



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

**SINTESI DIRETTA DI ACQUA OSSIGENATA TRAMITE CATALIZZATORI SU SUPPORTO
MESOPOROSO**

Relatore: Prof. Marco Zecca

**Laureanda: Alessia Visentin
2000301**

Anno Accademico 2022/2023

Indice

1	Introduzione	2
1.1	Il processo di ossidazione dell'antrachinone.....	2
1.2	La sintesi diretta di H ₂ O ₂	3
1.2.1	Selettività del processo e stabilità del prodotto.....	3
1.2.2	Trasporto di massa.....	3
1.2.3	Influenza della porosità del supporto.....	4
1.2.4	Confronto di AuPd/AC, AuPd/MWNT, AuPd/CB, AuPd/CMK-3 e AuPd/CMK-3G.....	4
1.2.5	Confronto di Pd/OMC, Pd/AC e Pd/OCNT.....	7
1.3	Sintesi di H ₂ O ₂ per via elettrochimica.....	8
1.3.1	Influenza della composizione del catalizzatore.....	8
1.3.2	Influenza del carico di catalizzatore.....	9
1.4	Scopo.....	10
2	Studio delle proprietà del catalizzatore che influenzano la prestazione catalitica	11
2.1	Catalizzatore bimetallico AuPd.....	11
2.2	Funzionalizzazione del supporto.....	12
2.3	Rapporto Pd ⁰ /Pd ²⁺	18
3	Morfologie alternative	20
4	Influenza dell'ambiente di reazione	23
4.1	Influenza degli alogenuri.....	23
4.2	Influenza dei protoni.....	24
5	Conclusioni	26
6	Bibliografia	28

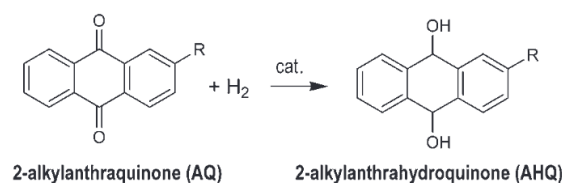
1 Introduzione

1.1 Il processo di ossidazione dell'antrachinone

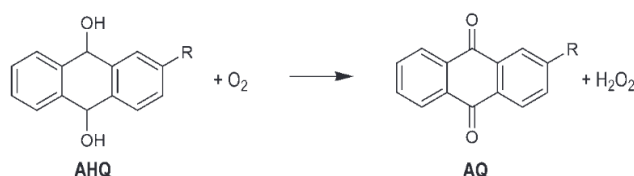
L'attuale produzione globale di acqua ossigenata (H_2O_2) è di 2.2 milioni di tonnellate all'anno e la domanda cresce del 4% all'anno con ritmo costante¹. L'elevata richiesta si deve al fatto che l' H_2O_2 è un buon agente ossidante in un ampio intervallo di pH ($E^\circ=1,763$ V a pH=0, $E^\circ=0,878$ V a pH=14)¹, il che la rende estremamente versatile. Inoltre, poiché essa si riduce ad H_2O , ha un basso impatto ambientale, requisito da rispettare nell'ottica di un'industria sempre più sostenibile.

Attualmente il 95% dell' H_2O_2 mondiale deriva dal processo di ossidazione dell'antrachinone (AO)¹ durante il quale il 2-alkylantrachinone (AQ) è idrogenato a 2-alkylantraidrochinone (AHQ) come indicato nello Schema 1 a 40-50 °C e 4 bar utilizzando come catalizzatore Pd/ γ - Al_2O_3 (0.5% in peso di Pd, resa=85.6% se R è CH_3CH_2 -²), quindi AHQ è ossidato a chinone (AQ) a 30-60°C e pressione atmosferica liberando H_2O_2 (Schema 2). Poiché le reazioni avvengono in una miscela di solvente organico e acqua, per isolare il perossido di idrogeno prodotto è necessario eseguire un'estrazione liquido-liquido aggiungendo acqua deionizzata, quindi distillare. La soluzione di H_2O_2 finale è al 70% in peso.

Schema 1: Idrogenazione di 2-alkylantrachinone ¹



Schema 2: Ossidazione di 2-alkylantraidrochinone ¹



Il vantaggio principale del processo AO è che la soluzione che si ottiene è concentrata. Inoltre, la sintesi avviene in condizioni blande e non prevede il contatto diretto tra O_2 e H_2 , molto pericoloso se non al di fuori dei limiti di infiammabilità ed esplosività (per l' H_2 in O_2 e aria a 25 °C e a pressione atmosferica sono rispettivamente 4.0-94% e 15-90%³).

Tuttavia, l' H_2O_2 ottenuta tramite l'ossidazione dell'AQ è contaminata da solvente organico

e sottoprodotti (ad esempio AQ idrogenato) e per purificarla sono necessari passaggi che comportano un ingente consumo di energia, così come la distillazione per concentrarla al 70% in acqua.

