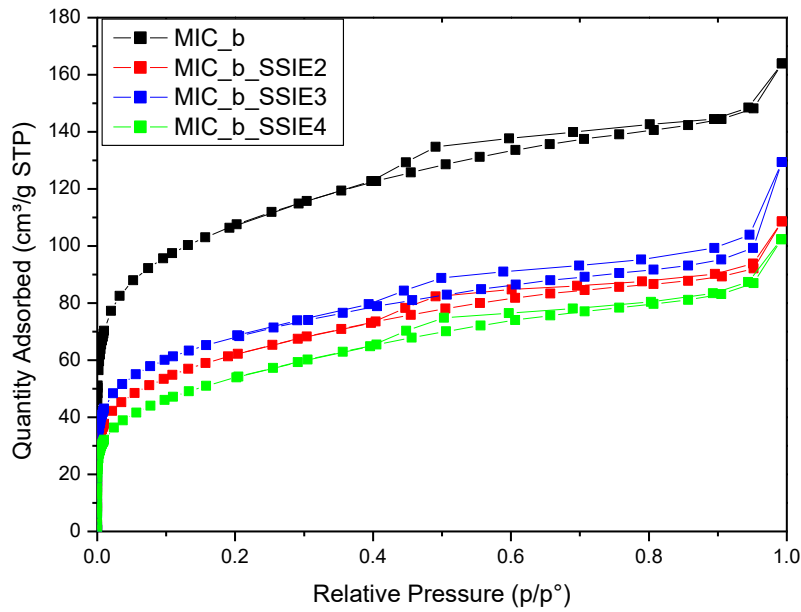
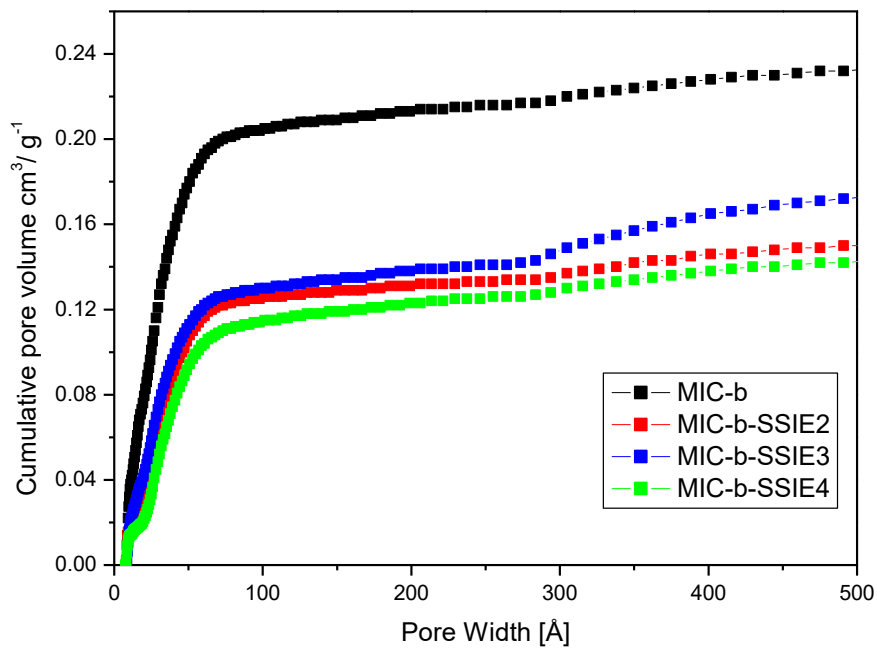


Figura 5.19: confronto isoterme di assorbimento/desorbimento di N_2 a 77K della MIC con le MIC scambiate



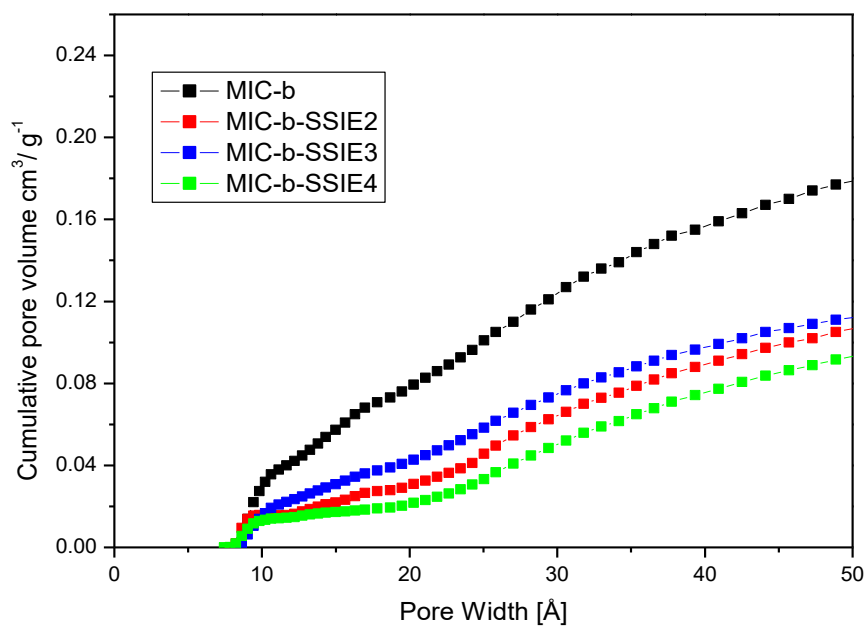


Figura 5.20: Curve cumulative del volume dei pori ottenute utilizzando il metodo NLDFT: confronto MIC-b e MIC-b-SSIE-2-3-4. a) 0-400 Å; b) ingrandimento tra 0-50 Å.

Tabella 5.12: valori medi di %wt di Cu, %wt di Cl, rapporto di Si/Al e rapporto Cu/Cl dall'analisi EDX

| <i>Campioni</i> | <i>Si/Al media</i> | <i>Cu %wt media</i> | <i>Cu/Cl media</i> | <i>Cl %wt media</i> |
|-----------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| <i>MIC_b-2*</i> | 0,49 | 3,4 | 1,80 | 1 |
| <i>MIC_b-2</i> | 0,48 | 3,4 | 2,73 | 0,6 |
| <i>MIC_b-3</i> | 0,46 | 1,8 | 1,29 | 0,8 |
| <i>MIC-b-4</i> | 0,48 | 3,9 | 2,51 | 0,9 |

(*) dati riferiti al campione MIC-b-SSIE2 prima del trattamento termico in Ar

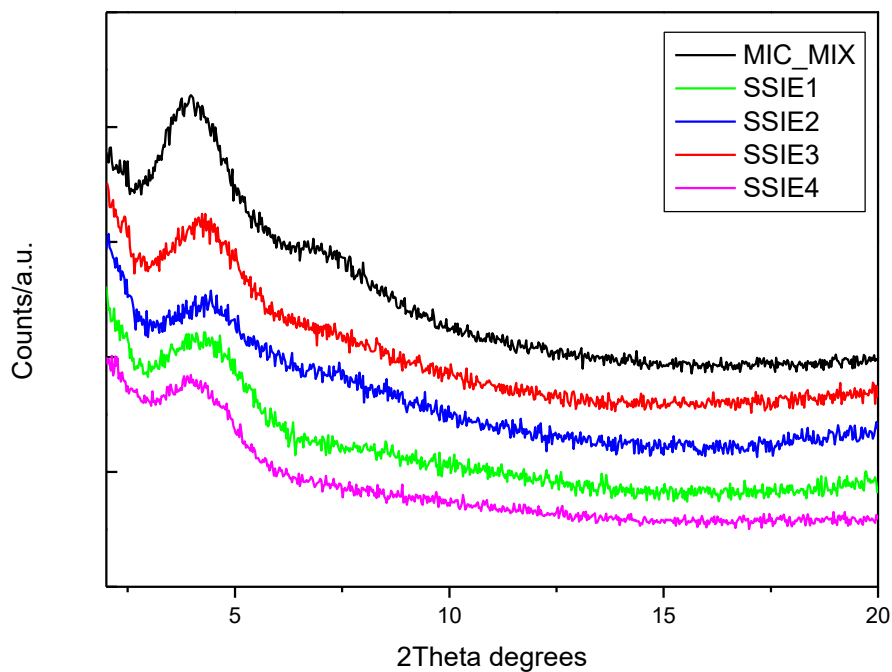


Figura 5.21: Pattern di diffrazione di MIC-b e MIC-SSIE1, MIC-SSIE2, MIC-SSIE3, MIC-SSIE4 tra 2-20 2θ. Curve traslate verticalmente per chiarezza di esposizione

