

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali  
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali  
A.a. 2023/2024

## **Strategie di sintesi per la preparazione di catalizzatori a base di rame supportato su ossido di cerio per l'idrogenazione della CO<sub>2</sub>**



**Politecnico  
di Torino**

**Relatore**

Prof. Serena Esposito  
Dr. Olimpia Tammaro

**Candidato**

Andrea Muscatello

Anno accademico 2023-2024





# INDICE

Introduzione .....	8
1 Cattura e stoccaggio del Carbonio (CCS) .....	11
1.1 Problemi chiave per la diffusione delle tecnologie CCS.....	11
1.2 Cattura, utilizzo e Stoccaggio del Carbonio (CCUS).....	12
2 Trasformazioni dell'anidride carbonica .....	14
3 Da CO <sub>2</sub> a Metanolo per via termocatalitica .....	20
3.1 Metanolo per idrogenazione catalitica della CO <sub>2</sub> .....	22
3.2 Meccanismo di sintesi del metanolo sul catalizzatore a base di Cu.....	24
4 Catalizzatori commerciali .....	26
4.1 Catalizzatori non Cu-based .....	26
4.2 Catalizzatori Cu-based .....	28
5 Procedura sperimentale .....	30
5.1 Protocollo sintesi in micelle inverse.....	30
5.2 Protocollo di sintesi per precipitazione in ambiente acquoso .....	35
6 Tecniche di caratterizzazione.....	36
6.1 Analisi XRD.....	36
6.1.1 Fondamenti teorici della diffrazione.....	36
6.1.2 Il diffrattometro .....	38
6.1.3 Equazione di Scherrer per il calcolo della dimensione media dei cristalliti.....	39
6.1.4 Strumentazione per analisi XRD .....	40
6.2 Analisi mediante l'adsorbimento/desorbimento di azoto (N <sub>2</sub> ) .....	40
6.2.1 Analisi BET (Modello di Brunauer–Emmett–Teller).....	40
6.2.1 Adsorbimento su di una superficie piana.....	41
6.2.3 Isotherme di adsorbimento .....	42
6.2.4 Adsorbimento su di una superficie piana.....	44
6.2.5 Porosimetria.....	46
6.2.6 Misure di adsorbimento di azoto .....	46
6.3 Spettroscopia ultravioletta (UV-Vis).....	47
6.3.1 Misure di spettroscopia UV-Vis .....	47
6.4 Spettroscopia XRF (X-Ray Fluorescence) XRF .....	48
7 Discussione dei risultati .....	49
7.1 Analisi XRF.....	50
7.2 Analisi XRD.....	52

<b>7.3</b> Analisi di adsorbimento/desorbimento di N <sub>2</sub> .....	54
<b>7.4</b> Spettroscopia UV-Vis.....	56
<b>7.5</b> Test catalitici .....	57
<b>8</b> Conclusione.....	60
<b>9</b> Prospettive.....	61



# Introduzione

Il riscaldamento globale (RG) è una delle sfide più urgenti del nostro tempo. Negli ultimi decenni, la temperatura media globale della superficie terrestre è aumentata di circa 1,5°C rispetto ai livelli preindustriali. Questo fenomeno è principalmente causato dalle emissioni di gas serra, in particolare di anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), derivanti da varie attività umane. Le attività industriali, come la produzione di ferro, acciaio, cemento e prodotti chimici, sono tra le più impattanti. Questo ha un effetto devastante sugli ecosistemi globali. In Figura 1 vengono riportate le emissioni annue di CO<sub>2</sub> dal 1940 al 2023 [2].

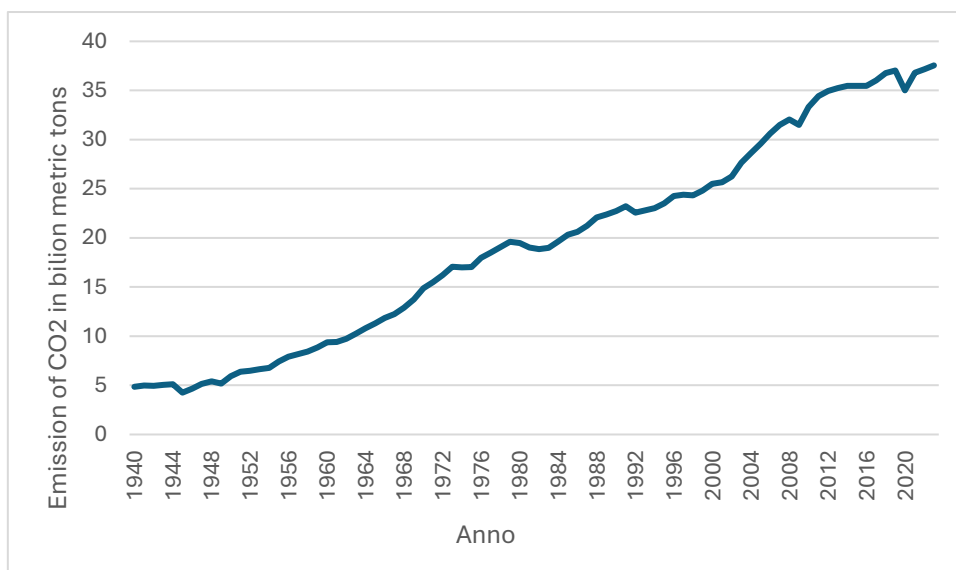


Figura 1. Emissione annue mondiali (1940-2023) [1]

Gli impatti del riscaldamento globale si manifestano in vari settori della vita umana e dell'ambiente:

- **Salute Umana:** Vi è una continua diminuzione delle risorse di acqua dolce. Si hanno delle modifiche nella frequenza di precipitazioni ed eventi meteorologici estremi. Le ondate di calore più frequenti e intense possono causare stress da calore, e nei casi estremi la morte. Inoltre, l'aumento delle temperature e le alterazioni nei modelli di precipitazione possono causare inondazioni e contribuiscono a eventi di inquinamento atmosferico più frequenti e gravi, aumentando il rischio di malattie respiratorie e cardiovascolari [2][3].
- **Oceani:** è ravvisabile un innalzamento dei livelli del mare, lo scioglimento dei ghiacciai, gli oceani hanno visto un aumento della loro acidità a causa della quantità sempre più alta di anidride carbonica presente in atmosfera. Ciò, unitamente all'aumento della temperatura media della terra, sta avendo un effetto negativo sugli organismi marini [4].

I gas serra sono diversi ma quelli che presentano il più elevato potenziale di riscaldamento globale sono il protossido di azoto e il metano che sono rispettivamente 298 e 25 volte più alti di quella della CO<sub>2</sub> [5]. ma come riportato in Figura 1 le quantità di CO<sub>2</sub> sono così alte che la rendono il gas serra che maggiormente influenza il riscaldamento globale, di seguito, in Figura 2 vengono riportati i principali gas serra.

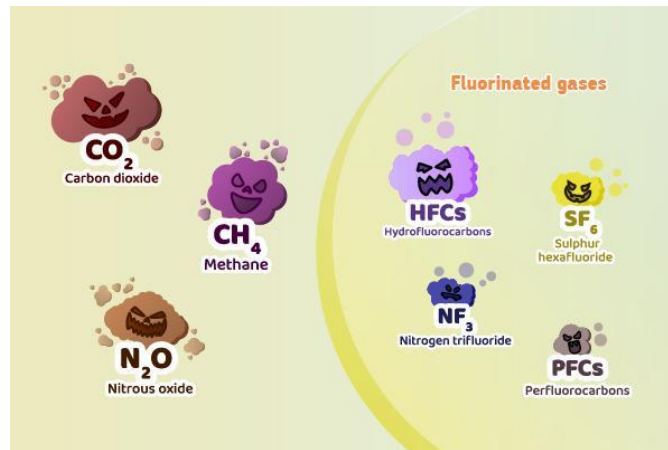


Figura 2. principali gas serra [6]

Per questo motivo Il Panel Intergovernativo sui Cambiamenti Climatici (IPCC) ha fissato un obiettivo ambizioso per raggiungere zero emissioni nette a livello globale entro il 2050, con l'obiettivo di limitare l'impatto negativo sul clima. Sono state proposte diverse soluzioni che possono essere classificate in misure di mitigazione e adattamento.

Le misure di adattamento servono principalmente a ridurre il più possibile gli effetti negativi del RG. Ad esempio, lo sviluppo di varietà di colture più resistenti ai cambiamenti climatici, pratiche agricole che aumentano la “RESILIENZA” dei sistemi agricoli, ma anche nuove politiche e regolamentazioni che incentivano l'uso di fonti di energie rinnovabili. Ulteriori misure di adattamento includono l'istituzione di limiti legali per le emissioni di gas serra e la promozione di pratiche industriali sostenibili.

Invece, le **Misure di Mitigazione** agiscono direttamente sulla diminuzione dei livelli di gas serra, e in special modo della CO<sub>2</sub> nell'atmosfera. Fra queste rientrano:

**1. Riduzione delle Emissioni dai Combustibili Fossili:**

- Uso di energie rinnovabili come l'energia solare, eolica, idroelettrica e biomassa.
- Implementazione di tecnologie e pratiche che migliorano l'efficienza energetica negli edifici, nei trasporti e nell'industria.

**2. Gestione delle Foreste:**

- Piantare nuovi alberi e ripristinare le foreste degradate.
- Migliorare la gestione delle foreste esistenti per evitare la deforestazione e la degradazione forestale.

**3. Agricoltura Sostenibile:**

- Utilizzare tecniche agricole che riducono le emissioni di gas serra, come la gestione migliorata del suolo e l'uso di fertilizzanti a basso impatto.
- Integrare alberi e arbusti nelle pratiche agricole per migliorare il sequestro del carbonio e la biodiversità.

**4. Tecnologie di Cattura e Stoccaggio del Carbonio (CCS):**



- Implementare tecnologie in grado di catturare il carbonio emesso dalle centrali elettriche e dagli impianti industriali.
- Stoccare il carbonio catturato in formazioni geologiche sotterranee sicure.[2]

# Cattura e stoccaggio del Carbonio (CCS)

Tra le misure di mitigazione citate in precedenza una delle più promettenti è la cattura e stoccaggio/utilizzo della CO<sub>2</sub>, che consiste nel sequestro della CO<sub>2</sub> e nel successivo stoccaggio. Si può far risalire la nascita della CCS agli anni 30 del XX secolo, in quel periodo l'industria del gas naturale applicava la depurazione con ammine per separare il diossido di carbonio dal gas naturale e dall'idrogeno per ottenere un prodotto pronto al commercio [7]. Nel 1972 Chevron, fu la prima azienda ad implementare su larga scala un impianto di recupero avanzato del petrolio (CO<sub>2</sub>-EOR o CO<sub>2</sub>-enhanced oil recovery) utilizzando CO<sub>2</sub> [8]. Tuttavia, è solo nel 1977 che il fisico Cesare Marchetti propose la tecnologia CCS come metodo per ridurre la concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera [9]. Il primo impianto su larga scala fu avviato nel 1996 a seguito del progetto Sleipner in Norvegia che in 20 anni ha stoccato più di 20 milioni di tonnellate [10]. Oggi giorno la cattura di carbonio ha subito enormi sviluppi portando ad avere una vasta varietà di metodologie divisibili in due grandi famiglie: naturale/semi-naturale e Industriale. Le prime catturano CO<sub>2</sub> direttamente dall'atmosfera, le altre invece servono ad abbattere l'emissione di CO<sub>2</sub> da parte di differenti processi industriali. In Figura 3 vengono elencate le diverse tecnologie.

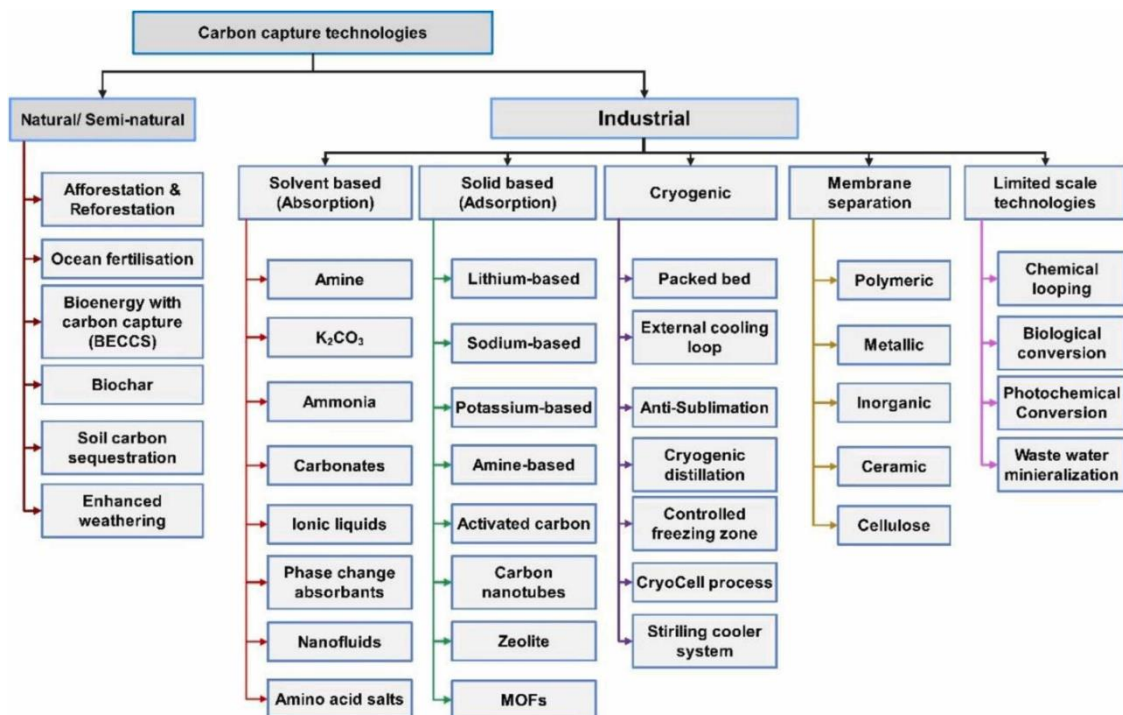


Figura 3. Classificazione delle tecniche di cattura della CO<sub>2</sub> [2]

## Problemi chiave per la diffusione delle tecnologie CCS

Nel 2019 il MIT Technology Review ha indicato lo stoccaggio come la prima delle dieci principali sfide tecniche da superare al mondo. Gli impianti di vasta portata presentano però dei problemi da risolvere per favorire una DISTRIBUZIONE capillare a livello mondiale:

- I gas provenienti da diversi processi avranno una composizione che varia in funzione del processo stesso, quindi, occorre progettare un impianto ad hoc per la gestione del flusso gassoso generato (ad es. produzione di ferro, acciaio, carbone, cemento ecc...).

- Per rispettare gli obiettivi prefissati dall'IPPC è essenziale costruire impianti su larga scala che spesso devono operare in condizioni di basse concentrazioni di CO<sub>2</sub>, il che ha dei risvolti negativi sul costo dell'investimento iniziale.
- Lo spazio necessario a installare un impianto del genere sovente non risulta compatibile con lo spazio a disposizione delle aziende rendendo difficile l'implementazione in impianti preesistenti.
- Bisogna sviluppare una serie di metodi tecnici per monitorare, misurare e verificare l'effettivo stoccaggio geologico, occorre essere sicuri che non vi siano perdite attraverso le faglie o che l'immissione di CO<sub>2</sub> nel sottosuolo non causi terremoti o dissesti idrogeologici.

## Cattura, utilizzo e Stoccaggio del Carbonio (CCUS)

Nonostante tutte le difficoltà da affrontare, la tecnologia di cattura del carbonio rimane indispensabile per riuscire ad arrivare al traguardo di zero emissioni entro il 2050. Inoltre, la ricerca su tale argomento negli ultimi anni sta crescendo portando innovazione in tale settore, di seguito in Figura 4 vengono riportati gli impianti in costruzione e quelli pianificati dando delle stime delle capacità di cattura della CO<sub>2</sub> nelle diverse regioni. Si può notare come il Nord America ha una stima di circa

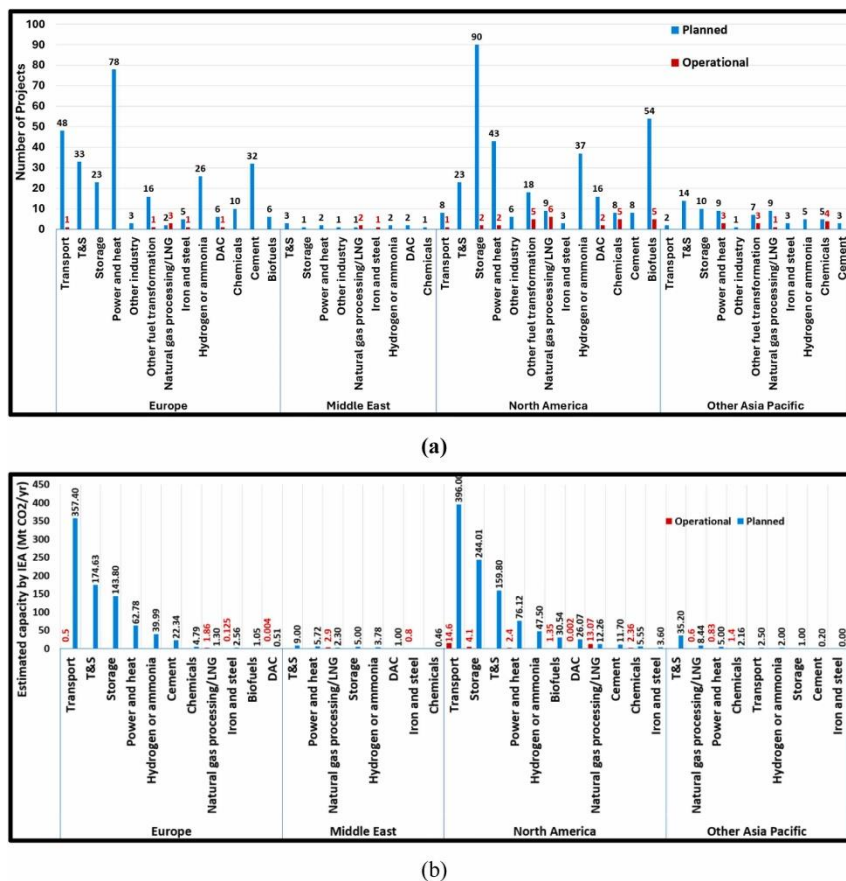


Figura 4. Stato dello sviluppo globale dei sistemi CCUS diviso per regioni (a); Capacità stimata per regione in MtCO<sub>2</sub>/anno (b) [2]

1051 MtCO<sub>2</sub>/y e l'Europa 814 MtCO<sub>2</sub>/y; invece, le altre regioni faticano ad implementare tale soluzione. Come già evidenziato, le CCS sono tra le tecnologie attualmente presenti sul mercato più promettenti ma presentano delle criticità. Negli ultimi anni sono stati sviluppati dei sistemi di cattura del carbonio che sono in grado, attraverso reazioni chimiche, di ottenere materie prime utilizzabili in diversi settori industriali e quindi di apportare una riduzione dei costi relativi all'impianto, questi nuovi sistemi

prendono il nome di Carbon Capture Storage and Utilization (CCUS). Sebbene siano diverse le strutture operative che utilizzano tecnologie di tipo CCUS in modo efficiente in tutto il mondo, queste non sono sufficienti a soddisfare l'obiettivo climatico globale dell'IPCC. Basandosi sugli attuali progressi nello sviluppo di tali sistemi, questi vengono facilitati attraverso una serie di passaggi di scale-up, dalla scala di laboratorio fino a quella commerciale. Gli avanzamenti e i miglioramenti negli impianti di cattura del carbonio possono essere misurati attraverso i Livelli di Prontezza Tecnologica (TRL), un metodo per comprendere la maturità tecnica di una tecnologia durante la sua fase di acquisizione. Gli impianti CCUS su scala commerciale sono quelli con una capacità di cattura di CO<sub>2</sub> superiore a 0,4 Mt all'anno nei settori industriali o 0,8 Mt di CO<sub>2</sub> all'anno nelle centrali elettriche. Gli impianti CCUS con una capacità di cattura inferiore sono considerati impianti pilota e dimostrativi. Attualmente, sono circa 40 gli impianti CCUS operativi in tutto il mondo, con una capacità di cattura annuale complessiva di circa 60 Mt/anno. Tali dati rappresentano un traguardo significativo negli sforzi globali per mitigare le emissioni di CO<sub>2</sub> e combattere i cambiamenti climatici [2].

Fino ad ora sono stati trattati i principali sistemi di cattura di carbonio con un accenno ai più recenti CCUS, dai capitoli a venire verranno dapprima, riportate le principali metodologie di trasformazione della CO<sub>2</sub>, alla base del funzionamento dei nascenti impianti CCUS. Successivamente, dato l'elevato interesse accademico e industriale suscitato dai termocatalizzatori in questo ambito verranno individuati i catalizzatori tradizionali e più diffusi definendo uno stato dell'arte di tale tecnologia. In fine, vista l'attenzione ricevuta da un sistema catalitico di recente derivazione, composto da rame supportato su ossido di cerio, è stata proposta la preparazione di tale catalizzatore, mediante un protocollo di sintesi innovativo con successiva discussione dei risultati ottenuti.

Quindi l'obiettivo di questa tesi è quello di definire, dapprima, lo scenario attuale riguardante le tecnologie moderne di termocatalisi per l'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, successivamente esplorare innovative metodologie di sintesi su materiali di recente fattura. Per apportare un contributo, se pur minimo, in tale settore.