1.2 La sintesi diretta di H₂O₂

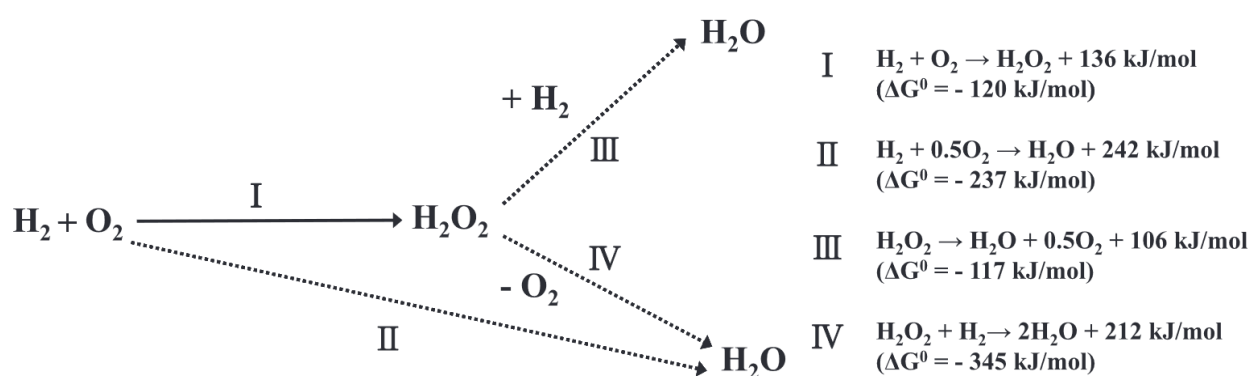
Oltre al processo AO, è possibile ottenere H₂O₂ per reazione diretta di H₂ e O₂ (reazione I in Figura 1). Come nell'ossidazione dell'AQ, il mezzo di reazione è una miscela di solvente organico e acqua, ma poiché l'unico coprodotto che si ottiene è H₂O, la purificazione è meno dispendiosa. Inoltre, poiché l'acqua non è nociva per l'ambiente, la sintesi diretta riduce l'impatto ambientale della produzione di H₂O₂.

1.2.1 Selettività del processo e stabilità del prodotto

La formazione di H₂O₂ per sintesi diretta richiede l'utilizzo di un catalizzatore perché come si osserva in Figura 1 il ΔG° della reazione I (-120 kJ/mol) è minore in valore assoluto di quello della reazione II (-237 kJ/mol), il che significa che la formazione di H₂O è più spontanea della sintesi di H₂O₂. Inoltre, una volta che l'H₂O₂ è stata prodotta, può essere decomposta o idrogenata rispettivamente secondo le reazioni III e IV di Figura 1, liberando in entrambi i casi H₂O.

Come si vedrà in seguito, è possibile migliorare la selettività per l'H₂O₂ e la sua stabilità agendo sulle caratteristiche del catalizzatore e sull'ambiente di reazione.

Figura 1: Percorsi di reazione e corrispondenti ΔG° associati alla formazione di H₂O₂⁴



1.2.2 Trasporto di massa

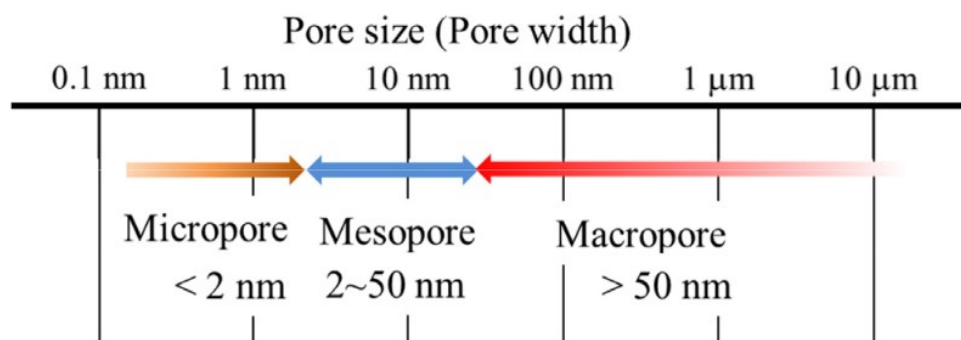
La catalisi della formazione di H₂O₂ è eterogenea perché H₂ e O₂ sono gassosi, il mezzo di reazione è liquido (si usa una miscela di acqua e solvente organico) e il catalizzatore (nanoparticelle di Pd^{5,4,6}, di AuPd^{7,8,9}, complessi di Co e Ni^{10,11}) è allo stato solido. In un

processo di questo tipo i reagenti provenienti dal bulk della soluzione vengono adsorbiti sulla superficie del catalizzatore e una volta che è avvenuta la reazione, il prodotto desorbe ed è trasportato in verso opposto. Dunque, affinché il processo avvenga con successo, è necessario garantire un buon trasporto di massa dei reagenti e del prodotto. Un modo per favorire la diffusione è disperdere il catalizzatore in un supporto mesoporoso.

1.2.3 Influenza della porosità del supporto

Secondo la classificazione IUPAC¹² schematizzata in Figura 2 i pori di un materiale sono suddivisi in micropori (il diametro del poro d è < 2 nm), mesopori ($2 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$) e macropori ($d > 50 \text{ nm}$).