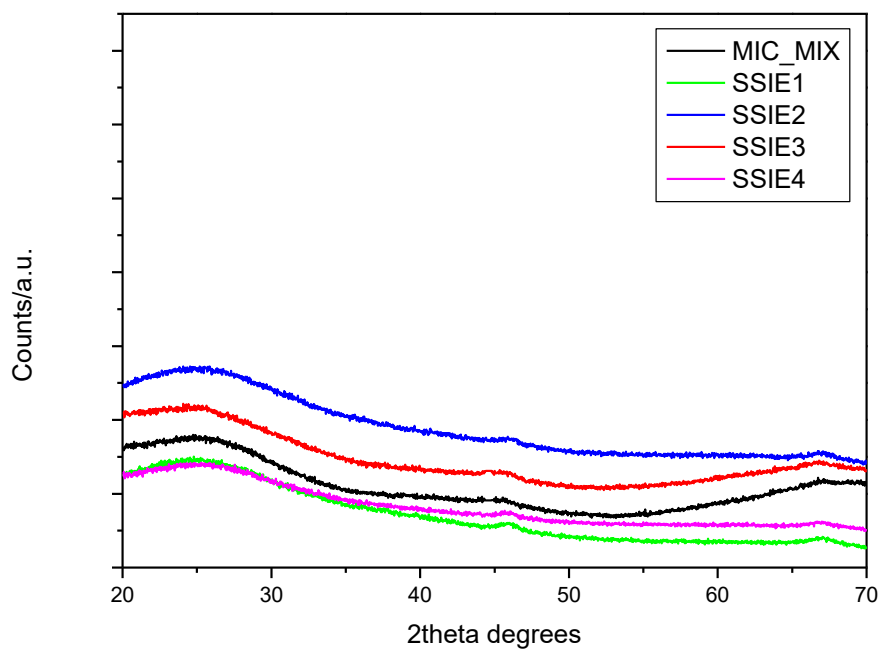


Figura 5.22: Pattern di diffrazione di MIC-b e MIC-SSIE1, MIC-SSIE2, MIC-SSIE3, MIC-SSIE4 tra 20-70 2θ. Curve traslate verticalmente per chiarezza di esposizione

6. Test catalitici nella reazione di NH₃-SCR

Una selezione dei catalizzatori preparati è stata impiegata in un'applicazione catalitica di interesse ambientale, ovvero la Riduzione Catalitica Selettiva di NO con NH₃ (NH₃-SCR). Occorre evidenziare come, allo stato dell'arte, le zeoliti scambiate con Cu (1%wt -5 % wt [38]) siano tra i più promettenti catalizzatori nell'abbattimento degli NO_x tramite la tecnica NH₃-SCR. Viste alcune analogie tra la MIC e le zeoliti (silico-alluminati microporosi con proprietà acide di Brønsted) si è scelto di testare i catalizzatori preparati proprio in questa reazione, ben consci della difficoltà nell'ottenere attività catalitiche superiori allo stato dell'arte.

Il processo NH₃-SCR è usato in diversi settori tra cui nel settore automotive nei motori a diesel. Questi tipi di motore consumano meno carburante rispetto ai motori a ciclo otto, quindi sono più efficienti e le loro emissioni di CO₂ risultano ridotte. Ma a differenza dei motori a benzina operano con un rapporto elevato aria-combustibile e ciò genera un eccesso di ossigeno nel gas di scarico e, conseguentemente si ha una formazione maggiore di NO_x (NO e NO₂) formatasi durante la combustione. Tale tecnica si è rivelata una delle tecniche più promettenti.

I catalizzatori comunemente usati in tale tecnica sono a base di vanadio e titanio e hanno elevata attività e selettività tra 270 e 450 °C, ma utilizzando tali catalizzatori si sono riscontrate delle problematiche nello smaltimento dei materiali a base di vanadio, così sono stati focalizzati diversi studi su materiali come le zeoliti che oltre a risultare meno problematici nello smaltimento sono attivi in un range di temperatura più ampio. [39]

La scelta di scambiare nella superficie del materiale un determinato metallo è dovuto al primo step fondamentale per l'inizio dell'intera reazione, ovvero l'assorbimento dell'ammoniaca.

Dal punto di vista termodinamico sono possibili diversi cammini di reazione che, a seconda della composizione della corrente di ingresso, si articolano in reazioni chimiche differenti:

La "fast" SCR (reazione con velocità più elevata che non coinvolge O₂):



La "standard" SCR (reazione con velocità intermedia che coinvolge O₂):



La "slow" SCR (reazione più lenta quando è presente prevalentemente NO₂):



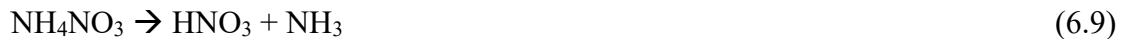
La combinazione con NO₂ (difficilmente presente):



Tra le quattro reazioni elencate, le più proficue per l'abbattimento degli NO_x sono le prime due, che consentono di avere un consumo di NH₃ stechiometrico, al contrario delle ultime due reazioni che consumano più moli di NH₃ di quante ne reagiscono di NO₂.

Possono anche avvenire durante il processo le seguenti reazioni secondarie:





Le prime quattro reazioni sono indesiderate in quanto consumano ammoniaca. La (6.5) produce ossido di azoto, impattando negativamente sulla conversione. La (6.6) genera azoto molecolare, il che non è un problema dal punto di vista delle emissioni inquinanti, ma comunque porta all'impoverimento di reagente. La (6.7) porta alla generazione di un altro ossido di azoto indesiderato, che impatta negativamente anche sulla selettività del catalizzatore. La (6.8) ha come prodotto di reazione NH_4NO_3 . Il nitrato di ammonio è un sale, di colore bianco, termodinamicamente stabile nella sua forma solida fino a circa i 170 °C. Pertanto, può avvenire la sua formazione nelle fasi iniziali dei test di fast SCR. [40]

Le ultime reazioni (6.9) e (6.10) partono dalla decomposizione del nitrato di ammonio. La prima via genera acido nitrico, che decomponendosi rapidamente come specie nitrata può partecipare al ciclo redox con l'ammoniaca, in maniera paragonabile al comportamento di NO_2 . La seconda via porta alla formazione di N_2O , portando ad un abbassamento della selettività del catalizzatore.

Procedura

I test catalitici sono stati condotti in un reattore cilindrico di vetro lungo 60 cm e un diametro di 6 mm. Tale reattore presenta un restringimento a metà, e in tale posizione è posta la polvere di catalizzatore. Il reattore è dotato di due aperture, una per l'ingresso dei gas e una per l'uscita dei gas di scarico, ed è presente anche una termocoppia per monitorare la temperatura. Questo reattore è posto in un fornello. Il gas di ingresso simula il gas di scarico di un motore diesel ed è così composto:

-500 ppm NO

-500 ppm NH_3

-4% di O_2

- N_2

E una portata di 600 ml /min. La conversione è stata così calcolata:

$$\text{NO}_x \text{ conversion} = \frac{(\text{NO}_x \text{ inlet} - \text{NO}_x \text{ outlet})}{\text{NO}_x \text{ inlet}} \times 100\% \quad (6.11)$$

6.1 Risultati e discussione

Le principali caratteristiche e le conversioni massime ottenute con i campioni testati nella reazione di NH_3 -SCR sono riportati in tabella 6.1, mentre le curve di conversione nel range di T tra 200 e 450 °C sono mostrate nelle figure 6.1 (campioni ottenuti tramite IE e IMP) e 6.2 (campioni ottenuti tramite SSIE).