# Trasformazioni dell'anidride carbonica

Una vasta gamma di tecniche di utilizzo della CO<sub>2</sub> è attualmente oggetto di perfezionamento e sviluppo, dall'impiego nell'aumentare la resa dell'estrazione di petrolio dai giacimenti petroliferi prossimi all'esaurimento, fino al suo utilizzo nei sistemi geotermici. Inoltre, la commercializzazione della CO<sub>2</sub> catturata offre la possibilità di generare entrate che contribuiscono a compensare, almeno parzialmente, gli elevati costi iniziali e i rischi finanziari connessi ai progetti di cattura, utilizzo e stoccaggio del carbonio (CCUS). Le modalità di utilizzo della CO<sub>2</sub> possono essere suddivise in cinque principali categorie:

- Combustibili e prodotti chimici, questi sono ottenuti mediante differenti reazioni come l'idrogenazione o la riduzione della CO<sub>2</sub>, grazie a queste si possono ottenere prodotti finiti o intermedi che verranno processati in seguito per la produzione di altri composti chimici, un esempio è il metanolo prodotto mediante idrogenazione, che, come vedremo nei prossimi capitoli, trova sempre più spazio nel settore dei trasporti in particolare come carburante miscelato con la benzina, nonché nella produzione di idrocarburi e olefine.
- EOR (Enhanced Oil Recovery) processo che prevede l'iniezione di CO<sub>2</sub> in giacimenti petroliferi. Tale intervento riduce la viscosità del petrolio e ciò ne facilita l'estrazione [11].
- ECBM (Enhanced Coal-Bed Methane) tecnica che consente l'estrazione di metano e l'immagazzinamento di CO<sub>2</sub> nel sottosuolo. Il processo è caratterizzato da un iniziale adsorbimento di CO<sub>2</sub> e da un desorbimento di metano (CH<sub>4</sub>). L'adsorbimento causa un rigonfiamento e un restringimento della matrice di carbone. Successivamente, si verifica un flusso di gas attraverso i pori della matrice carboniosa [12].
- Carbonatazione minerale: reazione chimica che coinvolge la CO<sub>2</sub> con l'ossido di magnesio o l'ossido di calcio, il cui risultato è la formazione di carbonati che vengono principalmente riutilizzati in contesti edili [13].
- Coltivazione biologica di alghe, le microalghe attraverso la fotosintesi catturano e immagazzinano il carbonio, che può essere adoperato per la produzione di biocarburanti, per il trattamento delle acque di scarico e in vari settori industriali [14].
- EGS (Enhanced Geothermal Systems): Nuova tecnologia che consente l'estrazione energetica da terreni particolarmente aridi. Consiste nella creazione di fratture artificiali nel suolo da cui si inietta acqua fredda ad alta pressione attraverso un pozzo di iniezione. L'acqua, riscaldata dalla roccia calda, può essere utilizzata come "fluido geotermico artificiale" per generare elettricità. È possibile sostituire l'H<sub>2</sub>O con la CO<sub>2</sub>, quest'ultima si espande con più facilità ed è maggiormente comprimibile rispetto alla prima, aumentando l'efficienza di tali sistemi [15].

In Figura 5 sono riassunti e mostrati i metodi di utilizzo della CO<sub>2</sub> per numero di brevetti presentati in tale argomento. Tra queste categorie, quella legata alla produzione di combustibili e prodotti chimici risulta essere la più prolifica in termini di brevetti, seguita dai settori EOR e ECBM. Le tecnologie di trasformazione della CO<sub>2</sub> in combustibili chimici si distinguono per la loro notevole versatilità, poiché permettono di convertire l'anidride carbonica in una vasta gamma di prodotti, tra cui monossido di carbonio (CO), syngas, idrogeno, metanolo e urea [16]. Inoltre, si può convertire l'anidride carbonica in una vasta gamma di prodotti commerciali, materiali da costruzione, sostanze chimiche (sia come prodotti finali che intermedi) e polimeri.

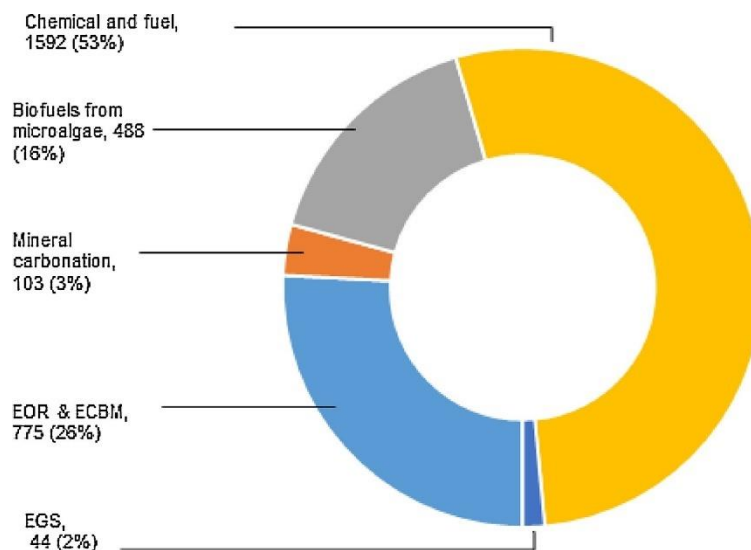


Figura 5. Numero di brevetti divisi per tipologie di utilizzo della CO<sub>2</sub>.

Molteplici sono le vie tecnologiche attraverso cui è possibile trasformare la CO<sub>2</sub> in prodotti di commerciali. Tra queste, si annoverano processi di natura catalitica, elettrochimica, mineralizzazione, nonché approcci biologici mediante l'uso di enzimi, e processi fotocatalitici e fotosintetici.

La reazione di riduzione elettrocatalitica della CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>RR) è un approccio efficiente per realizzare la conversione della CO<sub>2</sub>, tale reazione solitamente prevede tre fasi principali (tra catodo ed elettrolita):

- Le molecole di CO<sub>2</sub> si adsorbono chimicamente sulla superficie dell'elettrocatalizzatore al catodo
- Attraverso la migrazione di elettroni e/o protoni, vi è la scissione dei legami C-O e la formazione di intermedi.
- Questi intermedi si riorganizzano nei prodotti finali, che poi desorbono dalla superficie del catalizzatore nell'elettrolita.

Contemporaneamente, una reazione anodica avviene sull'anodo per mantenere l'equilibrio di carica [17]. Generalmente tali reazioni vengono svolte mediante un elettrolizzatore, che altro non è che una cella elettrochimica, un esempio, è la cella-H riportata in Figura 6.

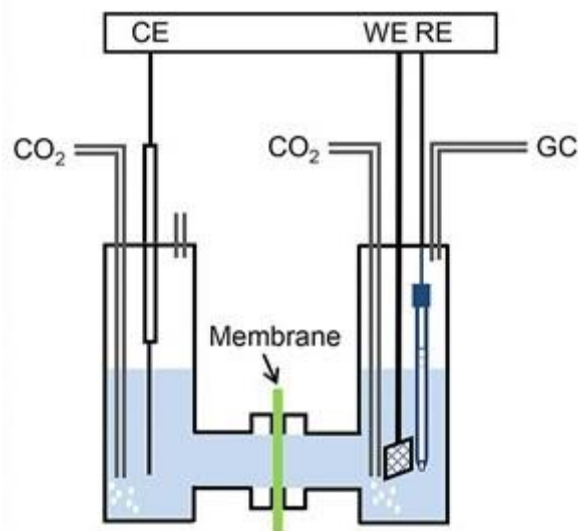


Figura 6. Rappresentazione grafica di una cella elettrolitica di tipo H [18].

Affinché tali sistemi possano definirsi a zero emissioni, è imprescindibile l'impiego di fonti energetiche a basso impatto ambientale. A differenza dell'elettrolisi dell'acqua, già consolidata, l'elettrolisi della CO<sub>2</sub> rappresenta un ambito di ricerca ancora in fase di sviluppo. Pertanto, è necessario proseguire gli studi per individuare materiali catalitici economici, resistenti e in grado di garantire elevata efficienza, selettività e rendimento.

Ad esempio, la società tedesca Sunfire GmbH ha messo a punto un innovativo processo che si basa sulla co-elettrolisi ad alta temperatura del vapore acqueo (H<sub>2</sub>O) e dell'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), impiegando celle elettrolitiche a ossido solido (SOEC) per la produzione di syngas (vedi Figura 7). Queste celle operano a elevate pressioni (>1 MPa) e temperature superiori agli 800°C, separando l'acqua in fase gassosa, sotto forma di vapore, invece che in fase liquida, generando idrogeno (H<sub>2</sub>) e ossigeno (O<sub>2</sub>). L'idrogeno prodotto dall'elettrolisi dell'H<sub>2</sub>O viene mandato direttamente all'elettrolizzatore catalitico usato per l'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, in questo modo il processo risulta particolarmente vantaggioso sia in termini di costi sia di efficienza energetica. Simultaneamente alla produzione di syngas (per idrogenazione dell'anidride carbonica), viene sfruttato il calore sviluppato da tale reazione e usato nell'elettrolisi ad alta temperatura dell'H<sub>2</sub>O. Così si produce un flusso di idrogeno che viene mandato in un reattore di sintesi insieme al syngas.

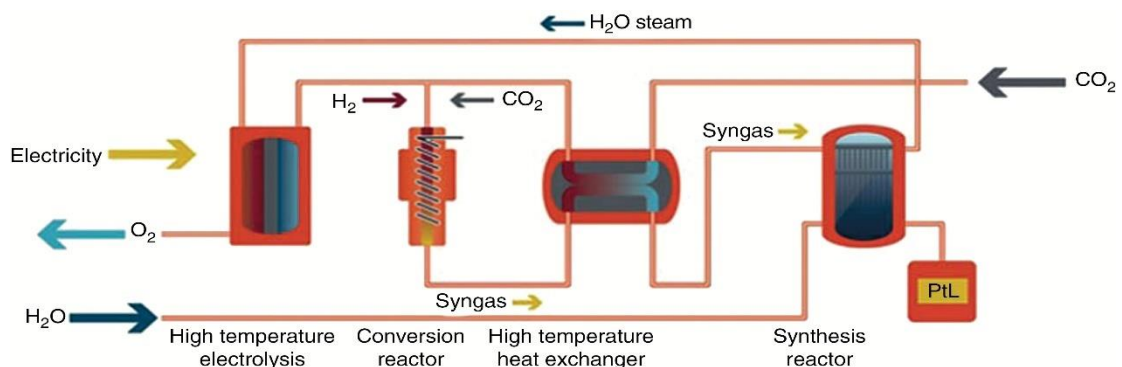


Figura 7. Rappresentazione grafica del processo Sunfire per la produzione del Blue Crude [19].

Successivamente, il syngas e l' $H_2$  così ottenuti vengono trasformati tramite il processo Fischer-Tropsch, in idrocarburi a catena lunga ( $-CH_2-$ ), noti come Blue Crude, impiegati per la produzione di combustibili o sostanze chimiche. Poiché il processo Fischer-Tropsch è esotermico, il calore generato durante la sintesi può essere riutilizzato per vaporizzare l'acqua necessaria all'elettrolisi del vapore, consentendo così di raggiungere un livello di efficienza estremamente elevato, stimato intorno al 70%, calcolato come la conversione dell'energia elettrica nel potere calorifico del combustibile prodotto.

In riferimento ai sistemi fotocatalitici e fototermici, qualunque metodo impieghi l'energia solare per la conversione della  $CO_2$  deve necessariamente basarsi su un'elevata efficienza al fine di contenere i costi e garantire la possibilità di una scalabilità significativa. Attualmente, i tassi di conversione della  $CO_2$  ottenibili tramite tali tecnologie, ancora in fase di sviluppo, risultano spesso esigui e non sostenibili per una loro applicazione su larga scala a livello commerciale. La differenza sostanziale tra la riduzione fotocatalitica e quella elettrochimica della  $CO_2$  risiede nella fonte degli elettroni: nel primo caso essi vengono generati dall'irradiazione di semiconduttori tramite la luce, mentre nel secondo caso vengono forniti tramite l'applicazione di una corrente elettrica. Un vantaggio significativo del processo fotocatalitico risiede nell'uso diretto dei fotoni, evitando la conversione iniziale in elettricità. Tuttavia, queste operazioni si presentano come complesse, poiché implicano una serie di meccanismi, quali il trasferimento di elettroni e protoni e la formazione o rottura di legami chimici, che restano ancora oggi poco compresi.

Con l'impiego di enzimi o batteri adeguati, la  $CO_2$  può essere trasformata in sostanze chimiche attraverso bioreazioni. Un aspetto vantaggioso della bioconversione risiede nel fatto che essa si svolge generalmente a basse temperature e pressioni, comportando così un ridotto consumo energetico. Il processo è, nel complesso, piuttosto semplice, richiedendo principalmente l'utilizzo di bioreattori e un sistema di separazione e purificazione del prodotto finale, il che si traduce in costi relativamente contenuti. Un ulteriore vantaggio è dato dalla possibilità di impiegare i gas di scarico delle fonti di emissione senza la necessità di trattare o purificare i fumi in modo preliminare. Tuttavia, un limite della bioconversione è rappresentato dalla sua lentezza intrinseca. La chiave per il successo delle tecnologie di bioconversione risiede nella capacità di individuare o progettare enzimi o batteri che possano convertire la  $CO_2$  nel prodotto desiderato con elevata selettività, resa e velocità di conversione.

Un esempio è fornito dall'azienda LanzaTech (vedi Figura 8) che utilizza un batterio proprietario capace di metabolizzare una vasta gamma di rifiuti ricchi di carbonio per produrre combustibili e sostanze chimiche, come l'etanolo e il 2,3-butanediolo, con elevati livelli di selettività e rese produttive. Il processo è in grado di sfruttare flussi gassosi contenenti solo  $CO$ , privi di  $H_2$ , e opera in maniera semplice, a temperature vicine a quelle ambientali e a pressione atmosferica, contribuendo



così a ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> e a minimizzare i costi legati al riscaldamento e al raffreddamento. La CO<sub>2</sub> può essere incorporata in diverse sostanze chimiche, come avviene, ad esempio, nella copolimerizzazione con epossidi. Tale procedimento non presenta ostacoli di natura termodinamica, poiché l'intera molecola di CO<sub>2</sub> viene utilizzata senza la necessità di rompere i legami C=O. Al centro di una copolimerizzazione efficiente e vantaggiosa dal punto di vista economico vi è l'impiego di

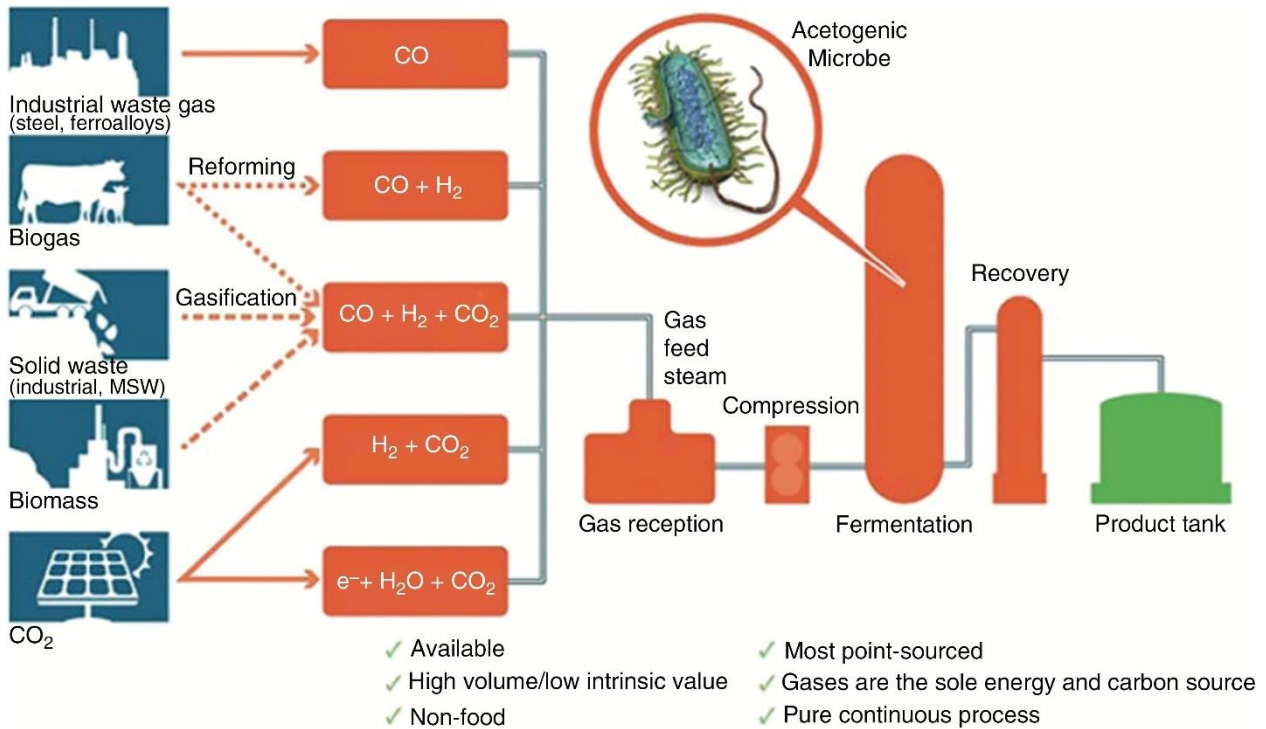


Figura 8. Rappresentazione grafica del processo di gas-fermentazione dell'azienda LanzaTech [19]

sistemi catalitici selettivi ed estremamente efficaci, i quali costituiscono la tecnologia chiave per il successo di tale conversione. A tal proposito, la Asahi Kasei Corporation, azienda giapponese, ha messo a punto un processo all'avanguardia che consente la produzione di policarbonato a partire dalla CO<sub>2</sub>, eliminando l'uso di fosgene, un composto chimico notoriamente tossico, e di cloruro di metilene (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Inoltre, la CO<sub>2</sub> può essere impiegata nel processo di carbonatazione del calcestruzzo, mediante l'iniezione della CO<sub>2</sub> nel calcestruzzo umido durante la fase di miscelazione. In questa interazione, la CO<sub>2</sub> reagisce con il silicato di calcio, generando carbonato di calcio e accelerando l'indurimento del materiale, il che consente di ridurre il fabbisogno energetico e, di conseguenza, i costi associati. Tuttavia, tali risparmi economici vengono in parte bilanciati dall'impiego di CO<sub>2</sub> in forma liquida necessaria per il processo. I prodotti in calcestruzzo ottenuti attraverso questa metodica presentano una qualità equivalente, se non superiore, a quella dei materiali realizzati mediante tecniche convenzionali. Si stima che l'efficienza di assorbimento della CO<sub>2</sub> nel calcestruzzo sia compresa tra il 50% e l'80%, consentendo a un metro cubo di calcestruzzo di assorbire circa 3,5 kg di CO<sub>2</sub>. Inoltre, i rifiuti industriali contenenti elevate quantità di calcio (Ca) o magnesio (Mg) possono essere utilizzati in questa reazione, offrendo un duplice vantaggio ambientale: la riduzione della produzione di rifiuti solidi e l'assorbimento di CO<sub>2</sub> atmosferica. Tuttavia, una delle sfide principali rimane l'accelerazione del lento processo di carbonatazione su scala industriale. Considerando che il calcestruzzo è uno dei materiali più impiegati a livello globale, questa tecnologia presenta un potenziale significativo nella mitigazione delle emissioni di CO<sub>2</sub>.

Un'ulteriore via di sviluppo è rappresentata dalla termocatalisi, che al momento si configura come una delle soluzioni più promettenti per l'applicazione su scala industriale. Tuttavia, questa tecnologia comporta alcune sfide. In primis, l'individuazione del catalizzatore ottimale in grado di ridurre l'energia di attivazione e, di conseguenza, la temperatura necessaria per consentire il verificarsi di specifiche reazioni, come l'idrogenazione. Un altro ostacolo è rappresentato dalla sorgente di idrogeno ( $H_2$ ), che può essere ottenuto attraverso varie fonti, tra cui quelle di energia rinnovabile, come l'energia eolica, la biomassa o quella solare, oltre che dall'elettrolisi dell'acqua.

Un esempio degno di nota è offerto dalla società canadese Carbon Engineering (CE), che sta promuovendo la commercializzazione di un sistema avanzato per la produzione di combustibili sintetici basato sulla cattura dell'anidride carbonica presente nell'atmosfera (vedi Figura 9). Tale sistema combina la tecnologia di cattura diretta dell'aria (DAC) con l'elettrolisi dell'acqua e la sintesi di carburanti, al fine di ottenere combustibili liquidi idrocarburici. Nella prima fase, il processo di cattura diretta (DAC) estrae la  $CO_2$  dall'aria atmosferica, successivamente questa viene purificata e compressa in forma liquida. L'energia pulita proveniente da fonti rinnovabili, come ad esempio il fotovoltaico, è utilizzata per l'elettrolisi dell'acqua, al fine di generare idrogeno. Infine, la  $CO_2$  e l'idrogeno sono sottoposti a un processo di termocatalisi, che porta alla produzione di syngas, che viene successivamente convertito in idrocarburi, quali il diesel e il carburante per aerei [19] [20].