Figura 2: Classificazione IUPAC dei pori¹²



Per favorire il trasporto di massa è preferibile che il supporto sia mesoporoso perché i mesopori possiedono dimensioni tali da favorire l'ingresso dei reagenti gassosi e la diffusione del prodotto. Micro e macroporosità non favoriscono la catalisi allo stesso modo. Infatti, anche se i micropori sono più grandi delle molecole dei reagenti, avendo dimensioni minori dei mesopori, rendono l'accesso di H_2 e O_2 più difficile. D'altro canto, i macropori consentono il facile raggiungimento del catalizzatore ai reagenti gassosi, ma avendo bassa area superficiale la catalisi è meno efficiente perché il supporto può ospitare poche particelle di catalizzatore ed essendo queste ultime ravvicinate è più facile che si formino degli agglomerati.

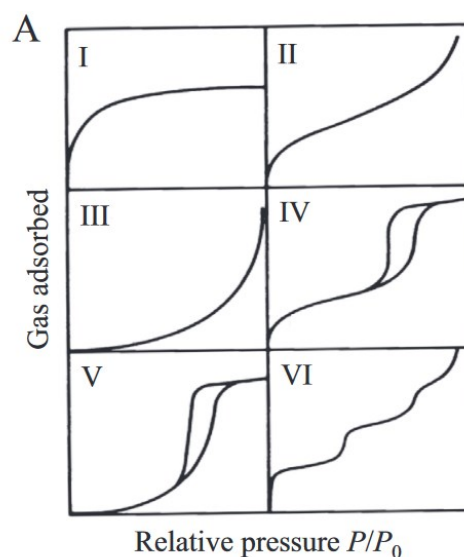
1.2.4 Confronto di AuPd/AC, AuPd/MWNT, AuPd/CB, AuPd/CMK-3 e AuPd/CMK-3G

A prova del fatto che la mesoporosità del supporto influisce sulla performance catalitica della sintesi diretta di H_2O_2 , si consideri il lavoro di Yook e dei suoi collaboratori⁷, che hanno studiato il comportamento del catalizzatore bimetallico AuPd disperso in supporti di carbonio nanostrutturato di diverso tipo, ovvero AC (carbone attivo), MWNT (nanotubi a

parete multipla), CB (carbon black), CMK-3G e CMK-3 (forme di carbonio mesostrutturato rispettivamente contenente e privo di frammenti grafittici). In tutti i casi prima di aggiungere il componente attivo il supporto è stato trattato con una soluzione acquosa di HNO_3 per introdurre gruppi funzionali all'ossigeno.

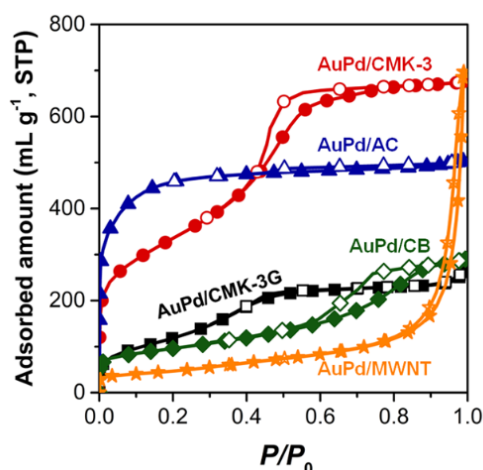
La porosità dei catalizzatori è stata analizzata tramite adsorbimento-desorbimento di N_2 . Durante l'adsorbimento a temperatura costante (di solito 77 K) all'aumentare della pressione le molecole di gas vengono prima fisisorbite e poi condensano nei pori fino a saturazione (condizione in cui tutti i pori sono riempiti di liquido). In fase di desorbimento, invece, mantenendo costante la temperatura si abbassa la pressione e i pori si svuotano per evaporazione del gas condensato precedentemente. Questa tecnica consente di determinare il tipo di porosità del materiale perché ogni curva ha una forma caratteristica della presenza di un certo tipo di pori. In particolare, la classificazione IUPAC delle isoterme¹² è quella riportata in Figura 3 dove quelle di tipo I, II, IV sono tipiche rispettivamente di materiali microporosi, macroporosi e mesoporosi.

Figura 3: Classificazione IUPAC delle isoterme di adsorbimento-desorbimento di N_2 ¹²



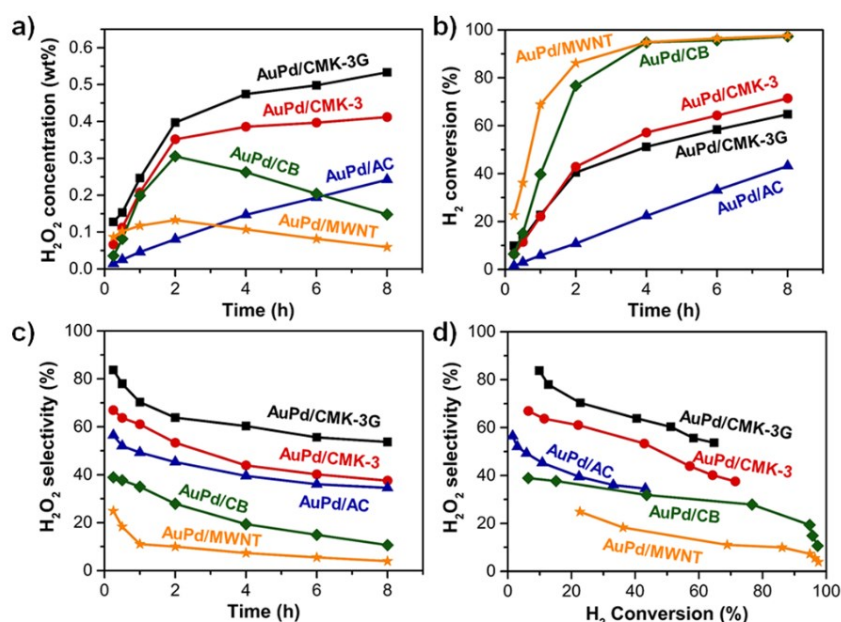
Le isoterme di adsorbimento-desorbimento dei sistemi studiati da Yook et al. sono riportate in Figura 4. Dal confronto con le curve di Figura 3 si conclude che AC è microporoso, MWNT, CB e CMK-3G sono mesoporosi e CMK-3 è mesoporoso ma possiede anche micropori.