Tabella 6.1: Principali caratteristiche e conversioni massime ottenute con i campioni testati nella reazione di NH_3 -SCR

| Campioni | $S_{\text{BET}} \text{ m}^2/\text{g}$ | $V_{\text{totale}} \text{ cm}^3/\text{g}$ | $V_{\text{mic}} \text{ cm}^3/\text{g}$ | Conc [M] %wt Cu | % wt Cu | % convers max (T) |
|-------------|---------------------------------------|---|--|--------------------|---------|----------------------|
| IE 2h 0,1M | 87,3 | 0,08 | 0,02 | 0,1 M | 1,5 | 35 (440°C) |
| IE 2h 0,01M | 68 | 0,08 | 0,01 | 0,01M | n.d | 26 (274°C) |
| IMP 2.2 | 76 | 0,06 | 0,004 | 2.2 %wt | 5,1 | 21 (306°C) |
| IECuCl | 68 | 0,12 | 0,001 | 0,5mM | 30,5 | 29 (303°C) |
| SSIE1 | 139,8 | 0,19 | 0,01 | 3%wt | 2,6 | 56 (404°C) |
| SSIE2 | 225 | | 0,03 | 3%wt | 3,4 | 52 (340°C) |
| SSIE3 | 245 | 0,2 | 0,04 | 3%wt | 1,5 | 68 (403°C) |
| SSIE4 | 196 | 0,16 | 0,02 | 3%wt | 3,9 | 51 (343°C) |

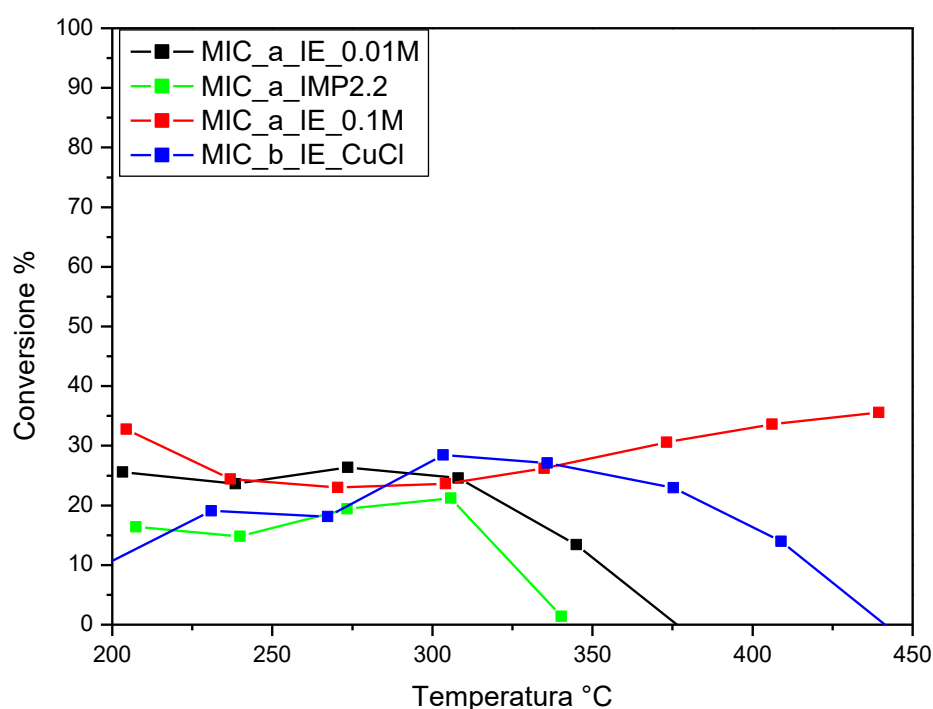


Figura 6.1: curve di conversione di NO_x dei campioni MIC-a_IE-0.01M, MIC-a-IMP2.2, MIC-a-IE-0.1M, e MIC-b-IE-CuCl

Dai dati catalitici è risultato evidente come i campioni scambiati con la tecnica IE e IMP abbiano mostrato conversioni molto basse, non superiori al 35%, valore raggiunto con il campione IE_2h_01M a 440°C. Il primo ragionevole motivo di tale scarsa attività risiede probabilmente nella bassa SSA di questi campioni, compresa tra 68 e 87 m^2/g . Il risultato peggiore è dato dal campione impregnato con una percentuale del 2.2 % wt di Cu; il campione scambiato in soluzione a 0,01 M di CuAc_2 , mostra conversioni di poco superiori, anche se sempre molto limitate. Il campione scambiato in soluzione 0,5 mM di CuCl

mantiene un andamento a campana della curva di conversione ma in un range di T più ampio. La curva con la conversione migliore (IE_2h_01M) si differenzia dalle altre principalmente per il diverso comportamento (ovvero un aumento di conversione) mostrato a $T > 300^{\circ}\text{C}$. La diminuzione di conversione osservata per tutti gli altri campioni a $T > 300^{\circ}\text{C}$ è probabilmente dovuta a due situazioni contrarie. Nel caso dei campioni IMP2.2 e del IE0.1M CuCl, è probabile che la presenza di fasi ossidiche (CuO e/o Cu₂O), chiaramente evidenziate dalle analisi XRD, siano responsabili di una catalisi ossidativa dell'ammoniaca ad alte temperature con formazione di NO, come anche evidenziato dai valori di conversione negativi registrati oltre una certa temperatura (non riportati in figura). Dati di letteratura [41] mostrano in effetti che particelle di CuO catalizzano l'ossidazione di NH₃ a NO oltre i 300°C. D'altro canto per il campione IE0.01M la quantità di rame presente è probabilmente troppo bassa (non rilevabile tramite EDX), ed il comportamento osservato è probabilmente quello del solo supporto.

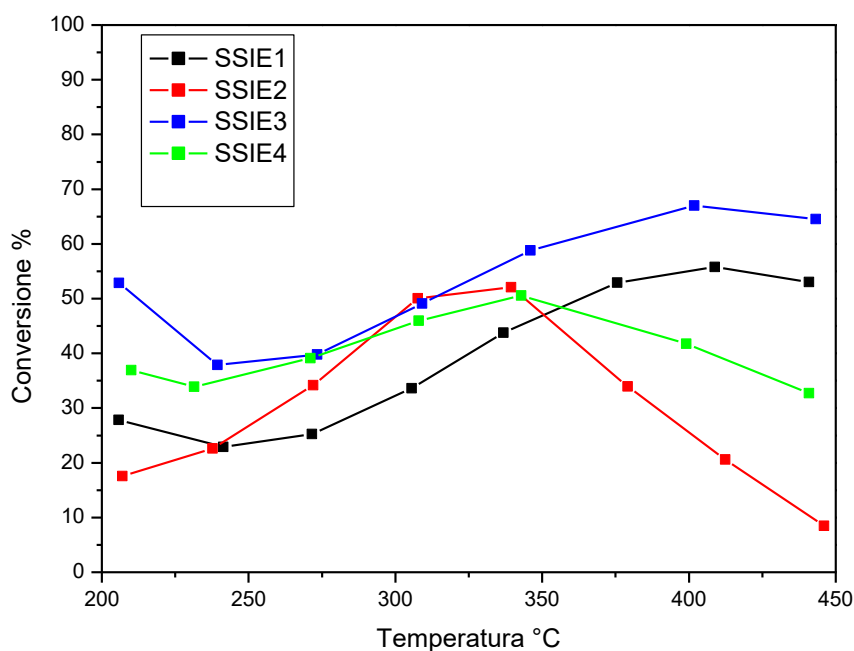


Figura 6.2: curve di conversione di NOx dei campioni SSIE

I campioni trattati con lo scambio a stato solido (SSIE) risultano nettamente più attivi, raggiungendo conversioni massime maggiori o uguali al 50%. Il risultato migliore è stato ottenuto con il campione SSIE3 che ha mostrato una conversione del 68% a 400°C. Sebbene tale valore sia ancora lontano dallo stato dell'arte, occorre evidenziare come questo lavoro rappresenti il primo studio esplorativo delle proprietà della MIC come supporto catalitico, e opportune variazioni al metodo di sintesi di supporto e catalizzatori potrebbero migliorarne le proprietà catalitiche. Inoltre le condizioni operative utilizzate nei test (in primis la velocità spaziale, GHSV = 50000 h⁻¹) hanno una notevole influenza sulla conversione, ed un'ottimizzazione di questi parametri potrebbe portare ad un miglioramento dei risultati catalitici.

In Figura 6.2 è possibile distinguere due andamenti differenti. Le curve di conversione dei campioni SSIE1 e SSIE3 raggiungono un massimo di conversione a 400 °C, mentre le curve di conversione dei campioni SSIE2 e SSIE4 hanno un marcato andamento a campana, con un massimo a 350°C, ed una drastica diminuzione di conversione a più alte T.