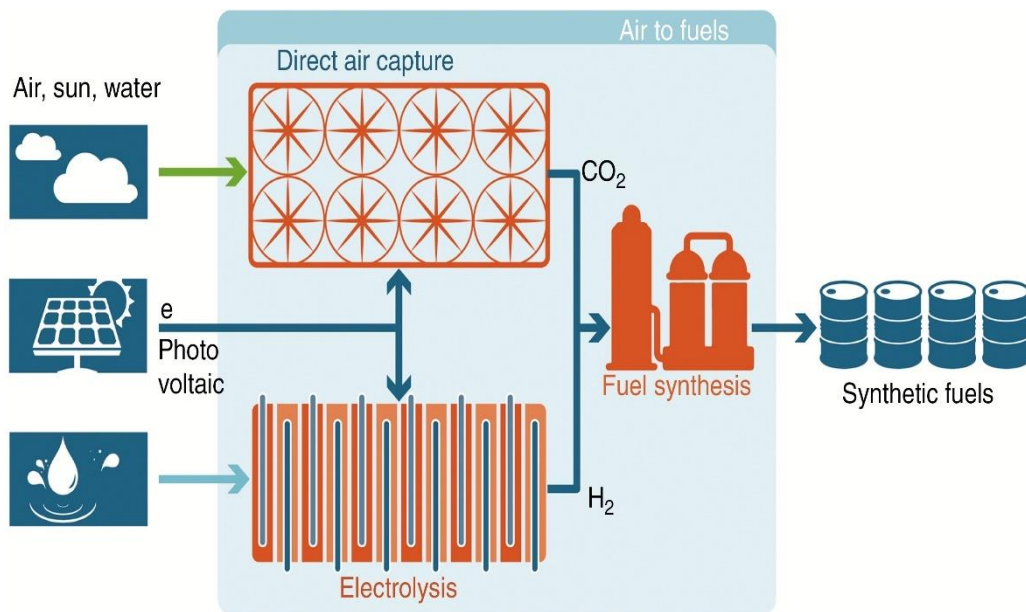


Figura 9. Rappresentazione grafica del processo Air to fuel dell'azienda CE [19]

## Da CO<sub>2</sub> a Metanolo per via termocatalitica

Nel capitolo precedente sono state illustrate le principali metodologie volte alla trasformazione dell'anidride carbonica in prodotti ad alto valore aggiunto. Tra le soluzioni esaminate, particolare rilievo ha suscitato la termocatalisi, che si distingue per il suo potenziale di applicazione industriale. Questo metodo si è rivelato un approccio particolarmente conveniente, efficiente e sostenibile per la conversione della CO<sub>2</sub> in una varietà di composti chimici [21]. L'idrogenazione termocatalitica della CO<sub>2</sub> può produrre acido formico (HCOOH)/formiato, metano (CH<sub>4</sub>), monossido di carbonio (CO), metanolo (CH<sub>3</sub>OH), Dimetil etere (DME), idrocarburi, olefine e persino composti aromatici, con un intervallo di temperatura compreso tra 25 °C e circa 700 °C e un intervallo di pressione tra 0,1 MPa e 20 Mpa. In Figura 10 vengono riportati sinteticamente le diverse possibilità di sintesi appena elencate in funzione di temperatura e pressione, si può notare come cambiando tali parametri cambiamo i prodotti ottenuti dall'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, ciò genera la necessità di ottimizzare la selezione del catalizzatore e delle condizioni operative del reattore se si desidera ottenere uno specifico prodotto di reazione [21].

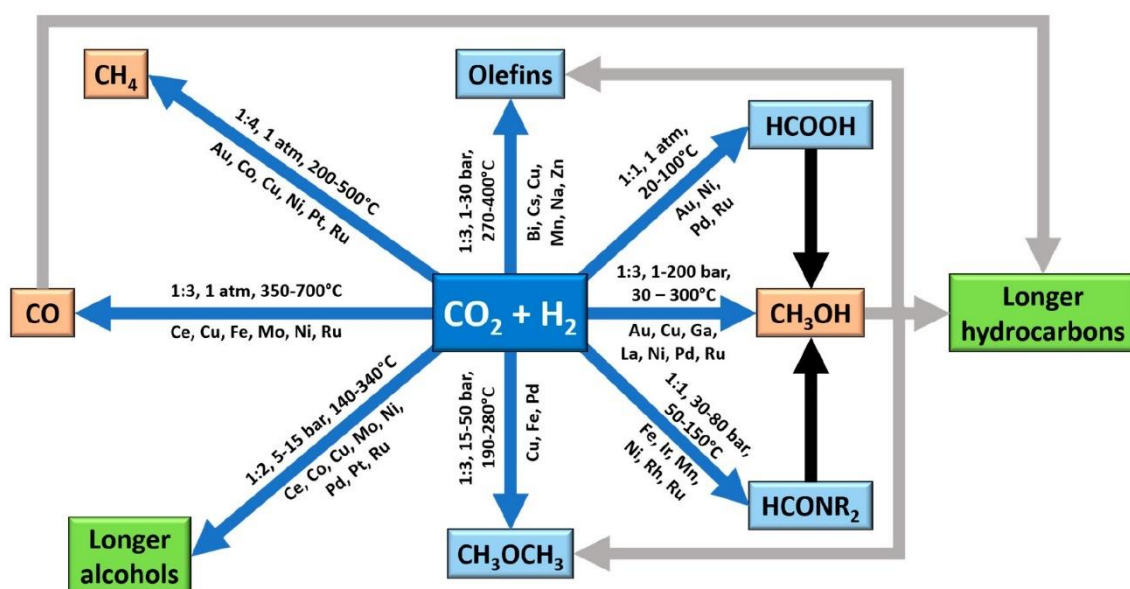


Figura 10. Possibili metodologie per l'ottenimento di CO<sub>2</sub> per via termocatalitica [22].

La CO<sub>2</sub> ha una struttura lineare non polare con legami carbonio-ossigeno (1,160 Å). Dalla struttura di Lewis e dal potenziale elettrostatico della CO<sub>2</sub> (riportati in Figura 11) si può notare che l'attacco nucleofilo avviene tipicamente sull'atomo di carbonio, mentre le particelle di ossigeno saranno soggette ad attacco elettrofilo. Tuttavia, la CO<sub>2</sub> è una molecola termodinamicamente stabile e cineticamente inerte, con un'entalpia di legame di +805 kJ mol<sup>-1</sup>, difficile da attivare in condizioni normali [23].

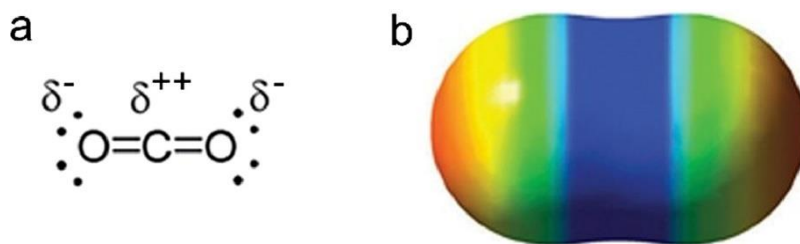


Figura 11. Struttura di Lewis della CO<sub>2</sub> (a). Potenziale elettrostatico della CO<sub>2</sub> [23].

Quindi, nel processo di idrogenazione/riduzione termocatalitica della CO<sub>2</sub>, la temperatura e la pressione sono le forze motrici tipiche che aumentano il potenziale chimico della CO<sub>2</sub> e dell'H<sub>2</sub>, superando la barriera di attivazione e accelerando la velocità della reazione. Poiché, quasi tutti i reagenti sono a contatto con il catalizzatore, l'energia necessaria o rilasciata viene trasferita attraverso i reagenti e/o i catalizzatori. In Tabella 1 sono riportati le principali variazioni di entalpia molare ( $\Delta_r H^\theta$ ) ed energia libera di Gibbs ( $\Delta_r G^\theta$ ).

Tabella 1. Variazione dell'entalpia molare ( $\Delta_r H^\theta$ ) e dell'energia libera di Gibbs ( $\Delta_r G^\theta$ ) di reazioni di idrogenazione della CO<sub>2</sub>

Equazione della reazione	$\Delta_r H^\theta$ kJ/mol	$\Delta_r G^\theta$ kJ/mol
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → HCOOH	14.9	43.5
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → CO + H <sub>2</sub> O	41.2	28.6
CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	- 49.3	3.5
CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	- 165.0	- 113.5
CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> → 1/2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	- 64.0	- 28.7
CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> → 1/3C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + 2H <sub>2</sub> O	- 83.6	- 42.1
CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> → 1/4C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + 2H <sub>2</sub> O	- 90.3	- 45.2
CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> → 1/2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3/2H <sub>2</sub> O	- 86.7	- 32.4
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub> (multi-carbon products) + H <sub>2</sub> O	N.A.	N.A.

## Metanolo per idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub>

Il metanolo è una sostanza chimica di elevato valore, caratterizzata da un'ampia gamma di applicazioni, in quanto funge sia da carburante che da precursore nella sintesi di numerosi altri composti, che possono essere impiegati in vari settori. Negli ultimi decenni, la produzione di carburante è emersa come l'ambito di utilizzo più rilevante del metanolo. Tra i principali fattori che hanno contribuito all'incremento della produzione di quest'alcol si annoverano la sua crescente applicazione nel settore dei trasporti, in particolare come carburante miscelato con la benzina, nonché il suo ruolo nella produzione di idrocarburi e olefine [24]. In Figura 12 vengono riportate le principali applicazioni del metanolo nell'industria.

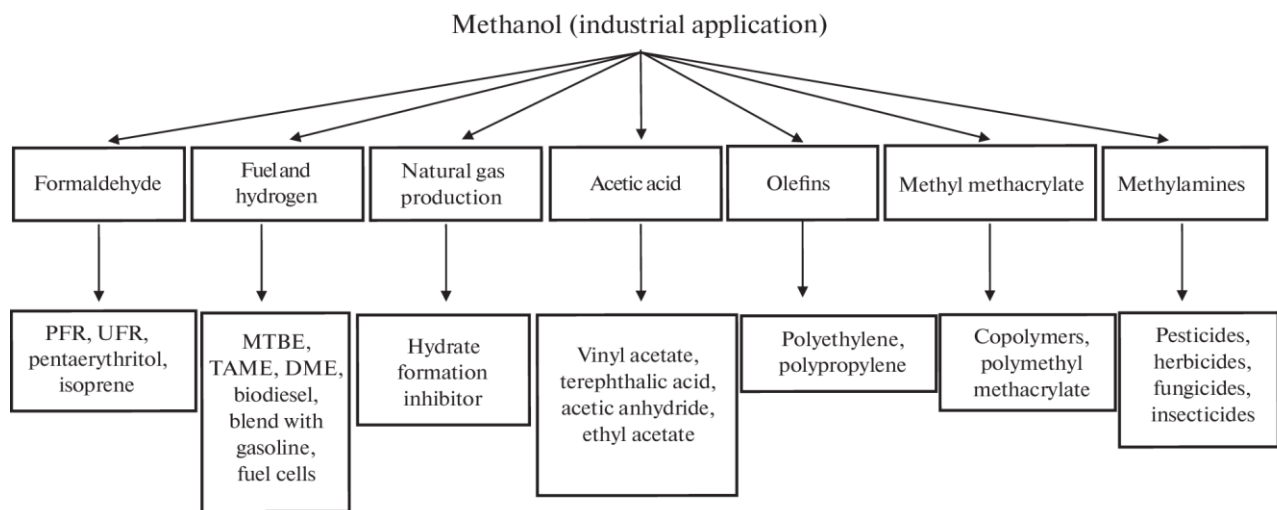


Figura 12. Principali tendenze nell'uso industriale del metanolo [24].

In questo scenario, si è diffusa l'idea di produrre CH<sub>3</sub>OH attraverso l'idrogenazione dell'anidride carbonica, con l'intento di ottenere un prodotto di rilevante importanza e a basso impatto ambientale. Una buona parte del CH<sub>3</sub>OH è prodotta partendo da syngas seguendo le successive reazioni:



Analizzando le variazioni di entalpia sopraindicate, si può dedurre che il processo sia esotermico e quindi favorito a basse temperature. Al contrario, osservando la pressione, si nota come un aumento di quest'ultima (per la reazione 1 e 2) favorisca i prodotti (Secondo il principio di Le Chatelier), poiché il passaggio dai reagenti ai prodotti comporta una riduzione del numero di moli. Nella Figura 13 è illustrato l'andamento dell'equilibrio di conversione della CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura e della pressione in due scenari: il primo con un rapporto molare H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pari a 3, il secondo con un rapporto di 10. Dall'analisi della figura si evince che le condizioni operative ottimali per massimizzare l'intero

sistema di reazione richiedono temperature basse, comprese tra 200 e 300 °C, e pressioni elevate (>10 bar).

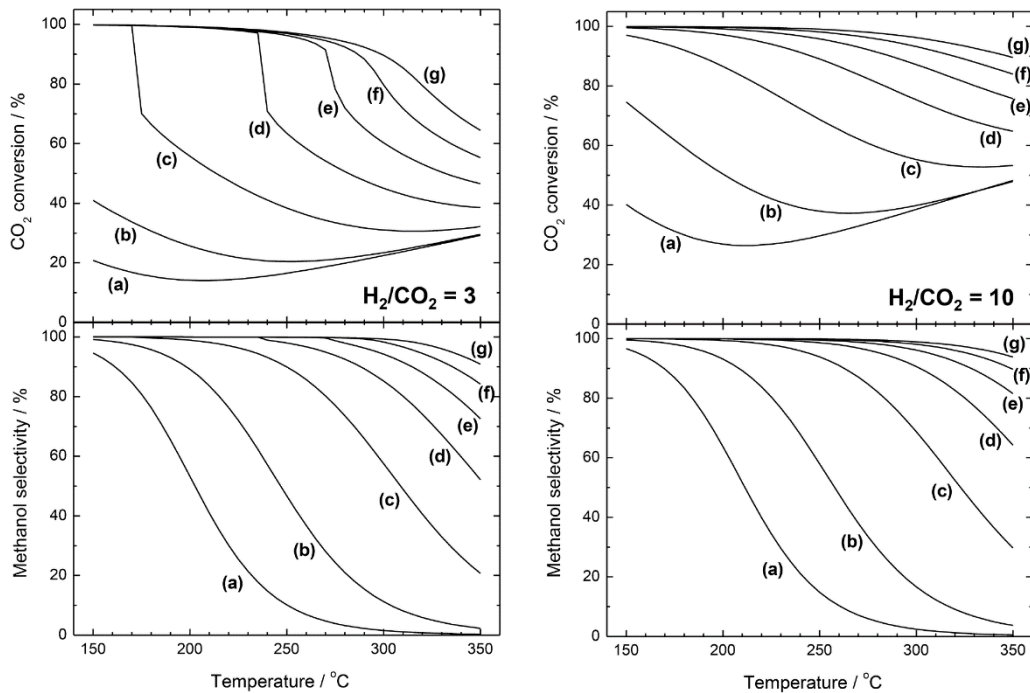


Figura 13. Equilibrio di conversione della CO<sub>2</sub> e selettività del metanolo in funzione di temperatura e rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a pressioni di 10 bar (a), 30 (b), 100 (c), 200 (d), 300 (e), 400 (f), 500 (g) [25].

Come riportato precedentemente il meccanismo di idrogenazione del metanolo solitamente è affrontato partendo dal syngas, ma in un impianto CCUS si hanno flussi di gas ricchi in anidride carbonica. Le principali differenze fra la sintesi del CH<sub>3</sub>OH dalla CO<sub>2</sub> pura o da syngas risiedono nelle differenze dei calori sviluppati (maggiori nel syngas che comprende reazioni più esotermiche) e dalla maggiore produzione di acqua formata durante la sintesi da gas con alte percentuali di CO<sub>2</sub>, che disattiva prematuramente i catalizzatori. La formazione di metanolo dal syngas è un processo altamente esotermico (Equazione (1-3)). Pertanto, la principale priorità per la progettazione del reattore è la rimozione del calore in eccesso generato durante la reazione. Di conseguenza, il tipo di reattore a ebollizione d'acqua è quello utilizzato negli impianti convenzionali di sintesi del metanolo dal syngas, poiché questo tipo di reattore facilita la dissipazione del calore generato. Al contrario, durante la sintesi del metanolo da un gas ricco di CO<sub>2</sub> è sufficiente un reattore raffreddato a tubi, il che rende possibile ridurre i costi e migliorare l'efficienza dell'operazione.

Nel reattore, il catalizzatore assume due ruoli fondamentali. Diminuire l'energia di attivazione della reazione e rendere il processo altamente selettivo per il metanolo, prevenendo la formazione di prodotti indesiderati come gli idrocarburi (metanazione), gli alcoli o il DME (dimetil etere).

Come accennato in precedenza, una causa della disattivazione precoce del catalizzatore è dovuta alla produzione di acqua, che può derivare sia dall'idrogenazione della CO<sub>2</sub> (Equazione 2) che dalla reazione rWGS (reverse water gas shift. Quest'ultima genera anche monossido di carbonio:



Commercialmente i catalizzatori più diffusi contengono una combinazione variabile di rame (Cu), ossido di zinco (ZnO) e allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). L'eccesso di acqua può accelerare la cristallizzazione delle particelle di Cu e ZnO negli stessi, causando una rapida sinterizzazione e disattivazione. Questo porta alla conseguente formazione di ulteriori sottoprodotti indesiderati, come alcoli superiori o idrocarburi. Inoltre, è necessario avere un catalizzatore che sia attivo alle basse temperature per favorire la produzione di CH<sub>3</sub>OH rispetto a quella del CO [26].

### Meccanismo di sintesi del metanolo sul catalizzatore a base di Cu

Le formulazioni più diffuse e più studiate prevedono la presenza di Cu e ZnO, il meccanismo di reazione è riportato in Figura 14.

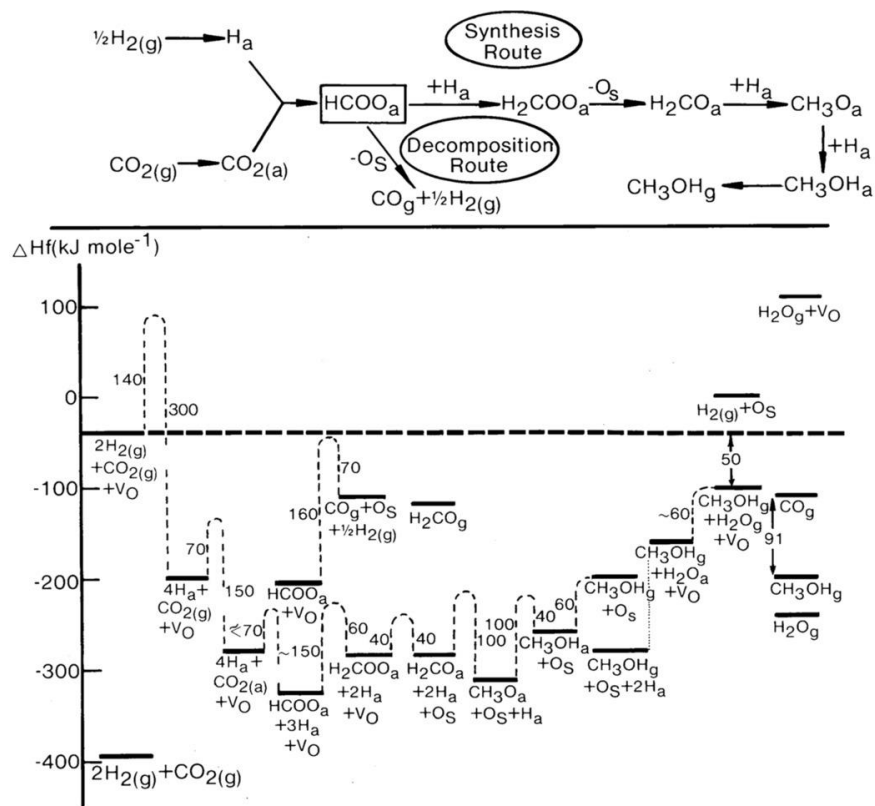


Figura 14. Meccanismo di sintesi del metanolo e cinetica della reazione su ZnO.



Come si osserva, nella parte iniziale del processo vi è l'adsorbimento sulla superficie del catalizzatore della  $\text{CO}_2$  e dell' $\text{H}_2$ . Successivamente, l'idrogeno dissociato reagisce con la  $\text{CO}_2$  adsorbita per formare un prodotto intermedio che è il formiato ( $\text{HCOO}$ ). Questo step di reazione è considerato lo stadio lento, quindi il fattore limitante nel processo di sintesi del metanolo. Il formiato, una volta ottenuto, può seguire due strade alternative:

- Decomposizione, che conduce alla formazione di  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$
- Sintesi, in questo caso, il formiato è soggetto ad una fase di idrogenazione con conseguente formazione del diossimetilene ( $\text{H}_2\text{COO}$ ) che successivamente perde un atomo di ossigeno portando alla formazione del metossido ( $\text{H}_2\text{CO}$ ). Infine, attraverso un'ulteriore idrogenazione, si ottiene metanolo che viene desorbito.

I siti attivi nei catalizzatori appena citati sono correlati al Cu parzialmente o completamente ridotto, in contatto sinergico con  $\text{ZnO}$  o con  $\text{ZnO}_x$  parzialmente ridotta. Lo sviluppo del sistema Cu-ZnO è decisivo per l'attività del catalizzatore; tuttavia, non vi è una spiegazione univoca del ruolo che le due sostanze svolgono nell'attività catalitica, per questa ragione vengono proposte diverse opzioni [27]:

- L'ossido di zinco favorisce la dispersione del rame ridotto (aumentando il numero di siti attivi)
- I siti attivi  $\text{Cu}^+$  sono stabilizzati sulla superficie dello  $\text{ZnO}$
- Lo  $\text{ZnO}$  favorisce la riduzione del  $\text{Cu}^{2+}$ ,
- I siti basici dello  $\text{ZnO}$  a contatto con i siti metallici del Cu sono necessari per catalizzare l'idrogenazione degli ossidi di carbonio.