Figura 4: Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N_2 di AuPd/AC, AuPd/MWNT, AuPd/CB, AuPd/CMK-3 e AuPd/CMK-3G⁷



Gli andamenti degli indici di attività ottenuti utilizzando 0.02 g di AuPd/AC (2.55% di Au, 2.41% di Pd, Au/Pd=1), AuPd/CMK-3 (2.48% di Au, 2.52% di Pd, Au/Pd=1), AuPd/CMK-3G (2.45% di Au, 2.53% di Pd, Au/Pd=1), AuPd/CB (2.48% di Au, 2.52% di Pd, Au/Pd=1) e di AuPd/MWNT (2.51% di Au, 2.46% di Pd, Au/Pd=1) in una miscela di H_2O (5.55 g) e metanolo (11.1 g) dove $H_2/O_2/N_2$ è 1:10:9 in un autoclave a 278 K e 3.0 MPa sono riportati in Figura 5.

Figura 5: Variazione della concentrazione di H_2O_2 in funzione del tempo (a), conversione di H_2 in funzione del tempo (b), selettività di H_2O_2 in funzione del tempo (c) e selettività di H_2O_2 in funzione della conversione di H_2 (d)⁷



Si osserva che i catalizzatori AuPd/CB e AuPd/MWNT sono quelli per cui il consumo di H_2 è più veloce (Figura 5b), ma per i quali la selettività per H_2O_2 è minore (Figura 5c). Questo significa che H_2 è in gran parte convertito non in H_2O_2 , ma in H_2O . Inoltre, da un certo

punto in poi con questi due sistemi l'idrogenazione e/o la decomposizione del prodotto (reazioni III e IV, Figura 1) prevalgono e la sua concentrazione diminuisce nel tempo (Figura 5a). D'altra parte, per AuPd/CMK-3G, AuPd/CMK-3 e AuPd/AC il consumo di H₂ è più lento, la selettività per l'H₂O₂ è maggiore e la concentrazione di H₂O₂ aumenta sempre nel tempo.

È evidente che l'ordine di selettività AuPd/CMK-3G>AuPd/CMK-3> AuPd/AC segue la variazione dalla natura dei pori del supporto e che la microporosità peggiora la performance catalitica. Infatti, il catalizzatore che ha migliore selettività è AuPd/CMK-3G, che è esclusivamente mesoporoso, quello con selettività inferiore è AuPd/AC, che è microporoso e AuPd/CMK-3, che è mesoporoso ma contiene micropori, presenta selettività intermedia. La presenza di micropori abbassa la selettività e quindi la produttività del processo perché questo tipo di pori aumenta il tempo di residenza del prodotto nel catalizzatore aumentando la probabilità di decomposizione e idrogenazione. L'ordine di selettività AuPd/AC> AuPd/CB> AuPd/MWNT sembra essere in disaccordo con le considerazioni appena riportate. In realtà, questa sequenza può essere spiegata considerando non solo la natura dei pori ma anche la funzionalizzazione introdotta in seguito a trattamento acido e sarà spiegata nel dettaglio in *Funzionalizzazione del supporto*.

1.2.5 Confronto di Pd/OMC, Pd/AC e Pd/OCNT

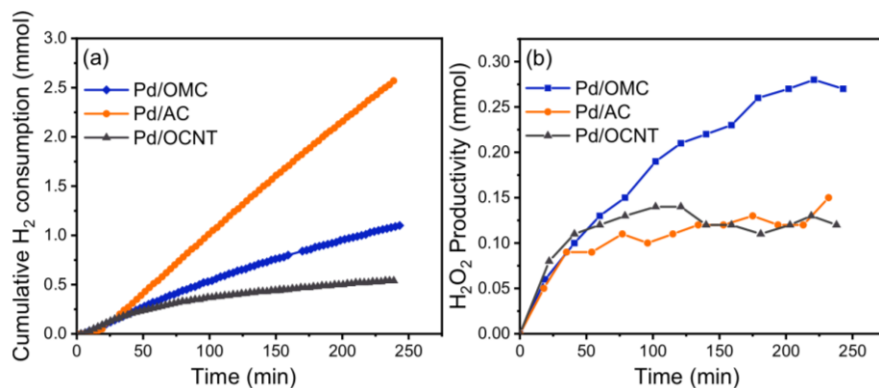
Anche Ji et al.⁵ hanno dimostrato che la mesoporosità del supporto in cui è disperso il catalizzatore migliora la catalisi della reazione diretta di H₂O₂. Per fare questo hanno confrontato la prestazione catalitica di Pd/OMC (OMC è carbonio mesoporoso funzionalizzato all'ossigeno), Pd/AC[®] (catalizzatore commerciale su carbone attivo microporoso) e Pd/OCNT (OCNT sono nanotubi di carbonio funzionalizzati all'ossigeno e sono macroporosi).