E' interessante notare che il campione più attivo sia quello con la SSA maggiore (245 m²/g), ma con il contenuto di Cu minore (1.8 wt.%). In accordo con la letteratura, una percentuale in peso di rame troppo elevata ha spesso un effetto negativo sulla conversione [42]. È inoltre importante considerare, a parità di contenuto di rame, il tipo di specie rame presenti nel catalizzatore, quali specie ioniche isolate Cu⁺ o Cu²⁺ (come quelle scambiate su siti di Brønsted), clusters o particelle di ossidi (CuO o Cu₂O). Diversi studi hanno dimostrato che le specie ioniche isolate conferiscono al catalizzatore una performance migliore rispetto alle fasi ossidiche [43]. In effetti, il ruolo delle diverse specie rame sull'attività è evidenziato dal confronto delle curve di conversione di SSIE2 e SSIE4, preparati entrambi utilizzando CuCl e contenenti una simile % in peso di rame (3.5 e 3.9 wt.% rispettivamente). La natura delle specie presenti nei catalizzatori verrà di seguito discussa sulla base dei risultati ottenuti con le Spettroscopie UV-vis in riflettanza diffusa e FTIR di molecole sonda (CO e NH₃) adsorbite.

Come ultima considerazione sulle curve di conversione, si noti come i campioni preparati con SSIE senza trattamento termico post-sintesi (SSIE1, SSIE3 e SSIE4) mostrino una lieve diminuzione di conversione passando da 200 a 250 °C. Tale comportamento è alquanto insolito ed è tentativamente attribuito ad una reattività del CuCl₂ e del CuCl (o del Cu(OH)₃Cl che ne deriva) occluso nei pori del supporto. Tale ipotesi sembra essere avvalorata in primo luogo dal diverso comportamento del campione SSIE2, in cui il trattamento termico post-sintesi ha definitivamente convertito il cloruro (o l'ossicloruro) residuo in ossido. In secondo luogo, tale ipotesi è supportata dalla diminuzione del contenuto di cloro misurata per il campione SSIE3 dopo il test catalitico. Le analisi EDX hanno infatti evidenziato per questo campione una diminuzione della % in peso di Cl da 0.8 wt% a 0.4 wt% ed un aumento del rapporto atomico Cu/Cl da 1.29 a 3.15.

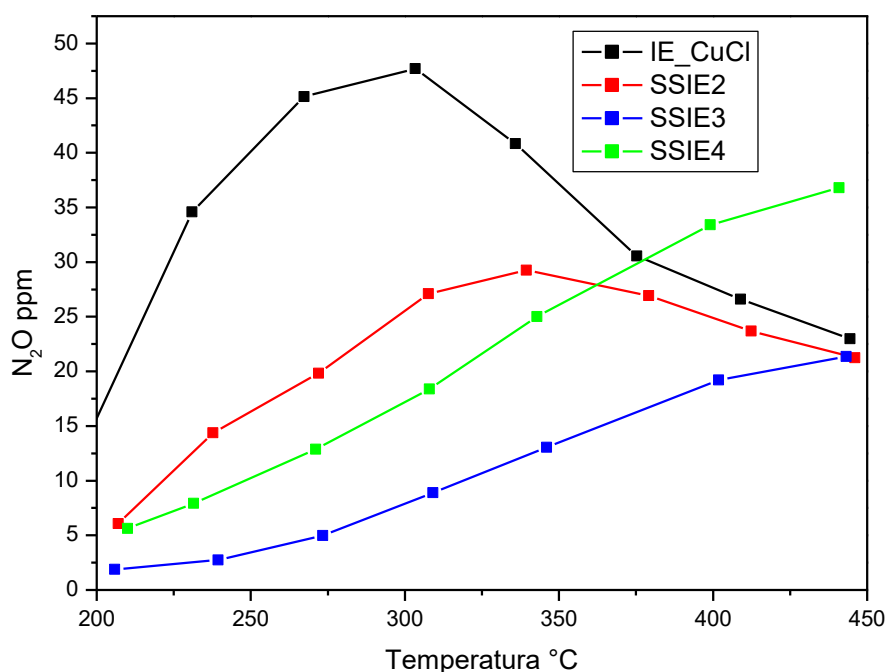


Figura 6.3: formazione di N₂O durante la reazione.

Per i campioni preparati nella seconda fase di lavoro è stata anche misurata la formazione di N₂O. I meccanismi e siti catalitici coinvolti nella formazione di N₂O nella reazione di

NH₃-SCR sono complessi e possono coinvolgere sia la riduzione non-selettiva di NO che l'ossidazione non-selettiva di NH₃. Quest'ultima reazione è particolarmente favorita ad alte su alcune zeoliti scambiate con Cu [44].

Il campione più attivo (SSIE3) è risultato anche il più selettivo, con una formazione di N₂O che aumenta con la T e raggiunge un massimo di ca. 20 ppm a 450°C. La lieve diminuzione di conversione osservata tra 400 e 450°C potrebbe quindi essere dovuta all'aumento di ossidazione non-selettiva di NH₃ a N₂O (che corrisponde ad una sottrazione di un reagente della reazione desiderata).

Al contrario, con il campione preparato per IE con CuCl (scarsamente attivo), la conversione di NO raggiunge il 30% a 300°C, ed in concomitanza si osserva un massimo nella formazione di N₂O (48 ppm); a T maggiori, sia la conversione di NO che la formazione di N₂O diminuiscono sensibilmente. Questo risultato sembra indicare che *i*) a basse T il catalizzatore riduca in modo non-selettivo NO, mentre *ii*) ad alte T il catalizzatore abbia un comportamento fortemente ossidativo, convertendo NH₃ in NO.

I campioni SSIE2 e SSIE4 mostrano simili curve di conversione a campana, con massimi di conversione intorno al 50%, a 350°C. Tuttavia, il campione SSIE4 (non trattato) mostra una curva di produzione di N₂O che aumenta con la T (con un andamento molto simile a quello osservato con SSIE3), raggiungendo un massimo di 37 ppm a 450° C. La diminuzione di conversione per T > 350 °C è dunque da attribuirsi all'ossidazione non-selettiva di NH₃ a N₂O. Diversamente, per il campione SSIE2 (trattato), la curva di formazione di N₂O assume un andamento a campana, con massimo a 350°C (29 ppm). Anche questo campione sembra avere dunque un comportamento fortemente ossidativo che porta alla formazione (anziché alla riduzione) di NO ad alte temperature, causando una sensibile diminuzione di conversione %. Tale comportamento ossidativo è probabilmente dovuto alla presenza di particelle di ossido intrappolate nei pori del supporto, non rilevate dalle analisi XRD ma evidenziate dalla spettroscopia UV-vis.

6.2 Spettroscopia UV-vis e FTIR

La natura delle specie presenti nei catalizzatori è stata investigata per mezzo delle Spettroscopie UV-vis in riflettanza diffusa e FTIR di molecole sonda (CO e NH₃) adsorbite.

La prima è particolarmente utile per caratterizzare le specie Cu²⁺, le cui transizioni *d-d* danno assorbimenti nella regione spettrale compresa tra 650 e 1000 nm, la cui lunghezza d'onda dipende sia dal tipo di coordinazione (ottaedrica, piramidale, tetraedrica) che dal tipo di legante [45].

Gli spettri dei campioni preparati per IE e IMP e testati nella reazione NH₃-SCR sono mostrati in figura 6.4. Lo spettro del campione IE_2h_01M mostra un massimo a ca. 780 nm che è assegnato a transizioni *d-d* di specie Cu²⁺ isolate con coordinazione ottaedrica. La banda a 250 nm e la spalla a 290 nm sono invece assegnate a transizioni "Legand to Metal Charge Transfer" (LMCT) Cu²⁺ ← O²⁻. Con il campione impregnato, la presenza di CuO (con struttura di tipo tenorite) evidenziata dall'analisi XRD genera un assorbimento in tutta la regione del visibile, e la transizione *d-d* risulta spostata a lunghezze d'onda minori (*i.e.* 690 nm). In CuO infatti lo ione Cu²⁺ ha una coordinazione di tipo "square planar" (planare quadrata). Infine, in accordo con i risultati XRD, lo spettro del campione IE_CuCl mostra anche un bordo di assorbimento limite (Absorption edge) a circa 600 nm, dovuto alla presenza di Cu₂O.