Inoltre, la dimensione delle particelle di Cu gioca un ruolo fondamentale sull'efficacia delle reazioni. Si è osservato che le nanoparticelle di Cu aumentano l'attività e selettività del catalizzatore rispetto a particelle di dimensioni dei micrometri (Cu bulk). Tuttavia, particelle più piccole di 8 nm aumentano la velocità della rWGS oltre alla maggior attività e selettività verso il metanolo. In questo senso, è cruciale identificare un supporto che sfavorisca la formazione di  $\text{H}_2\text{O}$ , al fine di ridurre il più possibile le dimensioni delle particelle di Cu per massimizzare attività e selettività del catalizzatore.

L'attività delle nanoparticelle di Cu può essere potenziata attraverso l'introduzione di promotori, materiali in grado di aumentare la selettività e di ridurre le temperature necessarie per l'avvio di specifiche funzioni.

Oltre a ciò, è possibile aggiungere dei supporti per migliorare la stabilità della fase attiva e, conseguentemente, allungare la vita del catalizzatore [23].



## Catalizzatori commerciali

I catalizzatori industriali più diffusi contengono in percentuali variabili Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sono indicati con la sigla CZA, sono costituiti da siti attivi metallici (in questo caso il sito attivo è il rame), supportati da ossidi in maniera tale che venga favorita l'attivazione della CO<sub>2</sub> sugli ossidi e l'attivazione dell'H<sub>2</sub> sui metalli, nonostante siano sistemi ben noti, le funzioni specifiche apportate da ogni componente del catalizzatore alla reazione di catalisi non sono del tutto chiare. In questo caso si ritiene che ZnO faciliti la dispersione del rame in superficie, e che inoltre, funga da promotore favorendo la riduzione del rame e l'idrogenazione degli ossidi di carbonio. Il supporto (principalmente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) svolge un ruolo fondamentale, in quanto aumenta la dispersione del metallo, aumenta l'area superficiale esposta e modifica le proprietà della superficie in termini di acidità o basicità o di concentrazione di vacanze di ossigeno che facilitano l'adsorbimento della CO<sub>2</sub> e l'idrogenazione a metanolo. Tali sistemi industrialmente vengono preparati mediante coprecipitazione e generalmente con rapporto tra moli di Cu : Zn : Al = 7 : 3 : 1. Il catalizzatore dopo la fase di calcinazione in aria è attivato mediante riduzione con H<sub>2</sub>. Dopo la riduzione si ottengono: particelle di Cu dalla dimensione di circa 5-10 nm, l'ossido di Zn generalmente in fase wurtzite e allumina amorfa, sia la dimensione delle particelle che le fasi ottenute per ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dipendono fortemente dalle temperature e tempi usati nei trattamenti termici [28].

Oltre al rame, vi sono altre fasi attive che presentano elevata reattività e/o selettività per l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> a metanolo. Queste soluzioni alternative sono nella maggioranza dei casi composte da palladio (Pd) e, in minor misura, da oro (Au). Però tali catalizzatori non trovano molto spazio nella produzione industriale a causa dell'elevato costo che l'uso di tali metalli comporta. Altri studi invece (al fine di trovare soluzioni meno costose ma al contempo efficienti) hanno investigato altri metalli nobili come, ad esempio, rodio (Rh) e Pt. In alternativa vengono proposte delle soluzioni che non contengono né rame né metalli nobili [32].

### *Catalizzatori non Cu-based*

Il palladio metallico è la seconda fase attiva più studiata per la sintesi del metanolo. Per l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> il Pd mostra alte attività e una buona selettività, la cui però è influenzata dal tipo di supporto e dai promotori utilizzati. Il Pd supportato su ZnO porta alla formazione di una lega bimetallica PdZn che anch'essa funge da fase attiva. La lega bimetallica PdZn si forma tramite riduzione e, quindi, le condizioni di riduzione determinano le caratteristiche della stessa. In questo senso, piccole particelle di PdZn (<4 nm) formate tramite riduzione a 250 °C sono altamente attive e selettive. La natura dei siti attivi nei catalizzatori Pd/ZnO ottenuti dopo la riduzione definisce la selettività finale nell'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, poiché la presenza di nanoparticelle di Pd metallico favorisce solo la formazione di CO attraverso la reazione RWGS, mentre le particelle di lega PdZn sono selettive per la formazione di metanolo.

Ulteriormente si è studiato il Pd supportato da ossido di gallio (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Con questo particolare catalizzatore dopo attraverso la fase di riduzione si ha la produzione sia di una lega Pd-Ga che la formazione di composti intermetallici come ad esempio Pd<sub>2</sub>Ga. Questi composti intermetallici mostrano una maggior attività e selettività rispetto alla lega Pd-Ga e alla controparte Cu-ZnO nei catalizzatori commerciali. Quanto detto avviene perché questi composti intermetallici favoriscono la presenza di idrogeno atomico sulla superficie dell'ossido Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in questo modo vengono sfavorite sia la formazione di CO che la decomposizione di CH<sub>3</sub>OH. Vanno menzionati anche sistemi Pd e ossido di Indio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), che, nelle condizioni operative di 5 MPa, 210 °C e rapporto molare H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

pari a 3:1, ha mostrato un aumento nel tasso di produzione del metanolo del 70% e una vita operativa più lunga.

In precedenza, è stato citato anche l'uso di Au come fase attiva, sottoforma di nanoparticelle l'Au è stato testato su molteplici supporti come ad esempio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZnO}$ . Tra i sistemi più efficaci spiccano quelli che prevedono  $\text{ZnO}$  o l'ossido di cerio ( $\text{CeO}_2$ ) come supporto, i catalizzatori così composti hanno mostrato alte selettività, rispettivamente 90% e 82% alla temperatura di 250 °C.

Un ponte con i catalizzatori contenenti Cu sono quelli che presentano metalli di transizione al posto dei metalli nobili. Infatti, molte formulazioni prevedono l'uso di metalli di transizione (Cu, Co, Fe) supportati da ossidi o carburi, un esempio può essere quello del Fe supportato su carburo di molibdeno ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ). In questo caso la produzione di metanolo è stata effettuata tra temperature di 135-200 °C. Aggiungendo Co e Fe però si tende verso la produzione di alcoli superiori contenenti due o più atomi di carbonio, viceversa, aggiungendo il Cu a tale sistema, si è aumentata la produzione di metanolo [26].

*Tabella 2. Percentuale di conversione della  $\text{CO}_2$  e selettività per il metanolo. Pd/ZnO preparato per impregnazione IM e sol immobilization SI.*

Catalyst	T (°C)	P (bar)	$\text{CO}_2$ conv. (%)	$\text{CH}_3\text{OH}$ select. (%)
5% Pd/ZnO IM	250 °C	20	69	26
5% Pd/ZnO SI	250 °C	20	10.7	60
Au/ $\text{TiO}_2$	240 °C	-	13.1	0.6
Au/ $\text{ZrO}_2$	240 °C	-	9.3	3.4
Au/ $\text{ZnO}$	240 °C	-	0.4	50.6
Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	240 °C	-	3.7	0.4

## *Catalizzatori Cu-based*

Il Cu è il materiale più usato per la produzione di catalizzatori atti all'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, questo è dovuto a [23]:

- Costo relativamente basso.
- Presenza di diversi stati di ossidazione (Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>I</sup>, Cu<sup>II</sup>).
- Il Cu rispetto a materiali come nichel (Ni), Ga e rutenio (Ru) risulta essere più attivo a basse temperature e favorisce la reazione di produzione di metanolo rispetto ad altri prodotti come il metano.
- Diversità di nanostrutture ottenibili (ad es. nano cluster).

Sia il CO che la CO<sub>2</sub> possono idrogenarsi a metanolo. La CO<sub>2</sub> viene attivata meglio dal Cu superficiale con stato di ossidazione Cu<sup>0</sup>, mentre il CO predilige il Cu<sup>+</sup>. Inoltre, l'idrogenazione è più rapida nel caso della CO<sub>2</sub> rispetto al CO [29]. I catalizzatori a base Cu più diffusi commercialmente vedono come supporto l'utilizzo dell'allumina per mantenere i costi ridotti. Però l'attività di tali sistemi non è altissima, per questa ragione si è provato ad aggiungere dei promotori come la zirconia (ZrO<sub>2</sub>). Inizialmente si è proposto ZrO<sub>2</sub> come promotore per evitare l'uso di materiali più costosi come Pt, Au, Rh e Pd ottenendo dei sistemi Cu–Zn–Al–Zr. In questo caso la zirconia stabilizza le specie Cu<sup>+</sup> in ambienti riducenti diminuendo fenomeni di disattivazione, inoltre, aumenta la basicità del catalizzatore. Successivamente si è usata la ZrO<sub>2</sub> come supporto andando a sostituire totalmente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per diminuire l'idrofilicità del catalizzatore ed aumentare la dispersione del Cu e la sua stabilità impedendo l'assorbimento di H<sub>2</sub>O. Inoltre, la ZrO<sub>2</sub> sembra essere in grado regolare la specie ridotta Zr<sup>3+</sup> all'interfaccia Cu/ZnO. Questa specie ridotta è in grado di legare i principali intermedi della sintesi come H<sub>2</sub>CO e HCOO e di conseguenza facilitare la formazione del metanolo. Come è stato riportato nel capitolo dedicato ai catalizzatori non Cu-Based l'ossido di gallio favorisce la formazione di specie ridotte del Cu, l'aspetto negativo dell'utilizzo del Ga risiede nel fatto che in questo caso aumenta l'attività anche delle reazioni indesiderate come la formazione di idrocarburi (in questo caso non volute perché si cerca di massimizzare la produzione di CH<sub>3</sub>OH). In alternativa al Ga viene proposta la SiO<sub>2</sub> che aiuta ad aumentare l'area superficiale facilitando la dispersione del metallo. Un esempio è il catalizzatore a base Cu dopato con ZnO e con supporto SiO<sub>2</sub> (Cu/ZnO/SiO<sub>2</sub>) che presenta conversioni della CO<sub>2</sub> intorno al 14%, variando però il contenuto di SiO<sub>2</sub> si hanno variazioni nella selettività che vanno dal 3% al 57% [26]. In tabella vengono riportati i principali catalizzatori contenenti Cu.

*Tabella 3. Percentuale di conversione della CO<sub>2</sub> e selettività del metanolo di catalizzatori contenenti Cu.*

Catalyst	T (°C)	P (bar)	CO <sub>2</sub> conv. (%)	CH <sub>3</sub> OH select. (%)
Cu/ZnO	225	1	6	40
Cu/ZrO <sub>2</sub>	220	1	0.37	24
Cu/ZrO <sub>2</sub> (tetragonal Zr crystals)	240	30	2	78
Cu/ZrO <sub>2</sub> (monoclinic Zr crystals)	240	30	0.5	60
Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub>	280	50	23	33
Cu/ZnO/SiO <sub>2</sub>	220	30	13.5	57.2
Cu/ZnO/4% SiO <sub>2</sub>	290	50	19	4
Cu/ZnO/8% SiO <sub>2</sub>	290	30	20	5.4

È stato ampiamente dimostrato che i supporti dei catalizzatori a base di rame rivestono un ruolo cruciale nell'ottimizzazione tanto dell'attività quanto della selettività nella sintesi del metanolo. Degno di particolare attenzione è il fatto che i catalizzatori a base di rame, supportati su CeO<sub>2</sub> per l'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, abbiano suscitato grande interesse in virtù delle loro eccellenti prestazioni catalitiche. L'interazione tra le specie attive del rame e la CeO<sub>2</sub> si rivela di fondamentale importanza per conseguire migliori proprietà redox e prevenire efficacemente la deposizione di acqua o carbonio [30].

## Procedura sperimentale

Il presente elaborato di tesi si prefigge come obiettivo la progettazione e la sintesi di nanocatalizzatori a base di ossido di cerio, destinati alla produzione termocatalitica di metanolo. Al fine di migliorare l'efficienza catalitica dei campioni, si è scelto di implementare un processo di drogaggio, individuando nel rame il metallo più idoneo, grazie alla sua eccellente compatibilità ambientale e al ridotto costo nonché alle caratteristiche viste nei capitoli precedenti come, ad esempio, l'alta attività e selettività. Come precedentemente accennato, la letteratura scientifica propone una vasta gamma di metodologie per la preparazione della nanoceria. Nel presente lavoro si è deciso di confrontare differenti metodologie di sintesi, con l'intento di esaminare l'influenza che esse esercitano sulle proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori ottenuti, sull'efficacia del drogaggio mediante eteroatomi di rame e, di conseguenza, sulla loro attività catalitica. I due protocolli sperimentali adottati si basano sul principio della precipitazione. Il primo, di natura meno complessa, avviene in ambiente acquoso e prevede la dispersione dei precursori, seguita dall'impiego di un agente precipitante, quale l'ammoniaca. La seconda procedura si fonda invece sull'utilizzo delle micelle inverse, un metodo innovativo e particolarmente versatile, che consente di confinare lo spazio in cui avviene la precipitazione, al fine di controllare la crescita delle particelle e garantirne una dimensione omogenea. Le micelle inverse sono costituite da un tensioattivo non ionico, il Brij C10, che si dispone intorno a ciascuna goccia della soluzione acquosa contenente i precursori disciolti. In tale configurazione, le teste idrofile del tensioattivo circoscrivono la "pool" in cui si verifica la precipitazione, mentre le code idrofobe si orientano verso l'esterno, rappresentato da una fase oleosa costituita dal cicloesano. Per entrambe le metodologie di sintesi si è proceduto alla preparazione di campioni di ceria pura e drogata, con una concentrazione molare di rame pari al 7,5% e al 15%. Inoltre, nel corso del presente lavoro di tesi, è stato variato l'agente precipitante al fine di ottimizzare il processo di precipitazione del rame. I termocatalizzatori così ottenuti sono stati sottoposti a un'attenta analisi mediante diverse tecniche di caratterizzazione, le quali hanno consentito di cogliere le peculiarità che ciascun metodo di preparazione conferisce ai campioni sintetizzati. I risultati dei test termocatalitici, eseguiti interamente presso l'Università degli Studi di Salerno, hanno evidenziato una superiore attività del sistema a micelle rispetto ai campioni ottenuti mediante semplice precipitazione in ambiente acquoso. Di seguito sono riportate le descrizioni dei due protocolli di sintesi.

### *Protocollo sintesi in micelle inverse*

Il protocollo di sintesi in micelle inverse è articolato tra i due proposti, di cui si discuterà in seguito. Le sostanze chimiche utilizzate sono elencate in Tabella 4:

Tabella 4. Sostanze utilizzate nella sintesi con micelle inverse.

Sostanza	Quantità	Numero CAS	
Cicloesano	100 mL	110-82-7	Sigma-Aldrich: ACS reagent $\geq 99.5\%$
Brij C10	8.2 g	9004-95-9	Sigma-Aldrich: average $M_n \sim 683$
Nitrato di Cerio esaidrato	*	10294-41-4	Sigma-Aldrich: 99.99% trace metals
Nitrato di Rame emi (pentaidrato)	*	19004-19-4	Sigma-Aldrich: reagent grade 99.99% trace metals
Ammoniaca	5.4 mL	1336-21-6	Sigma-Aldrich: ACS reagent 28-30%
Idrossido di Sodio	5.4 mL	1310-73-2	Sigma-Aldrich: reagent grade $\geq 98\%$ , pellets (anhydrous)
1-butanol	4 mL	71-36-3	Sigma-Aldrich: ACS reagent $\geq 99.4\%$
Etanolo	$\sim 200$ mL	64-17-5	Sigma-Aldrich: puriss $\geq 99.8\%$

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

$$massa_{composto} = M * x * V * M_w$$

Dove:

- M: è la molarità della soluzione. In questa procedura è pari a  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ .
- x: è la frazione molare dell'elemento considerato. Per il Cu assume valori pari a 0, 0.075 e 0.15, mentre per il cerio è pari rispettivamente a 1, 0.925 e 0.85.
- V: è il volume della soluzione. In questo caso è pari a 5.4 mL.
- $M_w$ : è il peso molecolare del composto. Per il nitrato di rame è pari a  $232,59 \text{ g mol}^{-1}$ , mentre per il nitrato di cerio esaidrato vale  $434.23 \text{ g mol}^{-1}$ .

In Tabella 5 vengono riportate le quantità utilizzate per ogni tipo di campione sintetizzato:

Tabella 5. Quantità dei precursori usati nella sintesi

% molare di Cu	Nitrato di Rame emi (pentaidrato)	Nitrato di Cerio esaidrato
CeO <sub>2</sub> pura	-	1.1724 g
Cu 7.5%	0.047 g	1.084 g
Cu 15%	0.094 g	0.9965 g

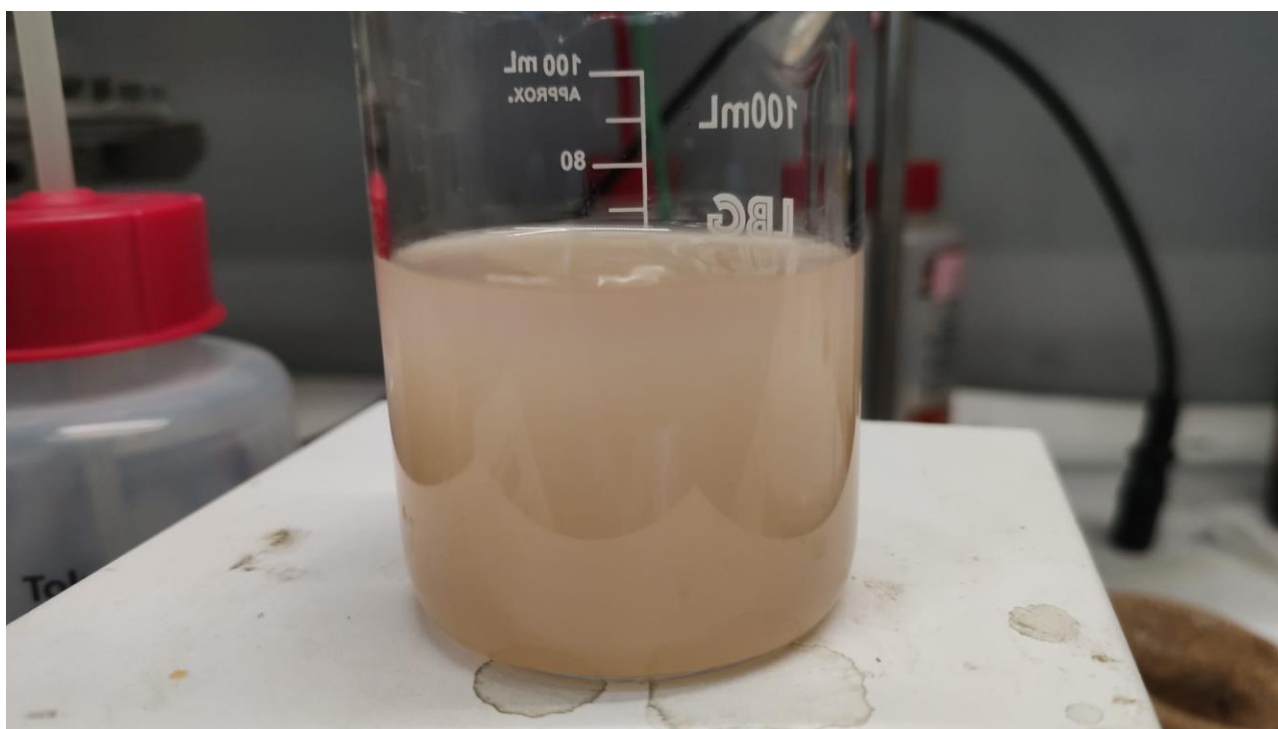
### Preparazione dei reagenti

Il primo step consiste nella preparazione dei precursori. Il Nitrato di Rame emi(pentaidrato) e il nitrato di cerio esaidrato vengono pesati e disciolti in una vial contenente 5.4 mL di acqua bidistillata, in

modo da ottenere una soluzione acquosa con una concentrazione 0.5 M. Per avere una corretta dispersione dei sali, la vial è stata agitata meccanicamente con l'ausilio del vortex. Il volume della soluzione è stato scelto in modo da ottenere un rapporto molare acqua-tensioattivo pari a 25, questo valore è noto come parametro  $w$ . Successivamente, si procede alla preparazione del sistema olio/tensioattivo. 8.2 g di *Brij C10* ( $M_w = 683 \text{ g mol}^{-1}$ ) vengono pesati e successivamente riscaldati in un becher su una piastra con agitatore magnetico ad una temperatura di circa 30 °C fino a completa fusione del tensioattivo. A questo punto, 100 mL di cicloesano vengono aggiunti nel becher contenente il tensioattivo e il sistema viene mantenuto a temperatura ambiente (25 °C) e agitato mediante agitatore magnetico.

## Reazione

La reazione ha inizio con l'introduzione dei precursori nella fase costituita da olio e tensioattivo. La soluzione acquosa viene aggiunta lentamente, goccia a goccia, al fine di mantenere la stabilità del sistema ed evitare la formazione di flocculi. In alternanza con l'aggiunta dei precursori, il protocollo prevede l'introduzione di 4 mL di 1-butanolo, che agisce come co-surfattante, conferendo stabilità e trasparenza al sistema, il quale tende a intorbidirsi a causa dell'aggiunta della soluzione acquosa per dropping (Figura 15).



*Figura 15. Fase di dropping dei precursori*

L'ultima fase prevede l'aggiunta dell'agente precipitante, che inizialmente, è ammoniacca, successivamente viene cambiata con idrossido di sodio (NaOH) in concentrazione 2M per evitare la complessazione del Cu. Il volume aggiunto della soluzione contenente l'agente precipitante è pari a quello della soluzione acquosa (5.4 mL) contenente i precursori. Il precipitante è aggiunto mediante l'utilizzo di una siringa graduata. La diffusione delle gocce di ammoniacca/NaOH nelle micelle induce la precipitazione controllata dell'idrossido di cerio che conferisce alla soluzione un colore marrone/verde, in funzione allo stato di avanzamento della reazione. Con l'avanzare della precipitazione la soluzione assume un colore tendente al verde scuro. La reazione prosegue, sottoposta ad uno *stirring* continuo, per 1.5 ore. Dopo questo tempo, il sistema presenta un colore verde scuro (Figura 16).