I risultati riportati in Figura 6 sono stati ottenuti utilizzando un reattore semi-batch a 25 °C e pressione ambiente con una miscela di H₂/O₂ non esplosiva (24 mL min⁻¹ O₂, 1 mL min⁻¹ H₂, 100 mg di catalizzatore 1% in Pd, V_{CH₃OH} =300 mL). Si osserva che nonostante la maggiore attività sia stata registrata per Pd/AC, Pd/OMC supera gli altri due catalizzatori in termini di produttività di H₂O₂.

La produttività di Pd/OMC è migliore di quella di Pd/AC perché OMC è mesoporoso, quindi la diffusione dell'H₂O₂ prodotta dal catalizzatore al solvente è più facile che per AC, che è microporoso. D'altra parte, la prestazione catalitica di Pd/OMC è migliore di quella di

Pd/OCNT perché l'area superficiale di OMC, che è mesoporoso, è maggiore di quella di OCNT, che è macroporoso.

Figura 6: Attività catalitica (a) e produttività di H_2O_2 (b) al variare del tempo per Pd/OMC, Pd/AC e Pd/OCNT⁵



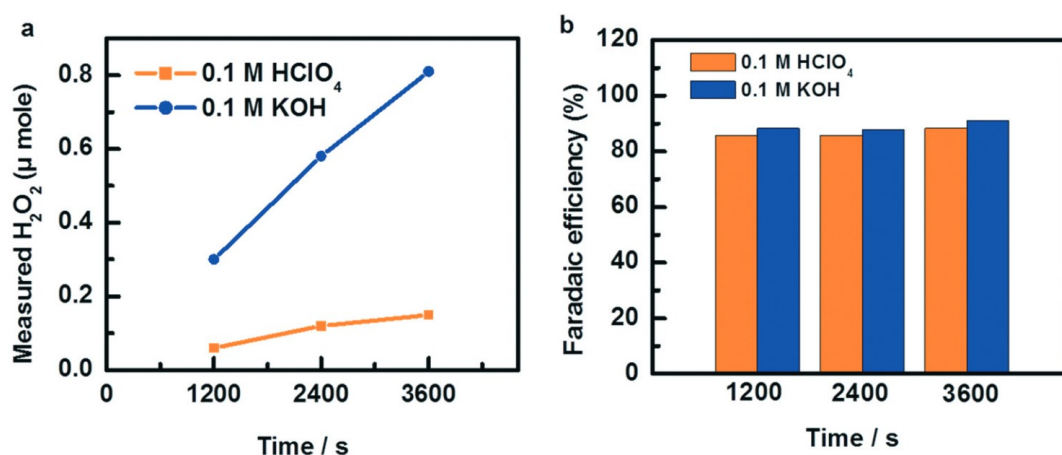
1.3 Sintesi di H_2O_2 per via elettrochimica

1.3.1 Influenza della composizione del catalizzatore

L' H_2O_2 può essere ottenuta per reazione diretta anche per via elettrochimica. In questo caso il processo avviene in corrispondenza di un elettrodo di materiale mesoporoso in cui è disperso il catalizzatore.

Un esempio di sistema di questo tipo è la tetrametossifenilporfirina di cobalto (CoTMPP) dispersa in nitrato di carbonio mesoporoso (MCN), a cui hanno lavorato Singh e i suoi collaboratori¹⁰. Il sistema CoTMPP@MCN favorisce la formazione di H_2O_2 sia in ambiente acido che basico. Infatti, come si osserva rispettivamente in Figura 7a e 7b, la quantità di H_2O_2 prodotta e l'efficienza faradica (rapporto tra il numero di elettroni utilizzati per formare il prodotto e di quelli che attraversano il sistema) aumentano sia in soluzione 0.1 M di $HClO_4$ che 0.1 M di KOH con il passare del tempo. La buona prestazione catalitica è da attribuire alla presenza di gruppi metossido nel catalizzatore e di atomi di N nel supporto, che favoriscono lo scambio di elettroni tra siti attivi e reagenti.

Figura 7: Variazione della quantità di H₂O₂ prodotta nel tempo (a) e corrispondente efficienza faradica (b) ¹⁰



Nonostante i risultati ottenuti suggeriscano una buona selettività di CoTMPP@MCN per la formazione di H₂O₂, poiché gli autori non indicano il volume di soluzione elettrolitica utilizzato, non è possibile stimare la concentrazione della soluzione di H₂O₂ prodotta e quindi valutare pienamente il vantaggio di produrre H₂O₂ con CoTMPP@MCN.