Gli spettri dei campioni preparati per SSIE sono mostrati in Figura 6.5. L'assorbimento nella regione delle transizioni d-d è molto simile per i campioni che non hanno subito trattamento termico post-sintesi (SSIE1, SSIE3, SSIE4), e mostra un massimo intorno ai 750 nm. Tale assorbimento può essere dovuto sia alla presenza di ioni Cu^{2+} in coordinazione ottaedrica Tali specie possono essere sia ioni isolati (scambiati su siti di Brønsted o debolmente legati alla superficie per mezzo di un controione) sia all'interno di particelle di $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (la cui formazione è stata discussa nel precedente capitolo). Quest'ultima sembra essere confermata dall'assorbimento a 300 – 500 nm [46] presente nello spettro del campione SSIE4, tipico proprio dell'idrossicloruro di Cu (II). D'altro canto, lo spettro del campione trattato termicamente (SSIE2) mostra una banda *d-d* sensibilmente diversa, con un massimo a 700 nm, ovvero ad una lunghezza d'onda simile a quella osservata per il campione preparato per impregnazione. La componente spettrale a più alte lunghezze d'onda (750 – 780 nm) è sensibilmente minore rispetto a quanto osservato per i campioni non trattati. Sembra dunque evidente che il trattamento termico post sintesi effettuato su SSIE2 abbia causato la diminuzione di specie Cu^{2+} ottaedriche e la formazione di specie a coordinazione planare quadrata analoghe a quelle presenti nella fase ossidica CuO. Tali specie sembrano essere responsabili del comportamento catalitico di questo campione precedentemente discusso.

La spettroscopia UV-vis è poco indicata a rilevare ioni Cu^+ isolati, che non danno transizioni *d-d* poiché tale ione ha gli orbitali *d* pieni (configurazione elettronica $3d^{10}$). Per questo motivo la presenza di Cu(I) è stata studiata per mezzo della spettroscopia FTIR di molecole sonda adsorbite sulla superficie dei catalizzatori. In particolare il CO è in grado di interagire a T ambiente solo con ioni Cu^+ e non con ioni Cu^{2+} . In Figura 6.6 sono mostrati gli spettri (in differenza) ottenuti dopo esposizione dei campioni SSIE (opportunamente pre-degassati in vuoto a 450°C) alla pressione di equilibrio di 1.0 mbar di CO a r.t.. In assenza di siti Cu^+ sufficientemente scoordinati il CO non si adsorbe a r.t. sulla superficie della MIC tal quale, e lo spettro IR mostra solo il profilo roto-vibrazionale dovuto al modo di stretching C-O del CO gassoso. Per tutti i campioni SSIE, l'adsorbimento di CO genera nello spettro una banda con massimo a 2144 cm^{-1} dovuta al modo di stretching C-O di molecole di CO interagenti con siti Cu^+ isolati. Tale assegnazione è basata sulla frequenza del massimo e sulla stabilità della specie a pompaggio sotto vuoto. Tale picco infatti è ancora presente (se pur con minor intensità) anche dopo desorbimento mediante evacuazione della cella sotto vuoto spinto. Tali specie sembrano essere più abbondanti nei campioni SSIE2 e SSIE4 che nel campione SSIE3, in accordo con i contenuti di rame misurati tramite EDX. Inoltre, la simile intensità osservata per i campioni SSIE2 (wt.% Cu = 3.4%) e SSIE4 (wt.% Cu = 3.9%) sembra indicare che la maggior quantità di Cu rilevata con l'EDX in SSIE4 sia in realtà dovuta ad una maggiore occlusione di CuCl (con successiva formazione di $\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$ dopo riesposizione all'aria) all'interno dei pori. La minor SSA ed il minore volume poroso di SSIE4 (rispetto a SSIE3), nonché i dati di spettroscopia UV-vis, sembrano confermare questa ipotesi.

Infine, per verificare l'effettiva locazione del rame in posizione di scambio, è stata utilizzata l'ammoniaca come molecola sonda. Questa molecola è in grado di interagire sia con siti acidi di Lewis (ove il doppietto elettronico dell'ammoniaca interagisce con la carica positiva di un catione metallico scoordinato: es. $\text{Al}^{3+}\cdots\text{NH}_3$), sia con siti acidi di Bronsted (su cui forma lo ione ammonio NH_4^+ strappando un protone ad un gruppo -OH con proprietà acide: $\text{MIC-OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MIC-O}^- \cdots \text{NH}_4^+$) presenti sulla superficie del catalizzatore. In Figura 6.6 sono riportati gli spettri in differenza ottenuti dopo aver esposto i campioni (opportunamente pre-trattati a 450°C in vuoto) a 50 mbar di NH_3 a r.t., e dopo aver rimosso (tramite pompaggio in vuoto) l'eccesso di ammoniaca debolmente legata (fisisorbita). Con

la MIC-mix tal quale, l'adsorbimento irreversibile di ammoniaca genera due bande a 1620 e 1450 cm^{-1} rispettivamente dovute all'interazione con siti di Lewis (in questo caso ioni Al^{3+} scoordinati) e con siti di Brønsted (-OH acidi della MIC). Con i campioni SSIE3 e SSIE4 si osserva un progressivo aumento di intensità della banda dovuta ai siti di Lewis, ed una diminuzione di intensità di quella dovuta ai siti di Brønsted. Il primo è dovuto alla presenza di nuovi siti di Lewis (in questo caso siti $\text{Cu}^{+/2+}$). La seconda è dovuta al fatto che ioni Cu^+ (o Cu^{2+}) hanno effettivamente scambiato alcuni protoni acidi della MIC, come anche evidenziato dalle differenze osservate nella banda negativa (ovvero dovuta al consumo di una specie in seguito ad adsorbimento di NH_3) presente nella regione spettrale (3900 -3300 cm^{-1}) dello stretching O-H.