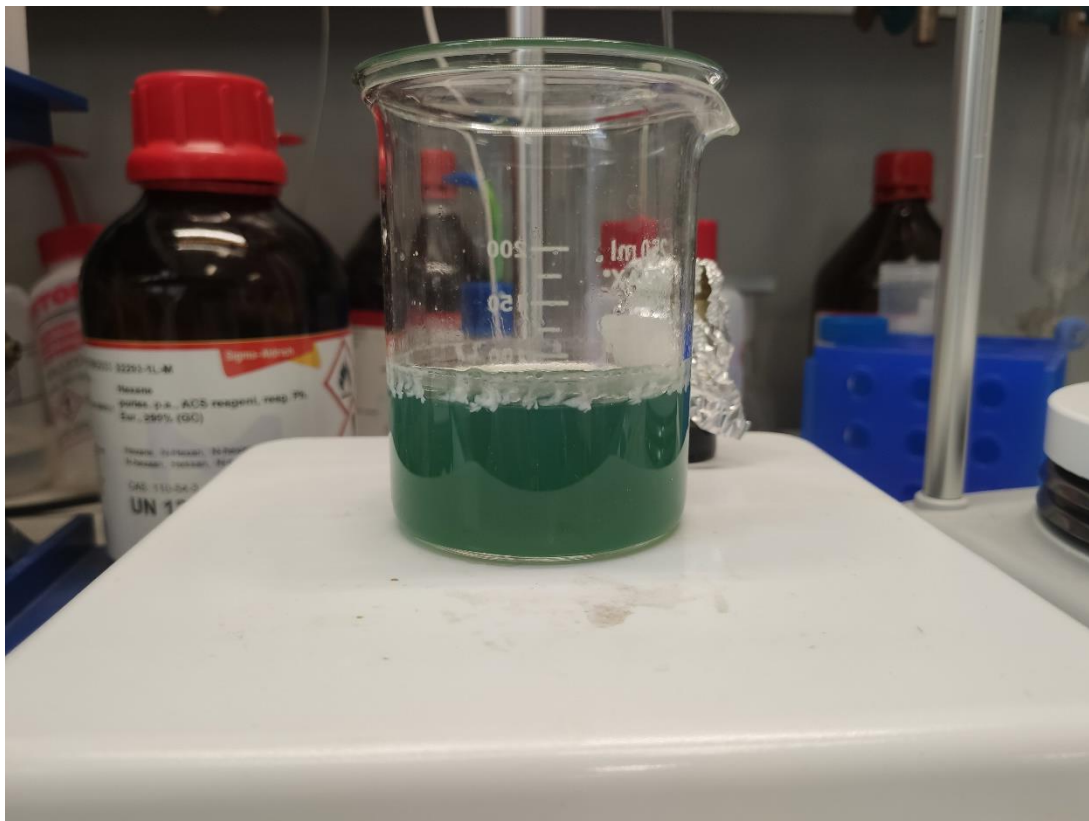


Figura 16. Colorazione del sistema dopo 1.5 ore di stirring.

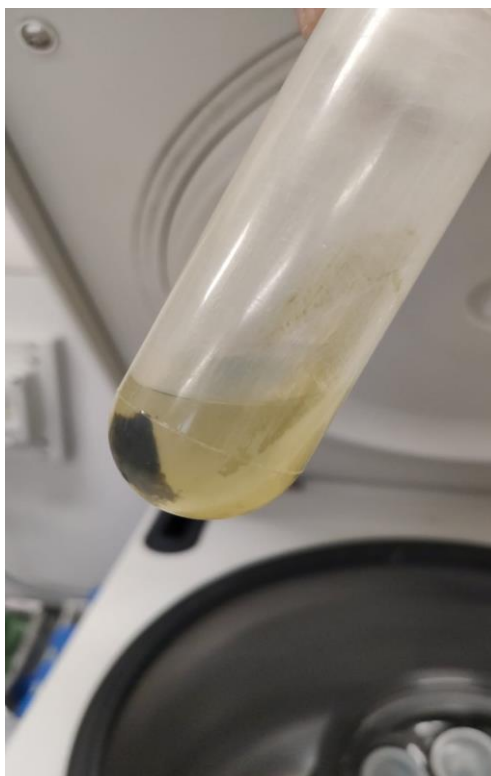
## Lavaggio

Per eliminare la fase oleosa e i precursori non reagiti, il sistema è sottoposto a una serie di operazioni di lavaggio. La soluzione viene ripartita in quattro provette da centrifuga, garantendo che la differenza di peso tra le provette contenenti la soluzione sia inferiore a 0,5 g. Successivamente, il campione viene sottoposto a centrifugazione, al fine di ottenere la separazione della fase solida. I parametri impostati per la centrifuga sono i seguenti:

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

A questo punto avviene la separazione tra il precipitato e il surnatante come riportato in Figura 17.





*Figura 17. Provetta post centrifugazione contenente il precipitato (residuo solido sul fondo) e surnatante*

Il materiale viene successivamente sottoposto a due cicli di lavaggio con etanolo. Al fine di incrementare l'efficacia di ciascun lavaggio e agevolare la dispersione dell'etanolo tra le particelle del precipitato, si esegue un trattamento con ultrasuoni della durata di 15 minuti, seguito da un'agitazione meccanica. Una volta ottenuta una dispersione omogenea del precipitato nell'etanolo, si procede con una centrifugazione per separare nuovamente il surnatante dalla fase solida. Al termine della terza ed ultima centrifugazione, l'etanolo viene rimosso e le provette contenenti il materiale vengono lasciate sotto cappa per un periodo di due giorni, coperte da uno strato di parafilm opportunamente forato per consentire una corretta evaporazione dell'etanolo.

### **Calcinazione**

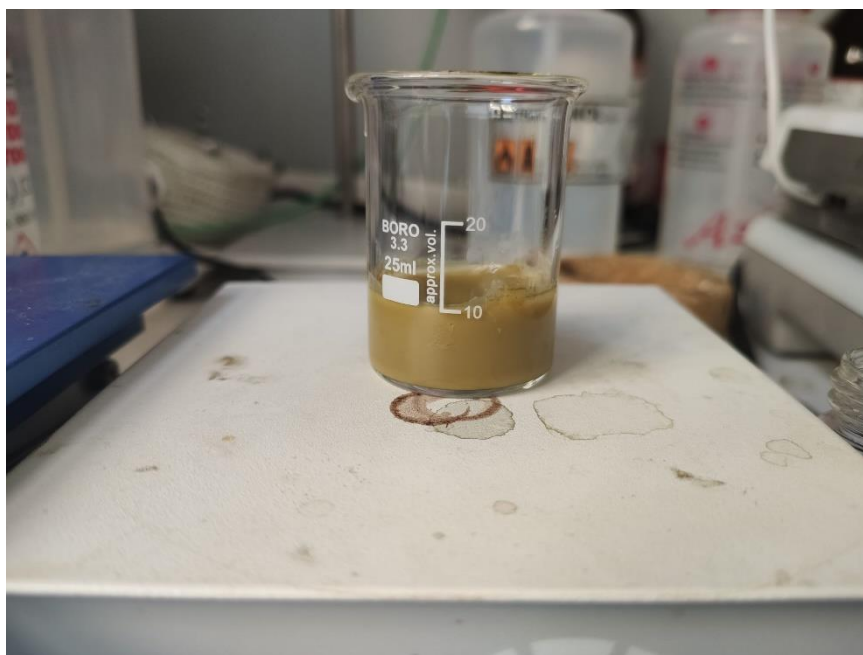
Dopo due giorni, il materiale essiccato viene prelevato dai tubi da centrifuga e macinato manualmente utilizzando un mortaio. La fine polvere ottenuta viene poi distribuita su diverse navicelle in allumina e sottoposta a calcinazione all'interno di una muffola. Questa fase di calcinazione ha lo scopo di incrementare la cristallinità del campione e di eliminare l'umidità residua nel sistema. Sebbene una temperatura di calcinazione elevata aumenti l'efficienza del processo, essa può provocare il collasso dei pori, comportando una riduzione dell'area superficiale specifica del catalizzatore. I parametri impostati nella muffola sono i seguenti:

- Temperatura: 250 °C.
- Tempo: 2 ore.

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

## ***Protocollo di sintesi per precipitazione in ambiente acquoso***

Nella procedura di sintesi tramite semplice precipitazione in ambiente acquoso, non si fa ricorso all'uso di micelle. Di conseguenza, non si rende necessario l'impiego né del tensioattivo (Brij C10), né della fase organica (cicloesano), né del co-surfattante (1-butanolo). La preparazione dei reagenti segue il protocollo precedentemente descritto, rispettando le quantità riportate nella Tabella 5 sia per i precursori sia per il precipitante. I precursori, analogamente alla sintesi mediante precipitazione in micelle inverse, vengono disciolti in 5,4 mL di acqua bidistillata. La soluzione acquosa così ottenuta viene trasferita in un becher e mantenuta in agitazione costante tramite agitatore magnetico. Successivamente, si procede con l'aggiunta dell'agente precipitante, ovvero l'ammoniaca, in un volume pari a quello della soluzione acquosa (5,4 mL). In questo caso, non è stata sperimentata la sintesi con NaOH, poiché, in assenza di rame tra i precursori, non vi è la necessità di evitare la complessazione di tale elemento. Il sistema viene lasciato in agitazione per soli 30 minuti, dato che l'ammoniaca non deve diffondere all'interno delle micelle. In Figura 18 è riportato lo stato finale della precipitazione senza micelle inverse e nel caso di assenza del sale di rame.



*Figura 18. Fase finale della sintesi per precipitazione in ambiente acquoso.*

# Tecniche di caratterizzazione

## *Analisi XRD*

Tra le tecniche di caratterizzazione più diffuse per studiare la struttura dei materiali cristallini vi è la diffrazione dei raggi X. L'analisi XRD è ampiamente utilizzata grazie ai numerosi vantaggi che offre, tra cui la rapidità e la capacità di mantenere inalterata la materia. Generalmente, quando si parla di raggi X s'intendono radiazioni elettromagnetiche la cui lunghezza d'onda varia dai  $10^{-3}$  nm e 10 nm. I raggi X impiegati nella ricerca sui materiali presentano una lunghezza d'onda inferiore a 0,1-0,2 nm e sono conosciuti come raggi X duri. Questi si differenziano dai raggi X molli, che hanno una lunghezza d'onda maggiore e quindi un'energia inferiore. Nel contesto dello spettro elettromagnetico, i raggi X si trovano tra i raggi  $\gamma$  e i raggi UV, con una lunghezza d'onda significativamente più corta rispetto alla luce visibile. Questa caratteristica permette di analizzare strutture estremamente piccole, invisibili con un microscopio convenzionale. L'analisi XRD si dipana in diversi momenti. Inizialmente si direziona un fascio di raggi X verso il campione che si vuole esaminare, ciò genera un fenomeno noto come diffrazione. Segue la fase di rilevazione, in cui si misura l'intensità dei raggi X diffusi in base all'angolo di diffrazione. Infine, i dati raccolti vengono esaminati per comprendere come sono disposti gli atomi, le fasi cristalline presenti all'interno del campione e per calcolare la dimensione media dei cristalliti.

## *Fondamenti teorici della diffrazione*

La distanza che vi è tra gli atomi di un cristallo è comparabile alle lunghezze d'onda dei raggi X. Per tal motivo, quando i raggi X colpiscono un cristallo, si verifica la diffrazione. Un cristallo può essere immaginato come un insieme di piani, i raggi X devianti da questi piani possono interferire tra loro in modo costruttivo o distruttivo, in base a caratteristiche quali l'angolo di incidenza e l'orientamento del reticolo. Si verifica un'interferenza costruttiva quando la differenza di fase tra le onde deviate è un multiplo di  $2\pi$  [31].

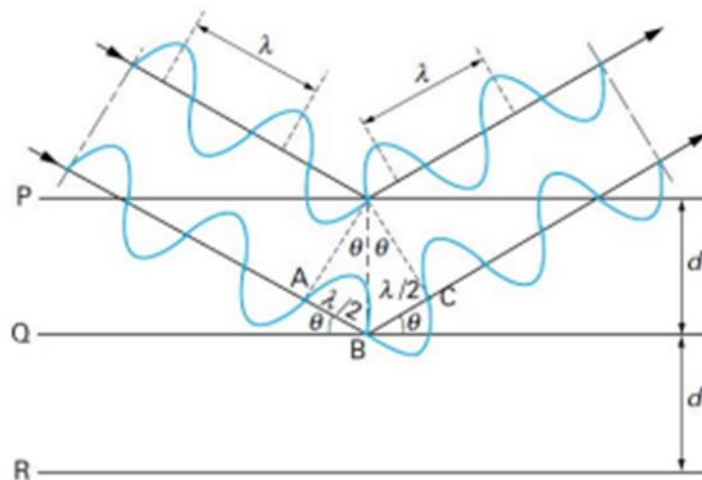


Figura 19. Rappresentazione grafica della legge di Bragg.

Questa condizione si verifica se la differenza di cammino tra i raggi deviati dai diversi piani è un multiplo intero della lunghezza d'onda del raggio incidente, così come descritto dalla *legge di Bragg* (vedi Figura 19):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Dove:

- $n$  è un numero intero positivo;
- $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione;
- $d$  è la distanza tra due piani adiacenti;
- $\theta$  è l'angolo tra il raggio incidente e il piano del reticolo.

I differenti piani sono descritti mediante gli indici di Miller. Tale sistema di notazione utilizza i numeri interi:  $h, k, l$ .

In un cristallo cubico semplice, la distanza che intercorre tra le celle unitarie è definita da una sola costante, il parametro di cella "a". Di conseguenza, la distanza tra piani reticolari adiacenti può essere espressa come:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Da qui si ottiene l'equazione di Bragg per un reticolo cubico:

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

È fondamentale rimarcare che la diffrazione si manifesta esclusivamente quando l'interferenza tra le radiazioni è costruttiva, ovvero quando la legge di Bragg è rispettata. La rapida accelerazione e la successiva decelerazione degli elettroni dà origine alla generazione dei raggi X, che si verifica sovente all'interno di un tubo radiogeno. Tale dispositivo è formato da un'ampolla di vetro sottovuoto che contiene un catodo, di carica negativa, e un anodo. Il catodo emette elettroni sotto l'effetto del riscaldamento. Questi elettroni, accelerati verso l'anodo, che è messo a "terra", perdono la loro energia cinetica al momento dell'impatto con l'anodo, generando così raggi X. È importante sottolineare che solo l'1% dell'energia consumata dal tubo è trasformata in raggi X; il resto viene dissipato sotto forma di calore e ciò fa sì che si debba procedere al raffreddamento dell'anodo. Gli elettroni sono accelerati e indirizzati contro il target che all'impatto trasferiscono la loro energia cinetica ai fotoni di radiazione X. Con questa pratica possiamo calcolare l'energia dei fotoni prodotti. Aumentando le frequenze si hanno energie maggiori invece aumentano le lunghezze d'onda si hanno energie inferiori.

$$e V = h v_{max} = h \frac{c}{\lambda_{min}}$$

Dove:

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

La maggior parte degli elettroni subisce numerose collisioni, perdendo energia ed emettendo fotoni con energia inferiore a  $h\nu_{max}$ . Di conseguenza, lo spettro dei raggi X emessi dal tubo radiogeno presenta diverse lunghezze d'onda, noto come radiazione continua o bianca.

L'intensità della radiazione varia con la lunghezza d'onda e dipende dalla tensione applicata e dal tipo di metallo dell'anodo. Aumentando la differenza di potenziale al catodo, cresce l'energia cinetica degli elettroni e si riduce la lunghezza d'onda minima ottenibile.

A seguito di collisioni ad alta velocità tra elettroni si possono osservare, nello spettro dei raggi X generati, delle linee caratteristiche. Queste linee si formano quando gli elettroni accelerati che hanno un'energia elevata colpiscono l'anodo e ciò causa l'espulsione di un elettrone interno dal guscio K. Ciò porta alla riorganizzazione della nuvola elettronica in quanto si assiste al moto di un elettrone dello strato più esterno per ricoprire la vacanza. Durante la transizione viene rilasciata energia sotto forma di raggi X, questi ultimi hanno una lunghezza d'onda specifica. È importante sottolineare che la posizione delle linee caratteristiche dipende dal metallo di cui è composto l'anodo.

## ***Il diffrattometro***

Per eseguire un'analisi di diffrazione a raggi X si utilizza un diffrattometro (Figura 20). Questo strumento è composto da una sorgente di raggi X, un goniometro, un rivelatore e un sistema di analisi dei dati. La sorgente emette un fascio di raggi X che colpisce il campione, causando la diffrazione. Durante l'analisi il campione deve essere fermo, mentre il tubo radiogeno ed il rivelatore ruotano intorno ad esso. La struttura del sistema fa sì che l'angolo di rotazione sia misurato dal goniometro, il tubo ruoti di un angolo  $\theta$ , mentre il rivelatore si sposti di  $2\theta$ . Questa rotazione permette di modificare l'angolo con cui i raggi X colpiscono il campione. Durante questo processo, viene misurata l'intensità dei raggi X che vengono diffratti per creare un diffrattogramma. I risultati ottenuti vengono poi confrontati con i dati di riferimento del JCPDS, per confermare che il campione analizzato presenti la struttura prevista.

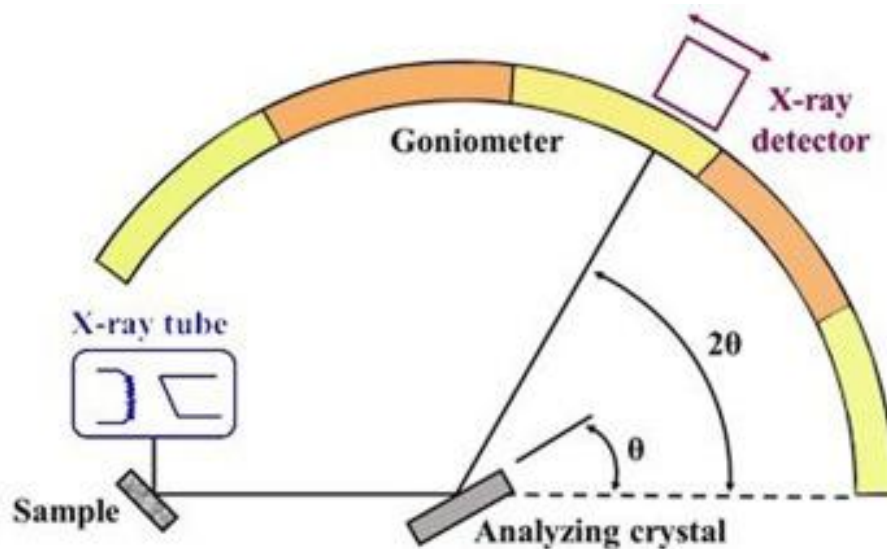


Figura 20. Rappresentazione grafica di un diffrattometro [32].

### ***Equazione di Scherrer per il calcolo della dimensione media dei cristalliti***

La diffrazione dei raggi X può essere utilizzata per fornire informazioni sulla dimensione dei cristalliti, monocristalli nanometrici che compongono un materiale policristallino. Il calcolo dimensionale si ottiene attraverso l'equazione di Scherrer (1918), di seguito descritta:

$$d = \frac{K \lambda}{FWHM \cos \theta}$$

Dove:

- d: dimensione media
- K è un fattore di forma che varia in base alla forma e alla dimensione dei cristalli
- $\lambda$  è la lunghezza d'onda dei raggi X
- FWHM è la larghezza del picco di diffrazione in esame, misurata a metà della sua altezza
- $\theta$  è l'angolo di diffrazione

L'equazione di Scherrer può essere utilizzata per ogni picco nel diffrattogramma e consente di stimare la dimensione media dei cristalli nella direzione della diffrazione. Inoltre, permette di effettuare valutazioni sulla granulometria e di osservare le variazioni che si verificano nel materiale a seguito dei trattamenti.

## ***Strumentazione per analisi XRD***

Le analisi sono effettuate mediante l'uso del diffrattometro X'Pert Philips PW3040, impostando una radiazione Cu K $\alpha$  (con lunghezza d'onda pari a 1,541874 Å e differenza di potenziale applicata pari a 40 kV), facendo variare l'angolo  $2\theta$  tra 5° e 90°, con uno step di 0,02° della durata di 1 secondo ciascuno. Nell'equazione di Scherrer è stato utilizzato K pari a 0,9 per il calcolo della dimensione dei cristalliti.

## ***Analisi mediante l'adsorbimento/desorbimento di azoto (N<sub>2</sub>)***

L'adsorbimento di gas è essenziale per la caratterizzazione di numerosi materiali; l'azoto, nello specifico, è il gas più utilizzato come adsorbente. L'adsorbimento-desorbimento di azoto permette di valutare l'area superficiale specifica BET ( $S_{BET}$ ), la distribuzione volumetrica dei pori e la loro struttura attraverso l'analisi dell'isoterma, di cui si discuterà nelle sezioni successive. Il processo di determinazione avviene quando un solido, noto come adsorbente, interagisce con delle miscele fluide, denominate adsorbato. Durante l'adsorbimento, le molecole del fluido si accumulano sulla superficie del solido.

Si distinguono due tipi di adsorbimento:

1. Fisico: si parla di fisisorbimento, coinvolge forze intermolecolari deboli, è reversibile e dipende unicamente dalle caratteristiche dell'adsorbente;
2. Chimico: si definisce chemisorbimento, implica forti legami chimici intramolecolari, è irreversibile e dipende sia dall' adsorbente che dall' adsorbato.