1.3.2 Influenza del carico di catalizzatore

Per ottenere H₂O₂ per via elettrochimica è anche possibile caricare l'elettrodo con del catalizzatore disperso in materiale mesoporoso. Lim et al.¹¹ per esempio hanno studiato il comportamento dei catalizzatori meso-M–N/C (dove M=Co, Ni è coordinato ad atomi di N in un supporto a base di carbonio) caricati nel disco di carbonio vetroso di un elettrodo ad anello-disco rotante.

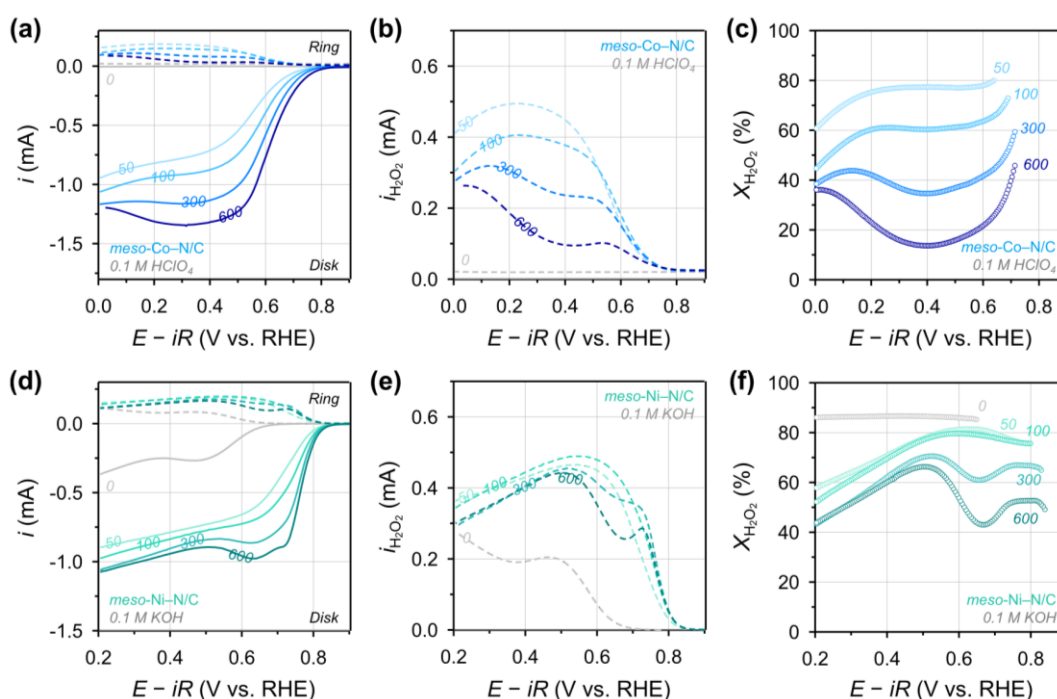
A differenza di CoTMPP@MCN, i due sistemi non possono essere usati indifferentemente in ambiente acido o basico e in particolare meso-Co–N/C lavora meglio in elettrolita acido, mentre meso-Ni–N/C è più adatto all'ambiente basico.

Comunque, in entrambi i casi la prestazione catalitica dipende dalla quantità di catalizzatore caricato. Per quanto riguarda meso-Co–N/C l'attività della reazione di riduzione dell'ossigeno o ORR (in seguito alla quale si può formare sia H₂O₂ che H₂O) aumenta all'aumentare del carico di catalizzatore. Infatti, in Figura 8a il potenziale di insorgenza del disco, che indica il valore di potenziale in corrispondenza del quale la ORR avviene, è di 0.740 V_{RHE} se il carico è 50 μg cm⁻², mentre è 0.800 V_{RHE} se il carico è 600 μg cm⁻², quindi la ORR avviene più facilmente maggiore è la quantità di catalizzatore caricato. Tuttavia, in Figura 8b si osserva che la resa faradica di H₂O₂ e la selettività (Figura 8c) diminuiscono all'aumentare del carico. Anche per meso-Ni–N/C l'attività della ORR aumenta all'aumentare del catalizzatore caricato (in Figura 8d il potenziale di

insorgenza passa da 0.815 V a 0.835 V passando da 0 a 600 $\mu\text{g cm}^{-2}$) e sia la resa faradica di H_2O_2 (Figura 8e) che la selettività (Figura 8f) diminuiscono aumentando il carico. Tuttavia, in questo caso la resa faradica dipende meno dalla quantità di catalizzatore caricato rispetto a meso-Co–N/C.

Per entrambi i sistemi la resa faradica e la selettività di H_2O_2 diminuiscono aumentando il carico perché più spesso è lo strato di catalizzatore maggiore è il tempo di residenza dell' H_2O_2 prodotta nell'elettrodo e quindi tanto maggiore è la probabilità che il prodotto sia ridotto ad H_2O ¹¹.

Figura 8: Attività della ORR al variare del carico di meso-Co–N/C in HClO_4 0.1 M (a), variazione della resa faradica (b) e selettività (c) corrispondenti. Attività della ORR al variare del carico di meso-Ni–N/C in KOH 0.1 M (d), variazione della resa faradica (e) e selettività (f) corrispondenti ¹¹



1.4 Scopo

Alla luce del fatto che la mesoporosità del supporto promuove il trasporto di massa nel processo di formazione di H_2O_2 , lo scopo di questo lavoro è presentare alcuni degli studi più recenti sulla sintesi di H_2O_2 per reazione diretta condotta utilizzando catalizzatori dispersi su supporto mesoporoso, analizzando i parametri che influenzano l'efficienza della prestazione catalitica.