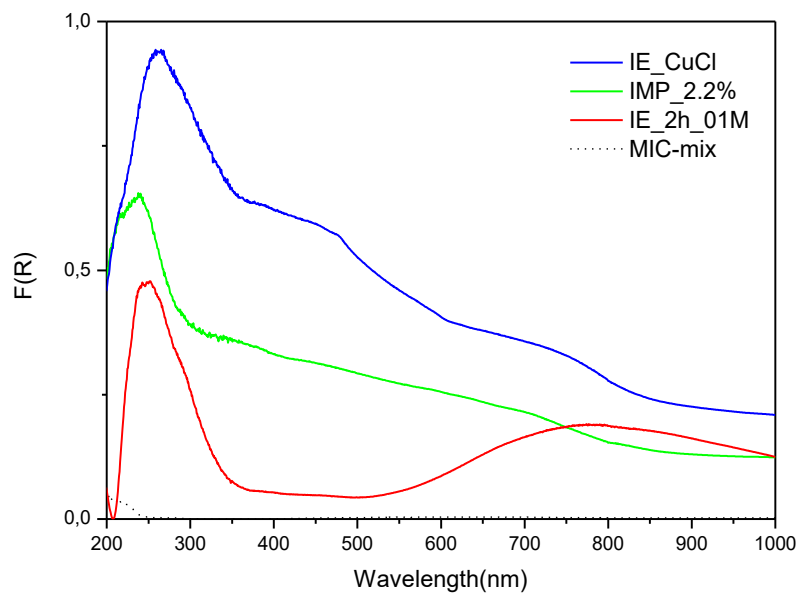


Figura 6.4: Spettri UV-vis in riflettanza diffusa dei campioni IE e IMP

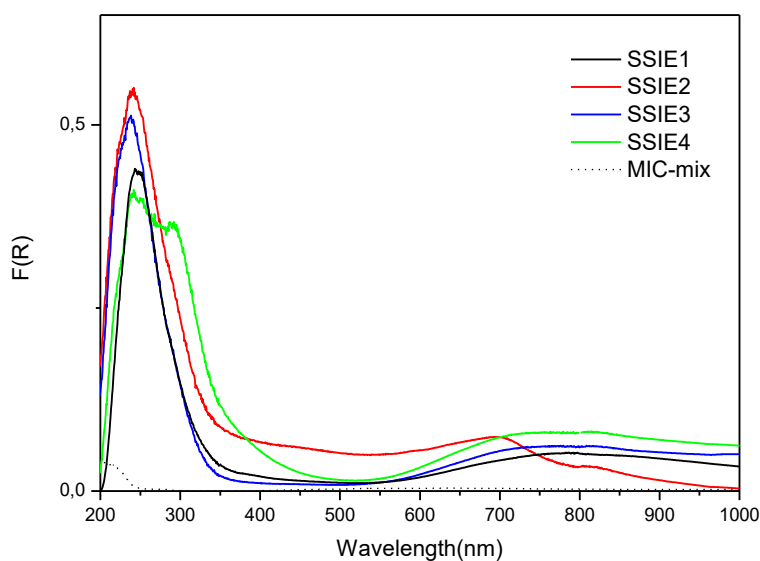


Figura 6.5 Spettri UV-vis in riflettanza diffusa dei campioni SSIE

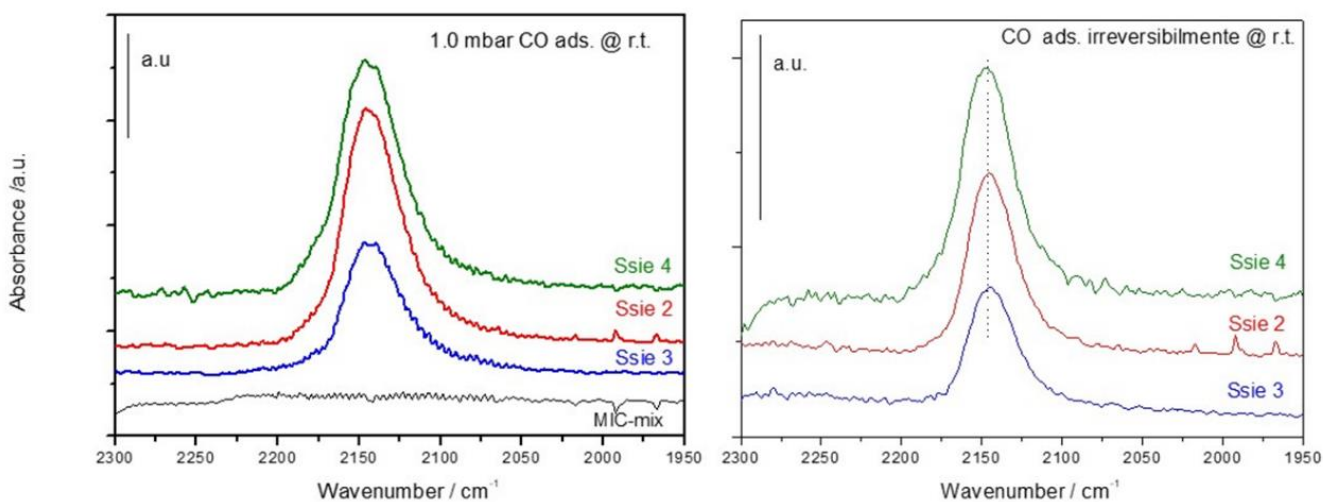


Figura 6.6 Spettri IR di CO adsorbito a r.t. sui campioni preparati per SSIE (seconda fase) degassati in vuoto a 450 °C: pressione di equilibrio di CO = 1.0 mbar (a sinistra); desorbimento di CO in vuoto a r.t. (a destra).

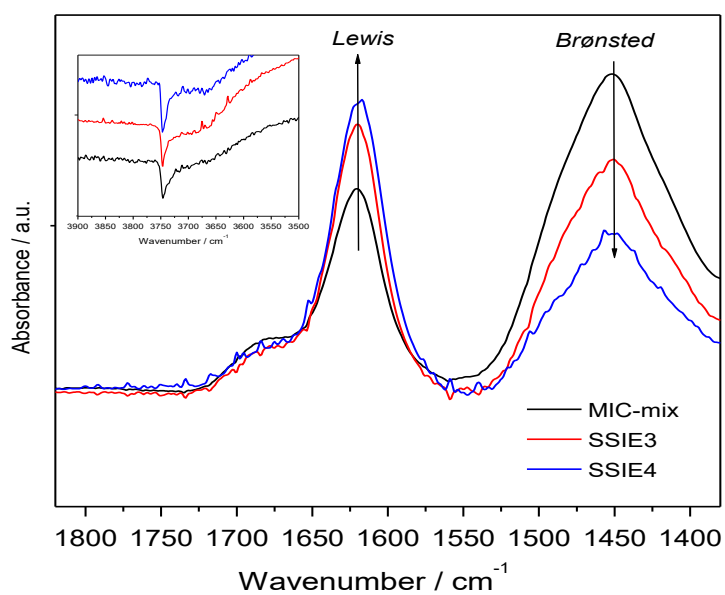


Figura 6.7: Spettri IR di NH_3 irreversibilmente (a r.t.) adsorbita MIC-mix, SSIE3 e SSIE4. Nell'inset è mostrata la corrispondente zona spettrale delle vibrazioni O-H.

7. Conclusioni

In questo lavoro di Tesi, è stata posta l'attenzione ad un materiale microporoso ottenuto per trattamento termico della metil-imogolite (MeIMO). La MeIMO è un alluminosilicato di formula $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiCH}_3$ (derivato dell'imogolite $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$) che si presenta in forma di nanotubi (NT) con un diametro interno di ca. 2 nm e lunghezza e di lunghezza variabile (fino a 100 μm), ed ha pertanto un'area superficiale specifica (SSA) elevata (ca. 500 m^2/g). La superficie esterna dei NT è idrofila essendo costituita da uno strato ricurvo simile alla Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), mentre la superficie interna è idrofoba essendo rivestita di gruppi Si-CH_3 . Il trattamento termico (in flusso d'aria a 500°C) provoca un parziale collasso della struttura tubolare e rimuove i gruppi metili. La MeIMO collassata (MIC) presenta una superficie anfotera. Particolare interesse è stato posto sulle proprietà acide della MIC, che presenta sia siti acidi di Lewis (cationi Al^{3+} scoordinati) che di Brønsted (gruppi Si-OH-Al simili a quelli presenti nelle zeoliti). Questi ultimi risultano più acidi rispetto a quelli della MeIMO, ed il protone acido può essere scambiato con un catione metallico. Inoltre la MIC presenta una struttura microporosa con un'elevata SSA, di poco inferiore a quella della MeIMO, e una stabilità termica migliore di quella della MeIMO (almeno fino a 500°C). Tutto ciò rende la MIC un materiale potenzialmente utilizzabile come supporto di specie cataliticamente attive quali cationi metallici M^{n+} o particelle di ossidi metallici M_xO .

In questo lavoro di tesi, dopo aver preparato diversi campioni di Me-IMO ed averli trattati termicamente per ottenere per ottenere della MIC, sono state adottate diverse procedure di sintesi per introdurre specie a base Cu. I materiali preparati sono testati come catalizzatori per una reazione "modello" di elevato interesse ambientale, ovvero la riduzione catalitica selettiva di NO con NH_3 ($\text{NH}_3\text{-SCR}$). I materiali sintetizzati sono stati caratterizzati con tecniche standard quali *i*) la diffrazione dei raggi X (XRD) per valutare la presenza di strutture ordinate (e.g. nanotubi impaccati in modo regolare) e di fasi cristalline (e.g. CuO e Cu_2O); *ii*) l'adsorbimento/desorbimento di N_2 a 77 K, per valutare la SSA, il volume totale dei pori e il volume microporoso; *iii*) l'analisi elementare tramite EDX (Energy Dispersive X-ray). Per alcuni campioni selezionati sono state altresì utilizzate tecniche di caratterizzazione avanzata (quali la spettroscopia IR di molecole sonda adsorbite (CO e NH_3) e la spettroscopia UV-vis in Riflettanza Diffusa) per studiare la natura delle specie Cu presenti nei catalizzatori.

La MeIMO di partenza è stata sintetizzata con un metodo sol-gel, effettuando la rimozione finale del solvente in due modi: *i*) filtrazione e essiccazione in stufa; *ii*) freeze-drying (FD, vantaggioso in termini di durata della sintesi). Le due procedure non influenzano sensibilmente le proprietà della MeIMO, ma hanno un effetto non trascurabile sulla MIC che ne deriva. Il collasso della MeIMO-FD infatti porta ad una MIC con SSA decisamente inferiore.