Nei materiali porosi l'analisi avviene mediante l'adsorbimento fisico di un gas. Per effettuare la determinazione di  $S_{BET}$  e delle caratteristiche della porosità si misura il volume di gas adsorbito a temperatura costante. Come precedentemente menzionato, questa tecnica consente di indagare la porosità del materiale. È quindi fondamentale classificare i pori in base alle loro dimensioni: macropori (diametro superiore a 50 nm), mesopori (diametro compreso tra 2 e 50 nm) e micropori (diametro inferiore a 2 nm). Il termine "nanoporo" si riferisce a tutti i pori con un diametro inferiore a 100 nm [32].

## ***Analisi BET (Modello di Brunauer–Emmett–Teller)***

Il modello di Brunauer–Emmett–Teller (1938) è la procedura più diffusa per l'interpretazione dei dati ottenuti mediante l'analisi di adsorbimento-desorbimento descritta sopra. Il modello BET rappresenta un'estensione della teoria inizialmente proposta da Langmuir e implica la formazione di più strati di molecole adsorbite.

Si fonda su quattro ipotesi principali:

- Le molecole di gas si adsorbono fisicamente sulla superficie del solido, formando più strati.
- Le molecole di gas interagiscono solo con gli strati immediatamente vicini.
- La teoria di Langmuir è applicabile a ciascuno degli strati formati.

- L'entalpia di adsorbimento del primo strato è costante e superiore a quella degli strati successivi, che è considerata pari all'entalpia di condensazione del gas.

Il gas utilizzato in questa analisi è l'azoto, che durante l'esperimento si adsorbe sulla superficie del solido alla temperatura di condensazione (77 K). Nei mesopori e nei macropori, durante l'analisi, il gas viene inizialmente adsorbito, formando un monostrato. Con l'aumento della pressione parziale ( $p/p_0$ ), si sviluppa un multistrato che culmina con il completo riempimento dei pori. Le molecole aggiuntive formano strati sovrapposti, portando all'adsorbimento multistrato, che può essere analizzato utilizzando il modello BET per determinare l'area superficiale. La distribuzione granulometrica dei pori può essere calcolata utilizzando il modello NLDFT.

Nei micropori, invece, l'adsorbimento avviene rapidamente in funzione della pressione fino alla completa saturazione dei pori [32][33].

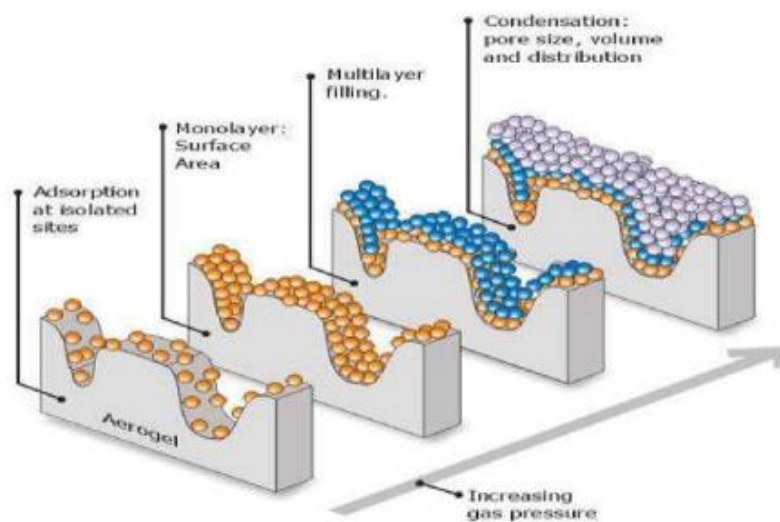


Figura 21. Rappresentazione grafica dei vari step di adsorbimento [34].

### ***Adsorbimento su di una superficie piana***

Il modello di Langmuir descrive l'adsorbimento monostrato dei gas su una superficie piana. A differenza di quanto avviene nella BET, il numero di siti di adsorbimento rimane costante. All'equilibrio, il tasso di desorbimento del vapore dai siti occupati coincide con quello sui siti non occupati.

Ciò è descritto dall'equazione:  $K_d = K_a P(1 - \theta)$

Dove:

Il modello di Langmuir descrive l'adsorbimento monostrato dei gas su una superficie piana. A differenza di quanto avviene nella BET, il numero di siti di adsorbimento rimane costante. All'equilibrio, il tasso di desorbimento del vapore dai siti occupati coincide con quello sui siti non occupati.

Ciò è descritto dall'equazione:  $K_d = K_a P(1 - \theta)$



Dove:

- $k_d$ : costante di desorbimento

- $k_a$ : costante di adsorbimento

- $P$ : pressione di equilibrio

- $\theta$ : frazione di siti occupati

Esplicitando  $\theta$  si ricava:

$$\theta = \frac{(k_a/k_d)^P}{1+(k_a/k_d)^P}$$

$\theta$  è direttamente proporzionale a  $Q$ , intesa come la quantità di vapore adsorbito per unità di massa. Da cui:

$$Q = Q_m \frac{(k_a/k_d)^P}{1+(k_a/k_d)^P}$$

Dove  $Q_m$  è la capacità monostrato del vapore adsorbito sul solido.

Quando il rapporto tra la costante di adsorbimento e quella di desorbimento ( $\frac{k_a}{k_d}$ ) è  $\ll 1$  la relazione è lineare; quando, invece, dal rapporto si ottiene  $\gg 1$   $Q$  si avvicina a  $Q_m$  asintoticamente.

Fin qui si è descritto l'adsorbimento monostrato, mentre, l'adsorbimento multistrato viene determinato utilizzando la teoria BET.

Prendendo in esame l'equazione: 
$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{C x}{(1-x)[1+(C-1)x]}$$

In cui:

- $Q$ : quantità di vapore adsorbito
- $Q_m$ : la capacità monostrato del vapore adsorbito sul materiale
- $x$ : rapporto tra la pressione di equilibrio ( $P$ ) e la pressione di saturazione ( $P_0$ ) a data  $T$ .
- $C$ : costante

Riarrangiando l'equazione  $\frac{Q}{Q_m}$ , si può scrivere: 
$$\frac{x}{Q(1-x)} = \frac{(C-1)x}{C Q_m} + \frac{1}{C Q_m}$$

Riportando i valori in un grafico cartesiano, dove nelle ordinate sono riportati i valori di  $x$  e nelle ascisse  $x/[Q(1-x)]$ , si ottiene una retta da cui si ricavano  $C$  e  $Q_m$  in un intervallo dove la  $x$  è compresa tra 0.05 e 0.30. Al di fuori di questo intervallo, il modello BET perde validità [35].

### ***Isoterme di adsorbimento***

Una isoterma di adsorbimento (vedi Figura 22) è una rappresentazione grafica che correla l'adsorbimento di una sostanza (adsorbato) sulla superficie di un materiale (adsorbente) ad una

temperatura costante. L'isoterma di adsorbimento risulta essere il metodo più utilizzato per ricavare la quantità di gas adsorbito.

Nel 1985 sono state distinte 6 tipi di isoterme di fisisorbimento all'interno della classificazione IUPAC. Sebbene negli ultimi decenni siano state identificate nuove tipologie per specifiche strutture porose, la classificazione originale rimane tutt'oggi la più utilizzata. Questa si basa sulle diverse strutture dei pori e sul meccanismo di adsorbimento che ne deriva. Di seguito è riportata la classificazione IUPAC (1985):

Le isoterme reversibili di tipo I, sono caratteristiche di solidi microporosi con superfici esterne ridotte (es. zeoliti e ossidi porosi), sono concave rispetto all'asse  $p/p_0$ , e hanno un adsorbimento limite. All'interno di questa categoria si distinguono ulteriormente le isoterme in tipo a e b. Nel primo sottogruppo rientrano le isoterme di tipo I caratterizzate da materiali microporosi, di dimensioni nanometriche. Nel secondo sottogruppo, rientrano invece le isoterme con pori più ampi e mesopori stretti.

Le isoterme reversibili di tipo II sono presenti nei materiali macroporosi o in quelli non porosi. In tali materiali la forma è dovuta all'adsorbimento monostrato-multistrato anche se la pressione relativa è molto alta. In generale, lo spessore del multistrato adsorbito sembra aumentare senza limiti quando  $p/p_0 = 1$ .

-Le isoterme di tipo III, sono rilevabili in quei materiali in cui non si forma chiaramente un monostrato adsorbito e le interazioni tra l'adsorbente e l'adsorbato sono piuttosto deboli.

Le isoterme di tipo IV sono date da adsorbenti mesoporosi. Il loro andamento è simile a quello delle isoterme di tipo II per l'adsorbimento monostrato-multistrato, che però è in questo caso seguito dalla condensazione dei pori. In tale classe, l'isoterma raggiunge un plateau finale di saturazione. È possibile distinguere tra due tipologie, nel caso dell'isoterma di Tipo IVa la condensazione capillare è seguita da isteresi, mentre nel tipo IVb vi sono isoterme reversibili con adsorbenti dotati di mesopori di larghezza ridotta.

Le isoterme di tipo V sono tipiche di adsorbenti microporosi e mesoporosi idrofobici. Nell'intervallo a basso rapporto  $p/p_0$ , la loro forma ricorda quella delle isoterme di tipo III, mentre ad un intervallo più alto si assiste ad un riempimento dei pori.

Le isoterme reversibili di Tipo VI sono tipiche di materiali non porosi e altamente uniformi. I loro gradini sono rappresentativi dell'adsorbimento strato per strato.

Bisogna tenere presente che la teoria di BET può essere applicata solo ai materiali che presentano isoterme di tipo II e IV [35].

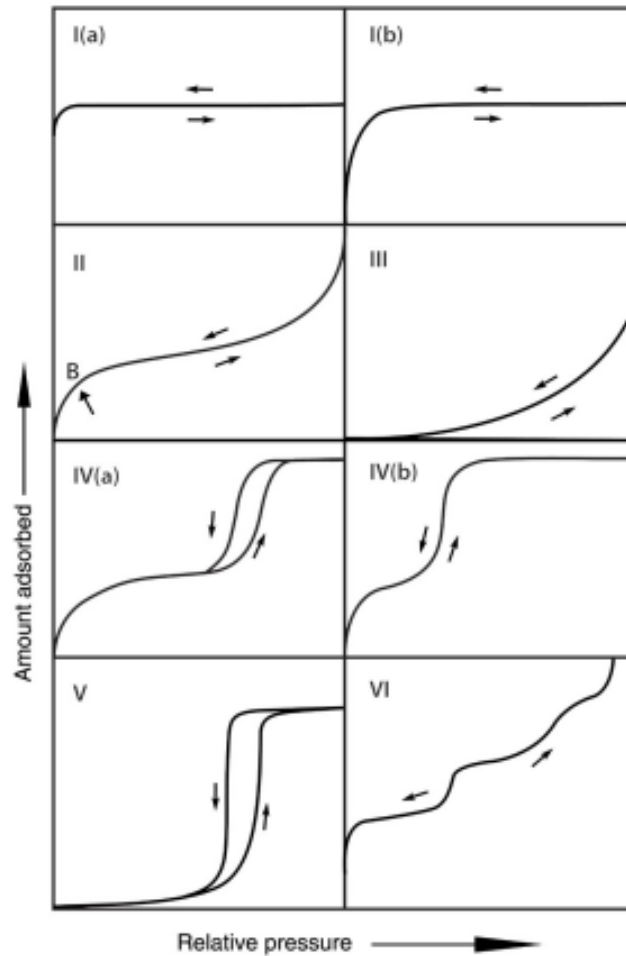


Figura 22. Rappresentazione grafica delle diverse tipologie di isoterme [35].

### ***Adsorbimento su di una superficie piana***

Dall'analisi delle isoterme di fisisorbimento si può ricavare la morfologia della porosità. Solitamente, la curva di desorbimento e quella di adsorbimento sono diverse a causa di fenomeni di condensazione capillare.

Secondo la classificazione IUPAC, si possono distinguere chiaramente cinque tipi di cicli di isteresi:

- Il ciclo H1 Associato a materiali con mesopori uniformi. Sono caratterizzati da un loop stretto e ripido, indicano una condensazione ritardata durante l'adsorbimento con effetti di rete minimi.
- Il ciclo H2 è tipico di solidi con strutture porose maggiormente complesse, gli effetti di rete sono più importanti. Gli H2(a) il ramo di desorbimento è ripido a causa del blocco dei pori che si trovano in un range dimensionale ristretto. Nel caso del ciclo di H2(b) il fenomeno è meno presente in quanto i pori bloccati sono distribuiti in maniera più variegata.
- Il ciclo H3: hanno un ramo di adsorbimento che ricorda un'isoterma di tipo II e un limite inferiore di desorbimento. Sono tipici di alcune argille.

- Il ciclo H4 vi è una combinazione di caratteristiche dei tipi I e II, hanno un assorbimento più pronunciato a bassi valori di  $p/p_0$ . Tale ciclo è tipicamente presente nelle zeoliti e nei carboni micro e mesoporosi.
- Il ciclo H5, riconducibile a strutture mesoporose con pori aperti o parzialmente ostruiti. Sebbene sia presente nelle silici template esagonali tappate, tale ciclo è piuttosto raro.

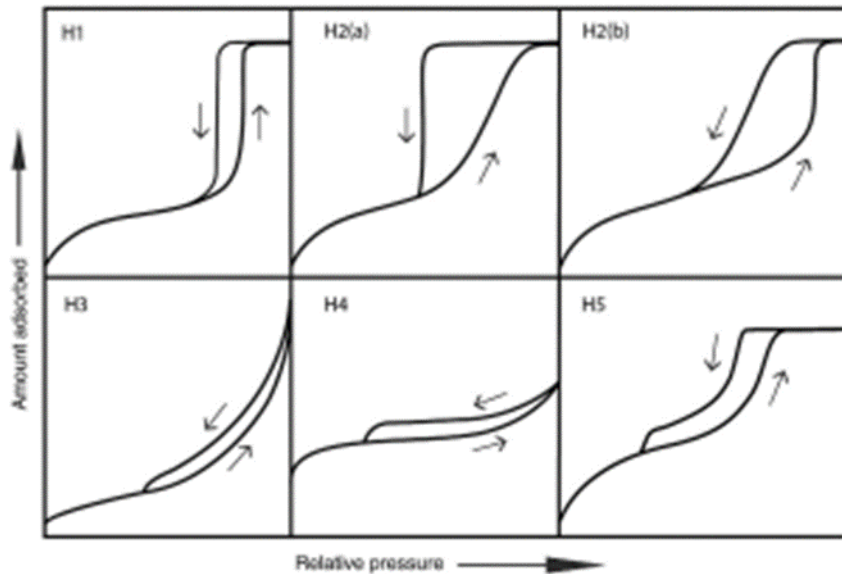


Figura 23. Rappresentazione grafica isteresi nelle isoterme [35].

Il metodo BET, come già detto in precedenza, è oggi il metodo più sato per valutare l'area superficiale dei materiali porosi. L'equazione BET è comunemente applicata nella sua forma lineare:

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

In cui:

- $n$  è la quantità specifica adsorbita alla pressione relativa  $p/p^0$ , mentre  $n_m$  rappresenta la capacità specifica del monostato. Affinché si possa determinare  $n_m$ , si utilizza l'equazione sopraindicata nel range di pressione relativa tra 0,05 e 0,3.

- $C$  è un parametro connesso all'energia di adsorbimento del monostato. Tale valore fornisce informazioni utili per quanto riguarda la forma isoterma nell'intervallo BET; se  $C \geq 80$  allora il ginocchio dell'isoterma è netto e il punto B è definito, se  $C < 50$ , il punto B non è ben definito e l'adsorbimento monostato e quello multistato sono sovrapposti, per cui risulta complicato

interpretare  $n_m$ . Nei casi in cui  $C$  sia inferiore a 2, il metodo BET non può essere applicato. Da tale tecnica si può ricavare l'area superficiale BET (m<sup>2</sup>/g) [36].

### ***Porosimetria***

La tecnica della porosimetria consente di determinare alcuni dei più importanti aspetti strutturali dei materiali porosi, come il diametro, il volume e la distribuzione dei pori. Queste proprietà vengono stimate a partire dall'equazione di Kelvin modificata, utilizzata nel modello proposto da Barrett, Joyner ed Halenda (BJH).

Nei pori cilindrici l'equazione diviene:

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

Dove:

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

È opportuno tenere presente che il modello BJH, sebbene molto utilizzato nella ricerca, ha rivelato limiti considerevoli nell'analisi di pori estremamente piccoli (<7-8 nm).

### ***Misure di adsorbimento di azoto***

La caratterizzazione dei campioni sintetizzati comporta diverse fasi. Inizialmente il campione deve essere pesato, in quanto è opportuno che il suo peso non sia né inferiore ai 40 mg, né superiore agli 80 mg. Successivamente, il campione viene posizionato in una buretta da 9 mm, in cui è inserita un'asta di vetro, che consente di ridurre il volume vuoto all'interno della buretta e di mantenere stabile la posizione del campione durante l'adsorbimento dell'azoto. In seguito, la buretta deve essere avvitata alla stazione di degas, in cui si procede alla deumidificazione e alla rimozione di altri possibili contaminanti. La fase iniziale ha una durata di circa tre ore e viene condotta ad una temperatura di 120°. Dopo l'operazione di degasaggio, si controlla nuovamente il peso della buretta e si passa alla fase successiva: l'analisi campionaria, in cui si effettua la misurazione dell'adsorbimento di N<sub>2</sub> a -196 °C.

## ***Spettroscopia ultravioletta (UV-Vis)***

La spettroscopia UV-Vis è una tecnica analitica e non distruttiva che misura le proprietà dei campioni nell'intervallo di lunghezze d'onda della luce UV-Vis, compreso tra 190 e 1100 nm. Tale tecnologia consente di stabilire quanta luce di una determinata lunghezza d'onda attraversa il campione e quanta invece, viene assorbita, misura quindi l'assorbimento [37].

### ***Misure di spettroscopia UV-Vis***

La spettroscopia UV-Vis funziona facendo passare un raggio di luce attraverso un materiale. Quando la luce colpisce il campione, una parte viene riflessa e un'altra parte attraversa il materiale, in questo caso si parla di rifrazione. Nei materiali che assorbono la luce, una parte del raggio luminoso viene assorbita. Questo assorbimento segue la legge di Lambert-Beer [38].

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Dove l'assorbimento (A) è dato da:

T: trasmissione

$I_0$ , I: intensità del raggio di misura prima/dopo il passaggio attraverso il campione;

$\varepsilon$ : coefficiente di assorbimento molare;

c: concentrazione della soluzione;

d: lunghezza del percorso del raggio di misura nel campione.

È opportuno sottolineare che la trasmissione e l'assorbimento sono adimensionali. Inoltre, la trasmissione descritta in % viene sovente moltiplicato per 100.

Questa legge può essere utilizzata anche con le polveri, questi casi, però, l'analisi può risultare difficile. I frammenti della polvere, disposte randomicamente, causano una riflessione diffusa, la luce quindi si dipana in tutte le possibili direzioni. Inoltre, quando le particelle della polvere sono simili alla lunghezza d'onda della luce, la riflessione, la rifrazione e la diffrazione si combinano, rendendo l'analisi inaccurata.

Per misurare l'assorbimento luminoso di un campione su un intervallo di lunghezza d'onda, lo strumento utilizzato è lo spettrofotometro [39]. Questo dispositivo è costituito da una sorgente di radiazioni, un sistema ottico, o monocromatore, per isolare una stretta banda di lunghezze d'onda dall'intero spettro emesso dalla sorgente, il campione e un rilevatore che misura l'intensità della luce che attraversa la materia esaminata.

Gli spettrofotometri possono essere a raggio singolo, dove il raggio luminoso segue un percorso definito, o a raggio doppio, in cui la luce passa in due differenti percorsi, uno contenente il campione e l'altro un riferimento. È la tecnica a raggio doppio quella attualmente più utilizzata.

Lo spettrofotometro adoperato in laboratorio per la sintesi della nanoceria è il modello: Varian Cary 5000 nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 200 e 600 nm. L'analisi richiede l'esecuzione di una prova su un campione noto per definire la baseline, prima di procedere con la misurazione vera e propria dei provini.

## ***Spettroscopia XRF (X-Ray Fluorescence) XRF***

La spettrofotometria a fluorescenza a raggi X (XRF, X-ray Fluorescence Spectroscopy) rappresenta una tecnica avanzata di spettroscopia di emissione basata sui raggi X, finalizzata all'identificazione degli elementi chimici presenti all'interno di un campione. Questa metodica consente, infatti, di determinare la presenza di specifici elementi e, mediante l'adozione di una corretta procedura di misura e un'accurata analisi dei dati, di quantificare la loro concentrazione nel campione in esame.

Il principio operativo della tecnica si basa sull'impiego di radiazioni X aventi energia e intensità adeguate, capaci di indurre un effetto fotoelettrico, ossia la creazione di una vacanza elettronica in uno degli strati interni dell'atomo di un elemento. Successivamente, questa vacanza viene colmata da un elettrone proveniente da uno degli strati più esterni. Durante questo processo di ricombinazione, si verifica una transizione di diseccitazione, che porta all'emissione di un fotone la cui energia risulta pari alla differenza tra i livelli energetici delle due posizioni elettroniche coinvolte nella transizione.

## Discussione dei risultati

In questo capitolo verranno affrontate le analisi effettuate sui campioni prodotti durante l'attività di laboratorio, verranno discusse le principali caratteristiche chimico-fisiche che distinguono le diverse preparazioni. Nello specifico le caratterizzazioni effettuate sono la diffrazione a raggi X, spettroscopia UV-Vis e adsorbimento di N<sub>2</sub>. In Tabella 6 è riportata la nomenclatura dei campioni sintetizzati e caratterizzati.