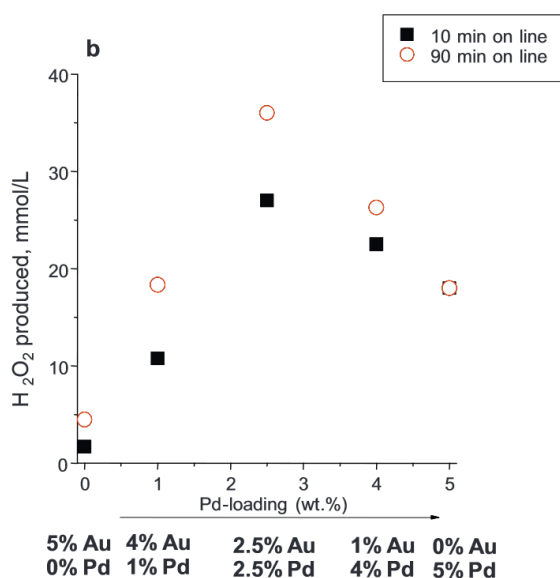
2 Studio delle proprietà del catalizzatore che influenzano la prestazione catalitica

2.1 Catalizzatore bimetallico AuPd

Un modo per migliorare la prestazione catalitica è usare come catalizzatore nanoparticelle di AuPd invece che di Pd o di Au.

García e i suoi collaboratori⁸ hanno osservato l'effetto benefico dei catalizzatori bimetallici confrontando la produttività di AuPd disperso su supporto mesoporoso di CMK-3 trattato con acido nitrico al 20% in volume (APO20) con i corrispondenti sistemi monometallici di Pd e Au (rispettivamente PO20 e AO20). I risultati riportati in Figura 9 sono stati ottenuti a 5 °C e 20 bar caricando un reattore autoclave con una miscela di 75 mL di metanolo, 0.04 M in HCl, 75 mg di catalizzatore e H₂/O₂/Ar (5/10/85). Si nota che indipendentemente dalla composizione, la produttività di H₂O₂ dei catalizzatori bimetallici (4% Au, 1% Pd, Au/Pd=4, 2.5% Au, 2.5% Pd, Au/Pd=1, 1% Au, 4% Pd, Au/Pd=0.25) è maggiore di quella dei monometallici (5% Au, 0% Pd e 0% Au, 5% Pd), sia dopo 10 che dopo 90 min. Inoltre, la produttività del catalizzatore ricco in Au (5% Au, 0% Pd) è minore di quello ricco in Pd (0% Au, 5% Pd) e che la produttività del processo dipende dal rapporto Au/Pd nel catalizzatore. In particolare, il sistema in cui il rapporto è pari a 1 (2.5% Au, 2.5% Pd) è più efficiente rispetto a quelli in cui è pari a 4 (4% Au, 1% Pd) e a 0.25 (1% Au, 4% Pd), sia dopo 10 che 90 min.

Figura 9: Produttività di H₂O₂ in funzione del rapporto Au/Pd dopo 10 e 90 min ⁸



La differenza di produttività dei sistemi comprendenti un catalizzatore bimetallico piuttosto che monometallico dipende dalla dispersione del catalizzatore, che a sua volta dipende

dalle sue dimensioni. In particolare, la produttività di AO20 è minore di quella di PO20 perché il diametro delle particelle di Au (15-40 nm) è maggiore di quello delle particelle di Pd (minore di 5 nm), quindi queste ultime si disperdono più facilmente nei pori del supporto (che hanno diametro medio di 3 nm). D'altra parte, la produttività di APO20 è maggiore di quella di PO20 perché l'80% delle particelle possiede un diametro minore di 3 nm, quindi le particelle di AuPd sono incorporate nel supporto più efficacemente rispetto a quelle di Pd⁸.

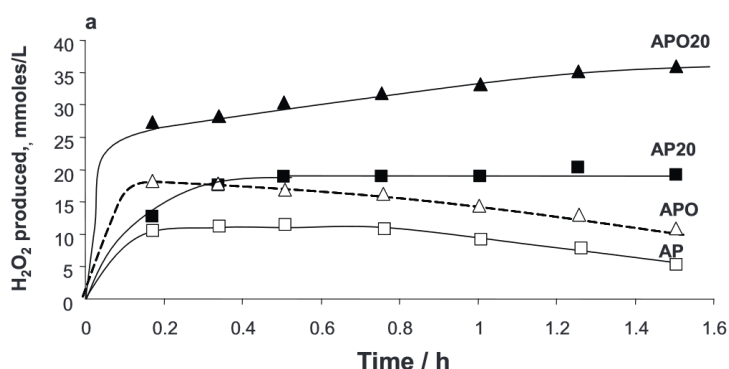
Comunque, non si esclude che la migliore produttività di APO20 rispetto a AO20 e a PO20, sia dovuta a effetti di interazione tra Au e Pd che migliorano l'attività dei componenti attivi.

2.2 Funzionalizzazione del supporto

Un altro modo per aumentare la produttività di H₂O₂ è trattare il supporto con acido prima di disperdere il catalizzatore.