Successivamente sono state adottate diverse tecniche per introdurre il rame nella MIC: *i*) l'impregnazione (IMP) con Acetato Rameico (CuAc_2); *ii*) lo scambio ionico in soluzione acquosa (IE), utilizzando diversi precursori (*i.e.* CuAc_2 e CuCl) e diversi tempi di scambio (2h o 6h); *iii*) lo scambio ionico a stato solido (SSIE) con CuCl o CuCl_2 , investigando anche l'effetto di un trattamento termico post-sintesi.

Indipendentemente dai parametri di sintesi utilizzati (concentrazione e tipo del precursore, durata dello scambio), le tecniche IE e IMP non si sono dimostrate efficaci nella preparazione di campioni di Cu-MIC attivi nella reazione di $\text{NH}_3\text{-SCR}$, principalmente a causa *i*) di un crollo della SSA e del volume microporoso, e *ii*) della formazione di fasi ossidiche (CuO e/o Cu_2O) che conferiscono al catalizzatore un comportamento fortemente ossidativo (*i.e.* ossidazione di NH_3 a NO). Al contrario, attraverso il metodo SSIE sono stati preparati dei campioni di Cu-MIC con una buona SSA (fino a 240 m^2/g), che mantengono una struttura microporosa, e che contengono prevalentemente specie ioniche isolate Cu^+ e Cu^{2+} in posizione di scambio (ovvero

su siti di Brønsted). Il campione più attivo (68% di conversione di NO a 400°C) è stato preparato utilizzando CuCl₂ come precursore (anche se nelle condizioni utilizzate esso decompone parzialmente a CuCl + Cl₂) e, tra tutti, è quello a minor contenuto di rame (1,8 wt.%). Da questo lavoro è inoltre emerso come, a parità di contenuto di rame e SSA, le specie ioniche isolate (ad es. quelle scambiate su siti di Brønsted) conferiscano al catalizzatore una performance migliore rispetto alle fasi ossidiche. Sebbene le conversioni % di NO misurate siano ancora basse rispetto allo stato dell'arte, occorre evidenziare che questo lavoro esplorativo è il primo in cui si cerca di utilizzare la MIC come supporto catalitico, e vi è pertanto ampio margine di miglioramento ottimizzando le condizioni di sintesi. In particolare questo lavoro ha evidenziato come principale criticità del metodo SSIE il possibile intrappolamento di precursore (*i.e* clusters di CuCl o CuCl₂) all'interno dei pori della MIC. Un trattamento termico post-sintesi non si è dimostrato efficace nel rimuovere l'eccesso di precursore, mentre un allungamento dei tempi di evacuazione in temperatura (o un aumento della Temperatura stessa) durante lo scambio SSIE sembra essere più promettente a tal fine.

In prospettiva, al fine di sfruttare le proprietà della MIC come supporto catalitico, si potranno *i)* ottimizzare i contenuti di rame della Cu-MIC; *ii)* testare catalizzatori analoghi preparati per SSIE in altri tipi di reazione (es. ossidazione dei VOC).

Riferimenti

- [1] L. Guimarães, A. N. Enyashin, J. Frenzel, T. Heine, H. A. Duarte e G. Seifert, «Imogolite Nanotubes: Stability, Electronic, and Mechanical Properties,» *ACS Nano*, vol. 1, n. 4, pp. 362-368, 2007.
- [2] S. Iijima, «Helical microtubes of graphitic carbon,» *Nature*, n. 354, pp. 56-58, 1991.
- [3] V. N. Popov, «Carbon nanotube: properties and application,» vol. 61, n. 102, 2004.
- [4] M. Remskar, «Inorganic Nanotubes,» vol. 16, n. 17, 2004.
- [5] B. Ni, H. Liu, P.-p. Wang, J. He e X. Wang, «General synthesis of inorganic single-walled nanotubes,» *Nature Communications*, vol. 6, 2015.
- [6] N. Yoshinaga e S. Aomine, «Imogolite in some ando soils,» *Soil Science and Plant Nutrition*, vol. 8, n. 2, pp. 22-29, 1962.
- [7] I. Bottero, B. Bonelli, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, W. Zhou, M. Tagliabue e M. a. G. E. Armandi, «Synthesis and characterization of hybrid organic/inorganic nanotubes of the imogolite type and their behaviour toward methane adsorption,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010.
- [8] B. Bonelli, C. Zanzottera, M. Armandi, S. Esposito e E. Garrone, «IR spectroscopic study of the acidic properties of alumino-silicate single-walled nanotubes of the imogolite type,» *Catalyst Today*, pp. 3-9, 2013.
- [9] E. Paineau, «Imogolite Nanotubes: A Flexible Nanoplatfrom with Multipurpose Applications,» Applied Sciences, France, 2018.
- [10] D.-Y. Kang, . N. A. Brunelli, . G. I. Yucelen, A. Venkatasubramanian, . J. Zang, J. Leisen, C. W. Jones e P. J. Hesketh, «Direct synthesis of single-walled aminoaluminosilicate nanotubes with enhanced molecular adsorption selectivity,» *Nature Communications*, vol. 5, n. 3342, 2013.
- [11] S. M. a. S. N. Suchitra Konduri, «Controlling Nanotube Dimensions: Correlation between Composition, Diameter, and Internal Energy of Single Walled Mixed Oxide Nanotubes,» vol. 1, n. 5, 2007.
- [12] K. Yamamoto, H. Otsuka, A. Takahara e S.-I. Wada, «Preparation of a novel (polymer/inorganic nanofiber) composite through surface modification of natural aluminosilicate nanofibe,» vol. 78, n. 7, 2002.
- [13] C. Zanzottera, A. Vicente, M. Armandi, C. Fernandez, E. Garrone e B. Bonelli, «Thermal Collapse of Single-Walled Alumino-Silicate Nanotubes: Transformation Mechanisms and

- Morphology of the Resulting Lamellar Phases,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. C, n. 116, pp. 23577-23584, 2012.
- [14] B. Bonelli, M. Armandi e E. Garrone, «Surface properties of alumino-silicate single-walled nanotubes of the imogolite type,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 1381-13390, 2013.
- [15] M. Naderi, «Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET),» in *Progress in Filtration and Separation*, London, UK, Elsevier, 2015.
- [16] M. S. R. Sobuj, «Textile Study Center,» 21 Gennaio 2017. [Online]. Available: <https://textilestudycenter.com/x-ray-diffraction-method/>. [Consultato il giorno 10 Marzo 2020].
- [17] B. Warren, «X-Ray Diffraction Methods,» *Journal of Applied Physics*, vol. 12, pp. 375-383, 2004.
- [18] Progetto Federica, Università degli Studi di Napoli Federico II, «Federica Web Learning,» [Online]. Available: <http://www.federica.unina.it/medicina-veterinaria/valutazione-nutrizionale-degli-alimenti-e-dei-sottoprodotti/tecniche-analisi-strumentale/>. [Consultato il giorno 1 marzo 2020].
- [19] F. Astone, «materiali la rivoluzione del sol gel,» 10 Maggio 2016. [Online]. Available: www.industriaitaliana.it/materiali-la-rivoluzione-del-sol-gel/. [Consultato il giorno 29 Febbraio 2020].
- [20] J.D.Mellor e G.A.Bell, «FREEZE-DRYING | The Basic Process,» in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Australia, Elsevier, 2003, pp. 2697-2701.
- [21] I. Bottero, *Synthesis and Characterisation of Imogolite Nanotube*, Torino, 2008.
- [22] J. Wisniak, «The History of Catalysis.,» *Education Quimica*, vol. 1, n. 21, pp. 60-69, 2010.
- [23] G. Natta, I. Pasquon e P. Centola, *Principi della chimica industriale*, Milano: Clup, 1978.
- [24] W. d. Gruyter, *Ion exchangers*, new york: Konrad Dorfner, 1991.
- [25] N. M. Deraz, «The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I.,» *journal industrial environmental chemistry*, vol. 2, n. 1, pp. 19-21, 2018.
- [26] M. Baerns, *Basic Principles in Applied Catalysis*, germany: springer, 2004.
- [27] V. Janssens, P. Vennestrøm, L. Lundegaard, C. Tyrsted, D. Bokarev, A. Mytareva, G. Baeva e A. Stakheev, «The Role of Protons and Formation Cu(NH₃)₂⁺ During Ammonia-Assisted Solid-State Ion Exchange of Copper(I) Oxide into Zeolites,» *Topics in Catalysis*, vol. 62, pp. 1-4, 2018.