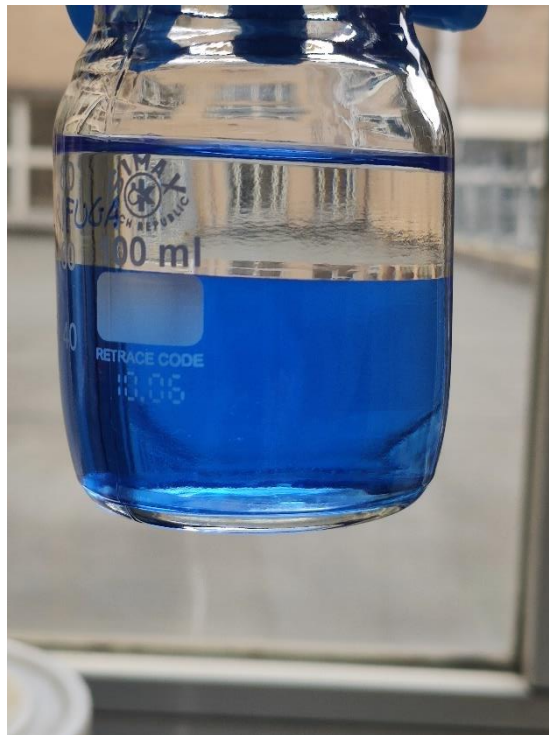
Tabella 6. Nomenclatura campioni

Sigla	Metodo	Agente precipitante	% in moli di Cu nominale	% in peso di Cu nominale	% in peso di Cu XRF
CeO <sub>2</sub> RM-NC	“reverse micelle”	NH <sub>3</sub> conc.	0	–	–
Cu7.5-CeO <sub>2</sub> RM-NC	“reverse micelle”	NH <sub>3</sub> conc.	7.5	2.9	1.6
Cu15-CeO <sub>2</sub> RM-NC	“reverse micelle”	NH <sub>3</sub> conc.	15	6.1	2.8
Cu15-CeO <sub>2</sub> RM-Na	“reverse micelle”	NaOH (2M)	15	6.1	7
Cu15-CeO <sub>2</sub> RM-N1	“reverse micelle”	NH <sub>3</sub> 1M	15	6.1	9.5



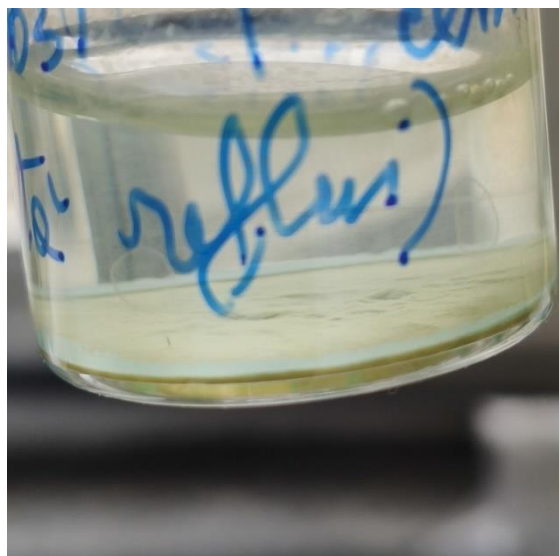
## *Analisi XRF*

Durante le sintesi con ammoniaca concentrata, si è notato che i reflui ottenuti presentavano una colorazione tendente al blu (vedi Figura 24). Si è attribuito questo colore dei reflui alla presenza di Cu complessato dall'ammoniaca; quindi, un primo tentativo per evitare la perdita di rame è stato quello di diminuire la concentrazione dell'ammoniaca.



*Figura 24. Reflui della sintesi con precipitante ammoniaca concentrata.*

Così facendo però si sono ottenute rese in grammi di prodotti ottenuti bassi ed inoltre si è osservata la presenza di un residuo solido dei reflui ad ulteriore riprova della mancata precipitazione della ceria (vedi Figura 25).



*Figura 25. Reflui della sintesi con precipitante ammoniaca diluita.*

Questo perché la concentrazione dell'ammoniaca per evitare la complessazione del rame non era sufficiente a far precipitare tutta la CeO<sub>2</sub>. Per evitare la complessazione del rame e la completa precipitazione della CeO<sub>2</sub> si è proposto l'uso dell'idrossido di sodio come agente precipitante. Tale ipotesi è stata poi confermata dall'analisi XRF (vedi Tabella 7).

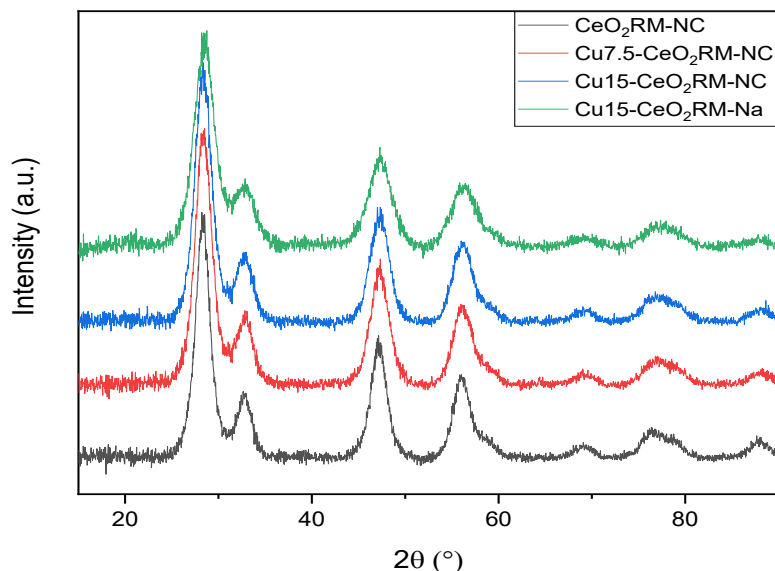
Tabella 7. Analisi XRF

Sample	% in peso di CeO <sub>2</sub>	% in peso di CuO	% in peso di Cu	% in peso nominale Cu	% in peso nominale di CuO
CeO <sub>2</sub> RM-NC	100	–	–	–	–
Cu7.5-CeO <sub>2</sub> RM-NC	97.8	1.97	1.6	2.9	3.6
Cu15-CeO <sub>2</sub> RM-NC	96.1	3.52	2.8	6.1	7.54
Cu15-CeO <sub>2</sub> RM-Na	91.3	8.7	7	6.1	7.54
Cu15-CeO <sub>2</sub> RM-N1	84.2	14.5	11.6	6.1	7.54

Dall'analisi XRF si può notare come il campione precipitato con NaOH (Cu15-CeO<sub>2</sub> RM-Na) presenta un valore in percentuale di peso simile al nominale, ottenendo così la conferma che cambiando precipitante si evita la perdita del Cu. Invece nel caso del campione precipitato con ammoniaca diluita (Cu15-CeO<sub>2</sub> RM-N1) in questo caso con concentrazione 1M, si osserva una percentuale in peso di Cu più alta, questo risultato conferma le osservazioni effettuate sui reflui, ovvero una corretta precipitazione del rame ma una precipitazione incompleta per la ceria, dando così dei valori in percentuale di Cu presente più alti del nominale. Infine, per il sistema precipitato con ammoniaca concentrata (Cu7.5-CeO<sub>2</sub> RM-NC, Cu15-CeO<sub>2</sub> RM-NC) si nota una minor presenza di rame rispetto a quella attesa. Per il campione Cu15-CeO<sub>2</sub> RM-N1, a seguito delle osservazioni fatte, si è deciso di non proseguire con le caratterizzazioni, in quanto la precipitazione con ammoniaca diluita alla concentrazione 1M non portava a risultati soddisfacenti.

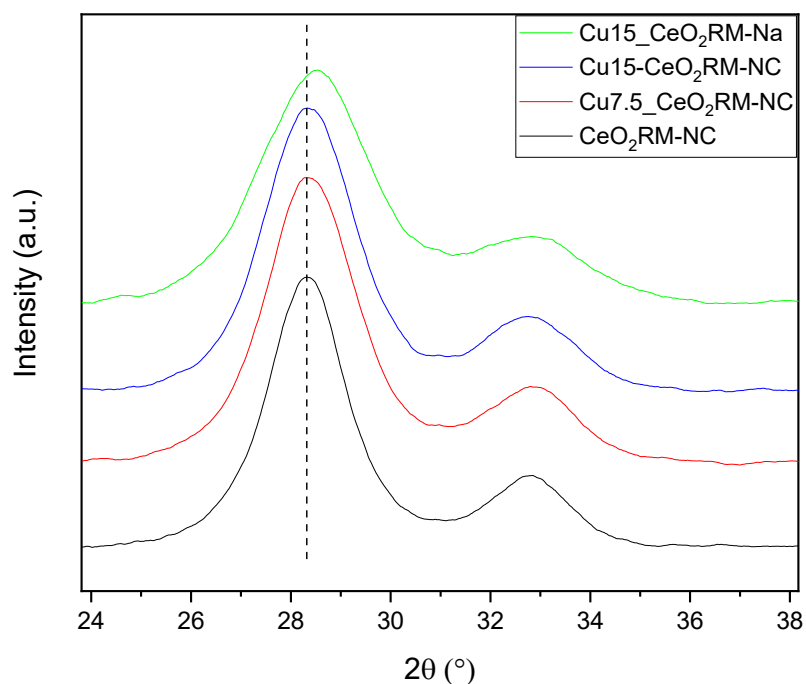
## Analisi XRD

Gli spettri sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro X'Pert Phillips con radiazione Cu K $\alpha$  (1,541874 Å) e un rivelatore PIXcel 1D. La scansione è stata effettuata in un range di 2 $\theta$  da 5° a 90°.



*Figura 26. Spettri XRD della Ceria pura (CeO<sub>2</sub> RM-NC), del catalizzatore preparato con micelle inverse in presenza di ammoniaca a differenti concentrazioni di rame (Cu<sub>7.5</sub>-CeO<sub>2</sub> RM-NC) e in presenza di NaOH (Cu<sub>15</sub>-CeO<sub>2</sub> RM-Na).*

In Figura 26 sono riportati gli spettri XRD della CeO<sub>2</sub> pura, dei campioni di catalizzatore preparati con sintesi a micelle inverse a diversi contenuti di Cu (con l'uso di ammoniaca come precipitante) ed infine del campione (Cu<sub>15</sub>\_NaOH\_RM) preparato usando l'idrossido di sodio come agente precipitante. Si può osservare che, in accordo con la scheda JCPDS (34-0394), il diffrattogramma coincide con quello dell'ossido di cerio con fase fluoritica corrispondente alla struttura cubica a facce centrate. Possono essere associati i piani cristallini (111), (200), (220) e (311) a valori di 2 $\theta$  dei picchi più intensi rispettivamente pari ha: 28.5°, 33.3°, 47.1° e 56.1°. Questo è indice dell'efficacia di tale metodologia di sintesi. Si può quindi affermare che i campioni dopati con Cu preservano la struttura fluoritica della ceria e non generano ulteriori fasi cristalline (non si osservano ulteriori picchi rispetto a quelli della CeO<sub>2</sub>). In Figura 27 viene riportato un ingrandimento dello spettro visto in precedenza, in corrispondenza del picco principale a valori di 2 $\theta$  pari a 28.5°. All'umentare del contenuto di Cu osserviamo uno spostamento dei profili verso valori di 2 $\theta$  crescenti. Questi risultati suggeriscono una sostituzione isomorfa del cerio (raggio ionico Ce<sup>4+</sup> = 0.97 Å e Ce<sup>3+</sup> 1.143 Å, numero di coordinazione = 8 [40]) con il rame (Cu<sup>+</sup> = 0,7 Å e Cu<sup>2+</sup> = 0,73 Å, numero di coordinazione 4 [41]) che però va ulteriormente investigata.



*Figura 27. Ingrandimento dello spettro XRD della Ceria pura ( $\text{CeO}_2$  RM-NC), per il catalizzatore preparato con micelle inverse in presenza di ammoniaca a differenti concentrazioni di rame ( $\text{Cu7.5-CeO}_2$  RM-NC) e in presenza di NaOH ( $\text{Cu15-CeO}_2$  RM-Na).*

Attraverso l'equazione di Scherrer sono ricavate le dimensioni dei cristalliti di diverse preparazioni. I risultati, come riportato in Tabella 7, confermano l'utilità dell'uso di tale protocollo di sintesi per l'ottenimento di sistemi con dimensioni ridotte dei cristalliti

*Tabella 7. Dimensioni cristalliti calcolati con l'equazione di Scherrer*

Sample	Grandezza cristalliti
	nm
Cu15-CeO <sub>2</sub> RM-NC	3,6
Cu7.5-CeO <sub>2</sub> RM-NC	3,7
Cu15-CeO <sub>2</sub> RM-Na	3,3
CeO <sub>2</sub> RM-NC	4

Dall'analisi XRD si ha conferma del fatto che si riduce la dimensione delle particelle ottenute, mediante protocollo di sintesi a micelle inverse. Inoltre, il campione precipitato con NaOH ha visto una ulteriore diminuzione delle dimensioni.

## *Analisi di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub>*

Attraverso questa caratterizzazione vengono analizzate le proprietà tessiturali, tale misura di adsorbimento e desorbimento è stata svolta usando come fluido N<sub>2</sub> a bassa temperatura (77 K). In Figura 26 sono riportate le isoterme dei campioni riportati in precedenza nell'analisi degli spettri XRD. La forma delle curve è riconducibile a delle isoterme di tipo IV tipica nei materiali mesoporosi. Il ciclo di isteresi delle isoterme dei campioni analizzati a una forma che può essere attribuita al tipo H2, quindi possiamo supporre che i pori abbiano la forma a “collo di bottiglia”. Il campione Cu15-CeO<sub>2</sub> RM-Na invece presenta una forma del ciclo di isteresi attribuibile al tipo H3.

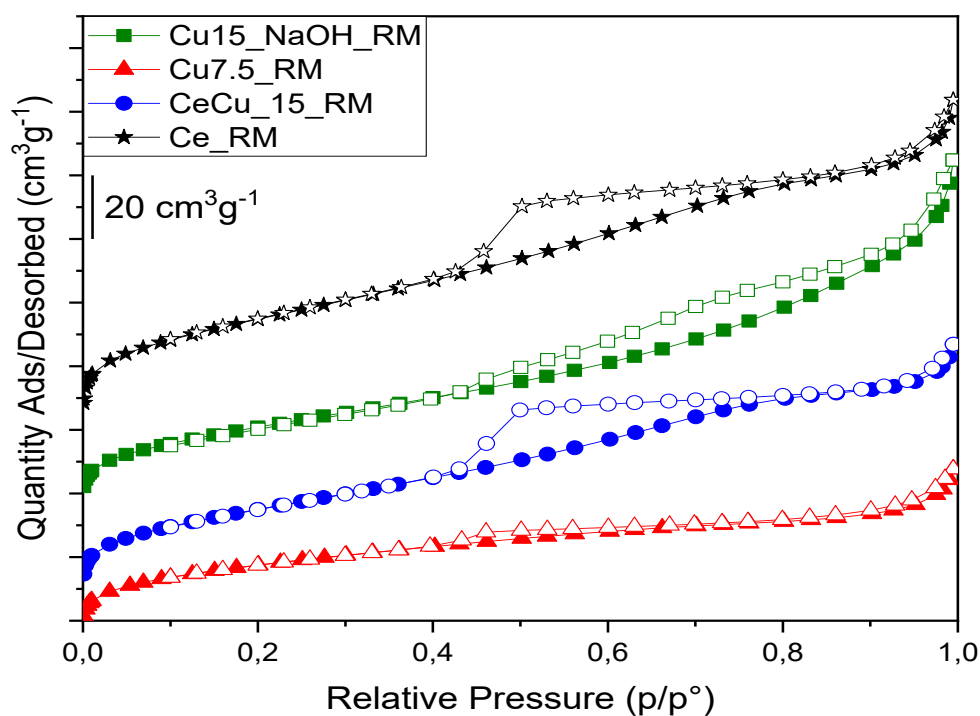


Figura 26. Isoterme di Adsorbimento/desorbimento a 77 K

In Figura 27 campioni mostrano una distribuzione dei pori che si concentra intorno a porosità di circa 3 nm, eccetto il campione che ha subito precipitazione mediante NaOH (Cu15-CeO<sub>2</sub> RM-Na) che presenta una distribuzione dei pori che si distende maggiormente a porosità più elevate.

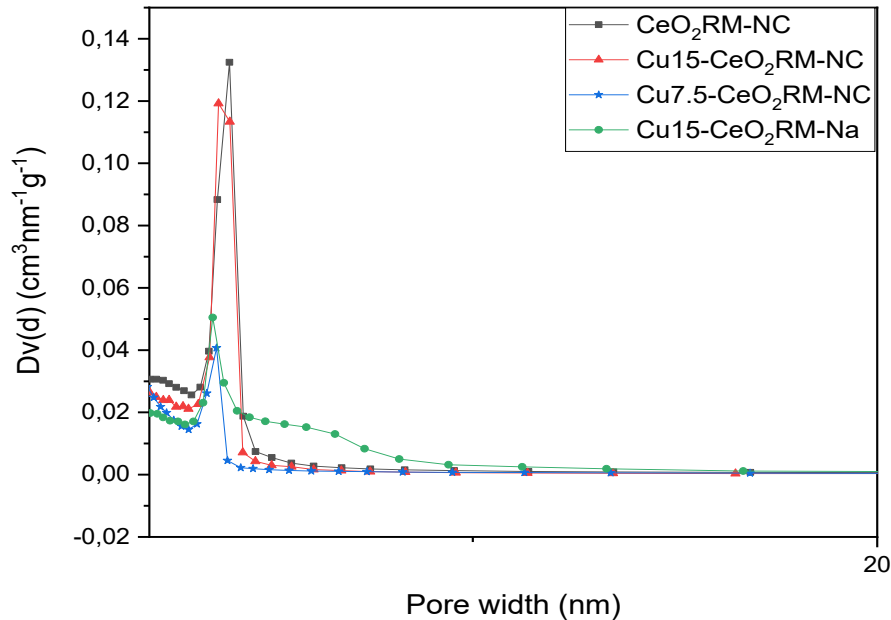


Figura 27. Distribuzione dimensionale dei pori BJH (PSD)

Nella Tabella 8 vengono riassunti i valori di area superficiale BET ( $SSA_{BET}$  [ $m^2g^{-1}$ ]) e il volume totale dei pori [ $cm^3g^{-1}$ ], unitamente alla dimensione dei cristalliti calcolati con l'equazione di Scherrer.

Tabella 8. Dimensione Cristalliti (nm), area superficiale BET ( $SSA_{BET}$  [ $m^2g^{-1}$ ]), volume totale dei pori ( $cm^3g^{-1}$ )

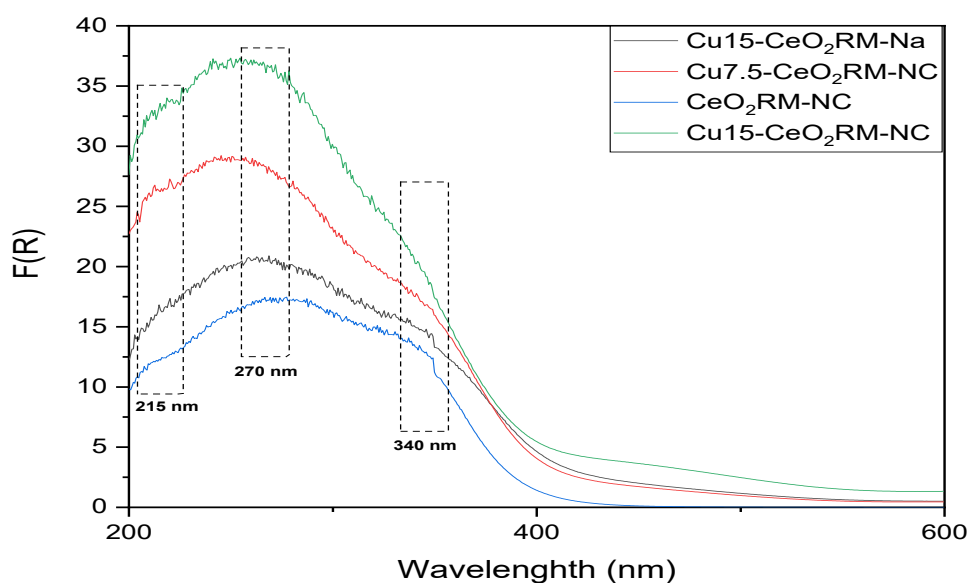
Campione	Dimensione cristalliti [nm] <sup>a</sup>	$SSA_{BET}$ [ $m^2g^{-1}$ ]	Total Pore Volume [ $cm^3g^{-1}$ ]
CeO <sub>2</sub> RM-NC	4	156	0,167
Cu7.5-CeO <sub>2</sub> RM-NC	3.7	108	0,091
Cu15-CeO <sub>2</sub> RM-NC	3.6	132	0,139
Cu15-CeO <sub>2</sub> RM-Na	3.3	116	0,168

<sup>a</sup> Calcolato usando l'equazione di Scherrer per il piano (111)

Si può notare come la dimensione dei cristalliti sia inferiore in tutti i campioni prodotti mediante precipitazione con micelle inverse.

## Spettroscopia UV-Vis

È stata effettuata la spettroscopia UV-Vis sui campioni sintetizzati mediante l'uso del protocollo di sintesi delle micelle inverse variando il contenuto di dopante (Cu), e in un caso cambiando il precipitato, passando da ammoniaca concentrata a idrossido di sodio. Gli spettri ottenuti sono riportati in figura 28, dall'assenza di transizioni riconducibili a ossidi o idrossidi di rame si può dedurre che la sintesi con micelle inverse è una tecnica efficace nel drogaggio della ceria con rame. L'assorbimento a 215 nm è dovuto al trasferimento di carica  $Ce^{3+} \leftarrow O^{2-}$ , a 270 nm; invece, l'assorbimento corrisponde al trasferimento di carica  $Ce^{4+} \leftarrow O^{2-}$ . Questo come visto nei capitoli precedenti aumenta l'attività e la selettività del catalizzatore.



**Figura 28.** Spettroscopia UV-Vis per campioni ottenuti da precipitazione con micelle inverse della Ceria pura (CeO<sub>2</sub> RM-NC), del catalizzatore preparato con micelle inverse in presenza di ammoniaca a differenti concentrazioni di rame (Cu7.5-CeO<sub>2</sub> RM-NC) e in presenza di NaOH (Cu15-CeO<sub>2</sub> RM-Na).

## Test catalitici

I test catalitici sui campioni prodotti sono stati realizzati grazie alla collaborazione con l'Università degli studi di Salerno (gruppo di ricerca del Prof. Vincenzo Vaiano).

Al fine di poter effettuare le misure il catalizzatore viene mescolato con quarzo fino al raggiungimento di un volume pari a 12 mL. La polvere così ottenuta è stata inserita nel reattore tubolare, dotato di un ingresso per i gas in entrata e di un'uscita per l'analisi della corrente di gas dei prodotti. La temperatura a cui opera lo strumento viene misurata con l'ausilio di una termocoppia posizionata sul catalizzatore. Per evitare contaminazioni del flusso gassoso in uscita e omogeneizzare il flusso gassoso in entrata è posta della lana di vetro sopra e sotto il catalizzatore.

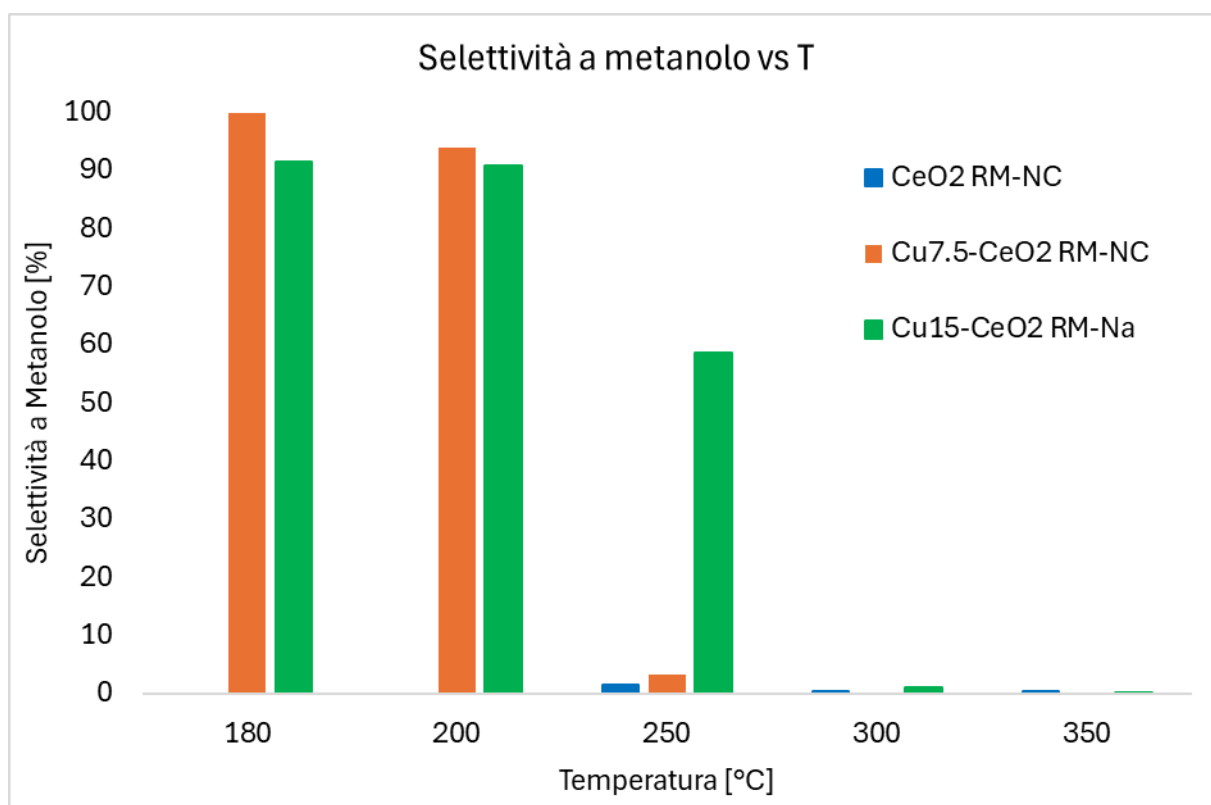


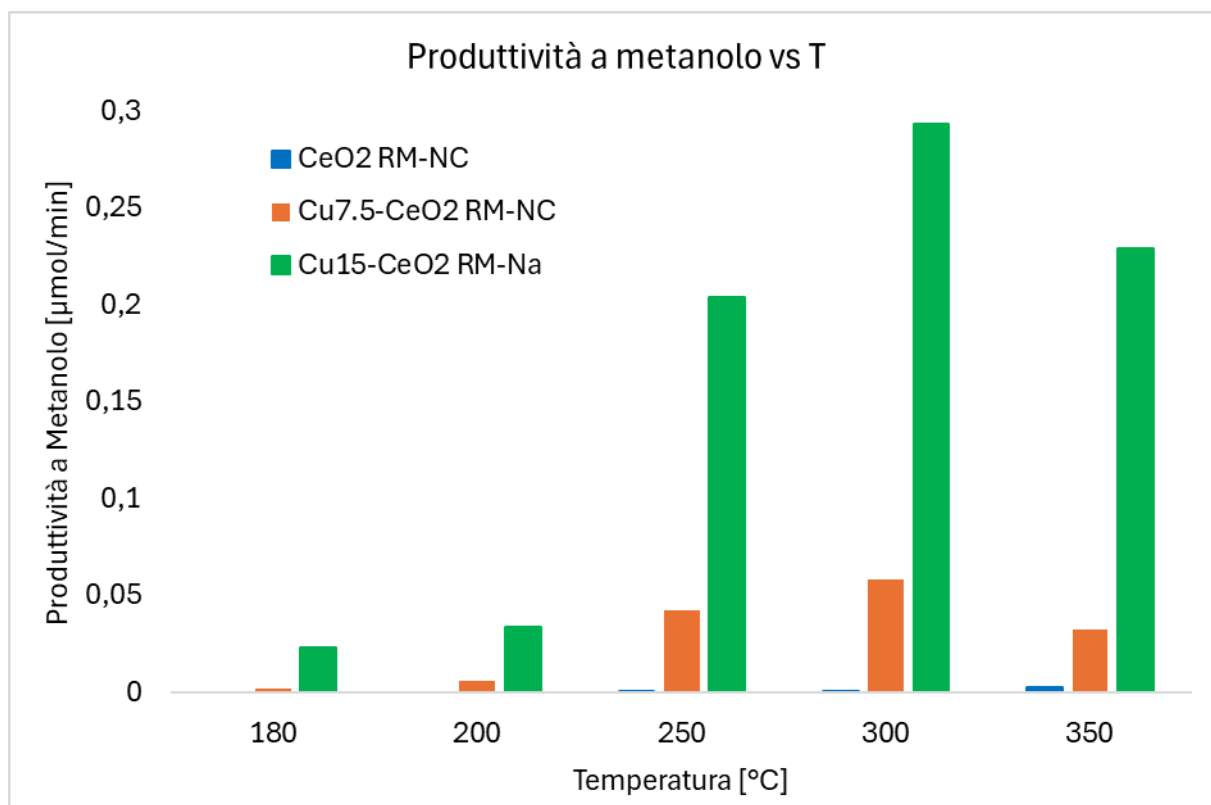
Figura 31. Selettività a Metanolo in funzione a cinque diverse temperature (180, 200, 250, 300 e 350 °C) per i campioni CeO<sub>2</sub> RM-NC (blu), Cu<sub>7.5</sub>-CeO<sub>2</sub> RM-NC (arancione), Cu<sub>15</sub>-CeO<sub>2</sub> RM-Na (verde).

Le condizioni operative sono:

- carico catalizzatore: 0,395 g
- portata totale corrente: 100 cc/min -> 70% H<sub>2</sub>, 30% CO<sub>2</sub>
- WHSV = 10 h<sup>-1</sup>
- P = 1 atm



I risultati delle prove catalitiche sono riportati in Figura 31 e in Figura 32, tali prove sono state effettuate a cinque temperature diverse (180, 200, 250, 300 e 350 °C). Dai dati ottenuti si osserva che la selettività verso la produzione di metanolo aumenta al diminuire della temperatura per tutti i campioni, però è interessante notare come la presenza della fase attiva aumenti notevolmente la selettività verso il metanolo e che la preparazione contenente un contenuto di Cu inferiore a temperature al di sotto dei 200 °C abbia selettività maggiori rispetto alla controparte avente un contenuto di rame superiore. Tuttavia, a 250 °C la selettività del campione Cu7.5-CeO<sub>2</sub> RM-NC crolla a valori prossimi allo zero, mentre quella del campione Cu15-CeO<sub>2</sub> RM-Na subisce un sostanziale decremento, rimanendo però su valori di selettività alti.



*Figura 32. Produttività a Metanolo [µmol/min] in funzione a cinque diverse temperature (180, 200, 250, 300 e 350 °C) per i campioni CeO<sub>2</sub> (blu), 7.5Cu\_CeO<sub>2</sub> (arancione), 15Cu\_CeO<sub>2</sub>(C10\_NaOH) (verde).*

Nella Figura 32 viene riportata la produttività a metanolo in µmol/min sempre in funzione di cinque temperature diverse, analoghe alle prove riportate precedentemente per la Figura 31. È subito evidente che l'andamento della produttività è opposto a quello della selettività per tutti i campioni. Questa volta all'aumentare della quantità di fase attiva presente nel catalizzatore, aumenta di conseguenza la quantità di metanolo prodotto. All'aumentare della temperatura il divario di produttività, tra il campione contenente più rame (in verde) e il campione contenente meno rame (arancione), risulta più marcato. A 300 °C si raggiunge un picco nella produttività che all'aumentare della temperatura diminuisce.

Unendo i risultati tra selettività e produttività in funzione delle diverse temperature, si può affermare, che la presenza del Cu migliora sicuramente l'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, e che aumentandone la quantità dispersa nella ceria il processo catalitico in generale viene favorito, in particolar modo alla temperatura di 250 °C dove si ha la miglior combinazione tra selettività e produttività. Inoltre, il

protocollo di sintesi con micelle inverse, si conferma una soluzione praticabile per la sintesi di catalizzatori atti all'idrogenazione della CO<sub>2</sub> per la produzione di metanolo.

## Conclusione

Nel seguente lavoro di tesi, vengono discussi i risultati riguardanti la sintesi e caratterizzazione di catalizzatori nanostrutturati. Il supporto scelto è l'ossido di cerio, invece la fase attiva è costituita da rame. Dai risultati ottenuti si può osservare come a seguito della sintesi mediante micelle inverse si riesce a ridurre ulteriormente la dimensione dei cristalliti intorno ai 3.7 nm e il rame venga correttamente disperso sulla ceria. Inoltre, l'interazione Cu /CeO<sub>2</sub> favorisce la formazione di specie Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>. Dall'analisi delle proprietà tessiturali dei catalizzatori risulta la presenza di mesopori con dimensioni intorno ai valori di circa 3.5 nm con buoni valori di SSA<sub>BET</sub> fondamentali nei fenomeni catalitici. Con l'analisi XRF si è confermata l'ipotesi di complessazione del rame e della successiva risoluzione, mediante variazione di agente precipitante. In fine, i dati catalitici sono incoraggianti, con ottimi risultati a 250 °C denotando l'efficacia del protocollo di sintesi usato e del drogaggio maggiore di rame.

## Prospettive

Dati i risultati ottenuti si è confermata la fattibilità di un sistema  $\text{CeO}_2\text{Cu}$  come termocatalizzatore per l'idrogenazione della  $\text{CO}_2$  a metanolo, è stato anche confermato che all'aumentare del contenuto di Cu si hanno produttività crescenti. Inoltre, dalla diversa distribuzione dei pori ottenuta tramite precipitazione con NaOH è interessante indagare ulteriormente preparazioni che presentino diversi agenti precipitanti ed anche a contenuti di Cu crescenti. Altro punto da investigare in modo più approfondito risultano essere sicuramente le condizioni operative del reattore. Infatti, considerando le cinetiche di reazione che portano alla produzione di metanolo, si potrebbero provare pressioni più elevate, in modo da favorire la produzione di metanolo al posto di altri prodotti indesiderati, come ad esempio, il monossido di carbonio. Questo dovrebbe migliorare in generale le prestazioni catalitiche del catalizzatore nanostrutturato.

# Bibliografica

- [1] Statista. (2023). *Annual carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions worldwide from 1940 to 2023 (in billion metric tons)*. Statista. Statista Inc.. Accessed: October 03, 2024. <https://www-statista-com.ezproxy.biblio.polito.it/statistics/276629/global-co2-emissions/>
- [2] Kumar, A., Tiwari, A.K., Milani, D., 2024. Decarbonizing hard-to-abate heavy industries: Current status and pathways towards net-zero future. *Process Safety and Environmental Protection* 187, 408–430. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.04.107>
- [3] Bilgili, M., Tumse, S., Nar, S., 2024. Comprehensive Overview on the Present State and Evolution of Global Warming, Climate Change, Greenhouse Gasses and Renewable Energy. *Arab J Sci Eng* 49, 14503–14531. <https://doi.org/10.1007/s13369-024-09390-y>
- [4] Nath, F., Mahmood, M.N., Yousuf, N., 2024. Recent advances in CCUS: A critical review on technologies, regulatory aspects and economics. *Geoenergy Science and Engineering* 238, 212726. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2024.212726>
- [5] Eni. (n.d.). Cattura, trasporto, stoccaggio e utilizzo della CO<sub>2</sub>: l’anidride carbonica come risorsa. Eni, una società integrata dell’energia. Disponibile su: <https://www.eni.com/it-IT/azioni/tecnologie-transizione-energetica/cattura-stoccaggio-utilizzo-co2.html>
- [6] European Commission. (n.d). Causes of climate change [online]. Disponibile su: [https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change\\_en](https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change_en)
- [7] Rochelle, G.T., 2009. Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture. *Science* 325, 1652–1654. <https://doi.org/10.1126/science.1176731>
- [8] Gill, T.E., 1982. Ten Years of Handling CO<sub>2</sub> for SACROC Unit, in: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE, New Orleans, Louisiana, p. SPE-11162-MS. <https://doi.org/10.2118/11162-MS>
- [9] Marchetti, C., 1977. On geoengineering and the CO<sub>2</sub> problem. *Climatic Change* 1, 59–68. <https://doi.org/10.1007/BF00162777>
- [10] Ma, Jinfeng, Li, L., Wang, H., Du, Y., Ma, Junjie, Zhang, X., Wang, Z., 2022. Carbon Capture and Storage: History and the Road Ahead. *Engineering* 14, 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.11.024>
- [11] McLaughlin, H., Littlefield, A.A., Menefee, M., Kinzer, A., Hull, T., Sovacool, B.K., Bazilian, M.D., Kim, J., Griffiths, S., 2023. Carbon capture utilization and storage in review: Sociotechnical implications for a carbon reliant world. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 177, 113215. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113215>
- [12] Ma, Z., Ranjith, P.G., 2019. Review of application of molecular dynamics simulations in geological sequestration of carbon dioxide. *Fuel* 255, 115644. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115644>
- [13] Miller, B.G., 2011. CO<sub>2</sub> Capture and Storage, in: *Clean Coal Engineering Technology*. Elsevier, pp. 483–511. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-710-8.00010-8>

- [14] Regonesi, G., 2023. Il meccanismo di fissazione della anidride carbonica nelle microalghe: una revisione. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30625.17769>
- [15] Pruess, K., 2006. Enhanced geothermal systems (EGS) using CO<sub>2</sub> as working fluid—A novel approach for generating renewable energy with simultaneous sequestration of carbon. *Geothermics* 35, 351–367. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2006.08.002>
- [16] Norhasyima, R.S., Mahlia, T.M.I., 2018. Advances in CO<sub>2</sub> utilization technology: A patent landscape review. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 26, 323–335. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.022>
- [17] Pei, Y., Zhong, H., Jin, F., 2021. A brief review of electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>—Materials, reaction conditions, and devices. *Energy Science & Engineering* 9, 1012–1032. <https://doi.org/10.1002/ese3.935>
- [18] Gao, D., Wei, P., Li, H., Lin, L., Wang, G., Bao, X., 2020. Designing Electrolyzers for Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *Acta Physico Chimica Sinica* 0, 2009021–0. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202009021>
- [19] Zhu, Q., 2019. Developments on CO<sub>2</sub>-utilization technologies. *Clean Energy* 3, 85–100. <https://doi.org/10.1093/ce/zkz008>
- [20] Zhang, F., Chen, W., Li, W., 2023. Recent advances in the catalytic conversion of CO<sub>2</sub> to chemicals and demonstration projects in China. *Molecular Catalysis* 541, 113093. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113093>
- [21] Xu, Y., Zhou, Z., Zou, M., Liu, Y., Zheng, Y., Yang, Y., Lan, S., Lan, J., Nan, C.-W., Lin, Y.-H., 2022. Multi-field driven hybrid catalysts for CO<sub>2</sub> reduction: Progress, mechanism and perspective. *Materials Today* 54, 225–246. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.02.005>
- [22] Gao, J., Choo Sze Shiong, S., Liu, Y., 2023. Reduction of CO<sub>2</sub> to chemicals and Fuels: Thermocatalysis versus electrocatalysis. *Chemical Engineering Journal* 472, 145033. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145033>
- [23] Murthy, P.S., Liang, W., Jiang, Y., Huang, J., 2021. Cu-Based Nanocatalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *Energy Fuels* 35, 8558–8584. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00625>
- [24] Khassin, A.A., Minyukova, T.P., 2022. Contemporary Trends in Methanol Processing. *Catal. Ind.* 14, 31–41. <https://doi.org/10.1134/S2070050422010044>
- [25] Ojelade, O.A., Zaman, S.F., 2020. A Review on Pd Based Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol: In-Depth Activity and DRIFTS Mechanistic Study. *Catal Surv Asia* 24, 11–37. <https://doi.org/10.1007/s10563-019-09287-z>

- [26] Guil-López, R., Mota, N., Llorente, J., Millán, E., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., Navarro, R.M., 2019. Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis. *Materials* 12, 3902. <https://doi.org/10.3390/ma12233902>
- [27] Bowker, M., 2019. Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *ChemCatChem* 11, 4238–4246. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900401>
- [28] Shi, Y.-F., Ma, S., Liu, Z.-P., 2023. Copper-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation: a perspective on active sites. *EES. Catal.* 1, 921–933. <https://doi.org/10.1039/D3EY00152K>
- [29] Niu, J., Liu, H., Jin, Y., Fan, B., Qi, W., Ran, J., 2022. Comprehensive review of Cu-based CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH: Insights from experimental work and theoretical analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 9183–9200. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.021>
- [30] Hartadi, Y., Widmann, D., Behm, R.J., 2015. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol on Supported Au Catalysts under Moderate Reaction Conditions: Support and Particle Size Effects. *ChemSusChem* 8, 456–465. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402645>
- [31] Broll, N., 1996. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Techniques d'analyse. <https://doi.org/10.51257/a-v2-p1080>
- [32] Conner, W. C., Cevallos-Candau, J. F., Weist, E. L., Pajares, J., Mendioroz, S., & Cortés, Á. J. M. (1986). Characterization of pore structure: porosimetry and sorption. *Langmuir*, 2(2), 151-154. <https://doi.org/10.1021/la00068a006>
- [33] Chiou, C.T., 2002. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems, 1st ed. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471264326>
- [34] The 20 Leading Companies in Shale Gas 2015: Competitive Landscape Analysis [online], (2015). *PR Newswire: press release distribution, targeting, monitoring and marketing*. Disponible da: <https://www.prnewswire.com/news-releases/the-20-leading-companies-in-shale-gas-2015-competitive-landscape-analysis-300109008.html>
- [35] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [36] United states. Micromeritics Instrument Corporation. *The Definitive Guide to Porosity Characterization, Exploring Theory, Techniques and Practice for Industrial Application*. 4356 Communications Drive Norcross, GA 30093 US, 2013
- [37] Khalid, K., Ishak, R., Chowdhury, Z.Z., 2024. UV–Vis spectroscopy in non-destructive testing, in: *Non-Destructive Material Characterization Methods*. Elsevier, pp. 391–416. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91150-4.00021-5>
- [38] Mäntele, W., Deniz, E., 2017. UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 173, 965–968. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>

- [39] Tarrant, A.W.S., 2010. Optical Measurements, in: Instrumentation Reference Book. Elsevier, pp. 499–519. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8308-1.00028-0>
- [40] Nan Yang, Pasquale Orgiani, Elisabetta Di Bartolomeo, Vittorio Foglietti, Piero Torelli, Anton V. Ievlev, Giorgio Rossi, Silvia Licocchia, Giuseppe Balestrino, Sergei V. Kalinin, and Carmela Aruta *The Journal of Physical Chemistry C* **2017** *121* (16), 8841-8849. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00386>
- [41] A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984, p. 1288 (metallic radii for 12-coordination); Huheey, pp. 292 (covalent radii for nonmetals); R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **32**, 751 (1976) (ionic radii for 6-coordination)