- [28] Y. Zhang, I. J. Drake e A. T. Bell, «Characterization of Cu-ZSM-5 Prepared by Solid-State Ion Exchange of H-ZSM-5 with CuCl₂,» *Chemistry of Materials*, n. 18, pp. 2347-2356, 2006.
- [29] G. Morettia, C. Dossib, A. Fusib, S. Recchiab e R. Psaro, «A comparison between Cu-ZSM-5, Cu±S-1 and Cu±mesoporoussilica±alumina as catalysts for NO decomposition,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 20, n. 1, pp. 67-73, 1998.
- [30] G.-S. He, L.-B. Sun, X.-L. Song, X.-Q. Liu, Y. Yin e Y.-C. Wang, «Adjusting Host Properties to Promote Cuprous Chloride Dispersion,» *Energy Fuels*, n. 25, p. 3506–3513, 2011.
- [31] Y. Zhang, I. J. Drake e A. T. Bell, «Characterization of Cu-ZSM-5 Prepared by Solid-State Ion,» *Chem. Mater.*, n. 18, pp. 2347-2356, 2006.
- [32] Y. Shang, D. Zhang e L. Guo, «CuCl₂-intermediated construction of short-range-ordered Cu₂O mesoporous Spheres with excellent adsorption performance,» *Journal of Materials Chemistry*, n. 22, pp. 856-861, 2012.
- [33] O. Garcia-Martinez, P. Millàn e R. Rojas, « γ -Cu₂(OH)₃Cl as precursor in the preparation of copper (I) and (II) oxides and copper powder,» *Journal of Materials Science*, n. 21, pp. 4411-4418, 1986.
- [34] L. Zhong, W. Ruiyu, Z. Huayan e X. Kechang, «Preparation of CuI Y catalyst using CuCl₂ as precursor for vapor phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate,» *Fuel*, n. 89, pp. 1339-1343, 2010.
- [35] G. Leofanti, M. Padovan, M. Garilli, D. Carmello, A. Zecchina, G. Spoto e S. Bordiga, «Alumina-Supported Copper Chloride,» *Journal of Catalysis*, n. 189, pp. 91-104, 2000.
- [36] I. J. Drake, Y. Zhang, M. K. Gilles, C. N. T. Liu e P. Nachimuthu, «An In Situ Al K-Edge XAS Investigation of the Local Environment of H⁺ and,» *Journal Physical Chemistry*, n. 110, pp. 11665-11676, 2006.
- [37] H. G. Karge, B. Wichterlovà e B. Hermann, «High-temperature Interaction of Solid Cu Chlorides and Cu Oxides in Mixtures with H-forms of ZSM-5 and Y Zeolites,» *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 9, n. 88, pp. 1345-1351, 1992.
- [38] J. Z. D. J. J. R. M. W. M. Brandhorsta, «M. Brandhorsta, J. Zajaca*, D.J. Jonesa, J. Rozie`rea, M. Womesa,,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 55, pp. 267-276, 2005.
- [39] M. Wallin, C.-J. Karlsson, M. Skoglundh e A. Palmqvist, «Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over zeolite H-ZSM-5: influence of transient ammonia supply,» *Journal of Catalysis*, vol. 218, n. 2, pp. 354-364, 2003.
- [40] E. T. I. Nova, «Urea-SCR Technology for deNO_x After Treatment,» *JOHNSON MATTHEY*, vol. 3, n. 59, pp. 221-232, 2015.

- [41] F. Gao, E. D. Walter, C. H. Peden, N. Washton e J. Szanyi, «Synthesis and evaluation of Cu/SAPO-34 catalysts for NH₃-SCR 2:Solid-state ion exchange and one-pot synthesis,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 1, n. 162, p. 501–514, 2015.
- [42] H. T. Chi-Cheng Liu, «Cu/MCM-41 for selective catalytic NO reduction with NH₃—comparison,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 58, pp. 69-77, 2005.
- [43] E. D. W. N. M. W. J. S. C. H. P. Feng Gao*, «Synthesis and evaluation of Cu/SAPO-34 catalysts for NH₃-SCR 2:Solid-state ion exchange and one-pot synthesis,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 162, p. 501–514, 2015.
- [44] D. Zhang e R. T. Yang, «N₂O Formation Pathways over Zeolite-Supported Cu and Fe Catalysts in NH₃-SCR,» *Energy e fuels*, n. 32, pp. 2170-2182, 2018.
- [45] H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar e M. Primet, «Surface and bulk properties of Cu±ZSM-5 and Cu/Al₂O₃ solids during redox treatments. Correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons,» *Applied Catalysis B: Environmental*, n. 16, pp. 359-374, 1998.
- [46] X. Liu, L. Xu, Y. Huang, H. Cheng e H. J. Seo, «Paratacamite phase stability and improved optical properties of Cu₂(OH)₃Cl crystal via Ni-doping,» *Materials and Design*, vol. 121, pp. 194-201, 2017.
- [47] E. umbri, «Elettronica Open Source,» 20 maggio 2005. [Online]. Available: <https://it.emcelettronica.com/i-nanotubi-di-carbonio-applicazioni-e-sviluppi-futuri>. [Consultato il giorno 20 gennaio 2020].
- [48] G. M. Ciani. [Online]. Available: <http://www.chimdocet.it/inorganica/file32.htm>. [Consultato il giorno 20 gennaio 2020].
- [49] H. Teng e C.-C. Liu, «Cu/MCM-41 for selective catalytic NO reduction with NH₃—comparison,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 58, pp. 69-77, 2005.
- [50] M. Brandhorsta, J. Zajaca, .: J. R. D.J. Jonesa, M. Womesa, A. Jimenez-Lo´pezb e Rodr´ıguez-Castello, «Cobalt-, copper- and iron-containing monolithicaluminosilicate-supported preparations for selectivecatalytic reduction of NO with NH₃at low temperatures,» *Applied Catalysis B: Environmental*, n. 55, pp. 267-276, 2005.

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il Prof. Marco Armandi per la sua disponibilità durante tutto il percorso di Tesi, per essermi stato da esempio a livello professionale, avermi incoraggiato e soprattutto lo vorrei ringraziare per la persona che è.

Vorrei ringraziare i miei genitori per avermi dato la possibilità di intraprendere questo percorso a 1000 km di distanza dandomi piena fiducia, per avermi sempre sostenuto e aver sempre creduto in me nonostante le difficoltà riscontrate.

Un ringraziamento va anche a mia sorella che nonostante fosse più piccola mi ha incoraggiato prima di ogni esame. Spero di essere stata un buon esempio da seguire, e le auguro di raggiungere i suoi obiettivi con costanza e determinazione.

Ringrazio mio fratello e mia cognata per avermi sempre sostenuto e un grazie speciale lo devo al mio piccolo nipotino, che attraverso un suo video o una sua foto è riuscito a rallegrare le mie giornate.

Ringrazio mia nonna per le sue chiamate settimanali, e un ringraziamento speciale va a mio nonno che so che mi guarda da lassù e che sarebbe stato davvero orgoglioso di me oggi.

Ringrazio Angelo per aver reso questo percorso più leggero, per essermi stato sempre accanto nei momenti di sclero e di ansia, e aver gioito con me dopo ogni esame andato bene. Senza di lui questo percorso non sarebbe stato lo stesso e a Torino non mi sarei mai sentita a casa.

Vorrei ringraziare tutti i miei amici di giù che nonostante la distanza ci sono sempre stati, e Ilaria e Chiara che sono le amiche di giù che per mia fortuna mi ritrovo a Torino.

Ringrazio i miei zii in particolare mia zia Rosara e mia zia Rosalia per gli in bocca a lupo, i messaggi e le chiamate, e ovviamente tutti i miei piccoli cuginetti.

Ringrazio le persone che ho incontrato in questo percorso, in particolare Olimpia e Nicola per aver condiviso le pause pranzo e le chiacchierate in ufficio, e i miei colleghi in particolare Claudia per essere stata più di una semplice collega.

Ringrazio le mie ex coinquiline Chiara, Marta e Clara per aver condiviso con me un anno in via Barge, tra carbonare, dolci e caffè.