Infatti, come si vede in Figura 10 le produttività di APO20 e AP20 (AuPd supportato su carbone attivo commerciale NORIT[®] trattato con acido nitrico al 20% in volume) sono superiori rispetto a quelle di APO e AP, cioè rispetto ai corrispondenti sistemi in cui il supporto non ha subito pretrattamento. Inoltre, se il supporto è trattato la produttività aumenta con il passare del tempo. Al contrario, dopo 10 min si rileva un abbassamento di produttività.

Figura 10: Produttività di H₂O₂ in funzione del tempo per APO20, AP20, APO e AP⁸

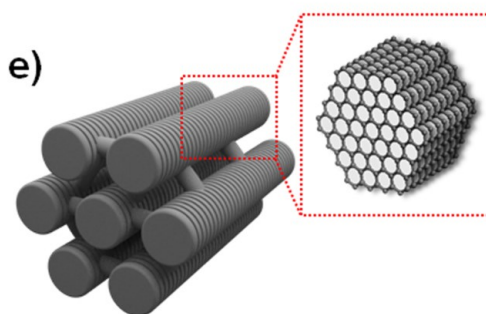


In questo caso il miglioramento di prestazione catalitica si deve al fatto che il trattamento acido provoca la formazione di gruppi funzionali all'ossigeno all'interno dei pori del supporto. L'interazione tra i precursori del catalizzatore e le funzionalità introdotte favorisce l'incapsulamento del catalizzatore nei pori e quindi la sua dispersione.

È stato osservato questo effetto anche in altri studi. In particolare, l'introduzione di gruppi funzionali all'ossigeno in seguito a trattamento acido consente di spiegare l'ordine di selettività $\text{AuPd/AC} > \text{AuPd/CB} > \text{AuPd/MWNT}$ individuato da Yook e dai suoi collaboratori⁷ (Figura 5c) illustrato sopra (vedi *Confronto di AuPd/AC, AuPd/MWNT, AuPd/CB, AuPd/CMK-3 e AuPd/CMK-3G*). Per AuPd/AC e AuPd/CB la selettività è migliore che per AuPd/MWNT perché la densità di gruppi funzionali all'ossigeno per i supporti microporosi ($9.8\text{--}13.2 \text{ mmol g}^{-1}$) è maggiore di quella del supporto esclusivamente mesoporoso (2.3 mmol g^{-1}) e poiché l'interazione con funzionalità all'ossigeno favorisce l'efficiente dispersione del catalizzatore, maggiore è la funzionalizzazione migliore è la prestazione catalitica⁷.

In precedenza è stato detto che la maggiore selettività di AuPd/CMK-3G rispetto a AuPd/CMK-3 e a AuPd/AC si deve al fatto che CMK-3G è esclusivamente mesoporoso e quindi la diffusione dei reagenti gassosi e del prodotto è più veloce rispetto a CMK-3 che contiene micropori e ad AC che è microporoso. Alla luce del fatto che il trattamento acido migliora la prestazione catalitica della formazione di H_2O_2 , si può affermare che la selettività superiore di AuPd/CMK-3G sia dovuta anche all'introduzione di gruppi funzionali all'ossigeno nei pori del supporto in seguito a pretrattamento acido. Infatti, anche se CMK-3G è mesoporoso, la densità di gruppi funzionali all'ossigeno è elevata (6.6 mmol g^{-1}) a causa della struttura del materiale di supporto (Figura 11), caratterizzato da bordi estesi in corrispondenza dei quali la funzionalizzazione può avvenire.

Figura 11: Struttura di CMK-3G⁷



Il lavoro di Yook⁷, García⁸ e dei rispettivi collaboratori prova che i gruppi funzionali all'ossigeno favoriscono la catalisi in quanto costituiscono dei siti di ancoraggio per il precursore del catalizzatore. Gli studi condotti da Rodríguez-Gómez⁹ e Ji⁵ approfondiscono l'influenza della funzionalizzazione del supporto sulla prestazione catalitica.

In particolare, Rodríguez-Gómez et al.⁹ hanno indagato quali gruppi funzionali oltre a quelli all'ossigeno favoriscono la catalisi e quali invece la sfavoriscono e hanno studiato la diversa influenza della bi e della monofunzionalizzazione. Per fare questo hanno confrontato la produttività e il consumo relativo di H₂O₂ in funzione del tempo (riportati rispettivamente in Figura 12 e 13) di AuPd/SBA-15 (SBA-15 è la silice mesoporosa Santa Barbara Amorphous-15), AuPd/SBA-15-SH (SBA-15 funzionalizzato con SH), AuPd/SBA-15-NH₂-SH (SBA-15 funzionalizzato con NH₂ e SH), AuPd/SBA-15-SO₃H (SBA-15 funzionalizzato con SO₃H) e AuPd/SBA-15-NH₂-SO₃H (SBA-15 funzionalizzato con NH₂ e SO₃H). I test sono stati eseguiti in un reattore batch utilizzando 10 mg di catalizzatore (5% in peso, Pd/Au=1.85) dispersi in 10 mL di una soluzione equimolare di metanolo e acqua a 2 °C e 40 bar (P_{H₂}=1.5 bar, P_{CO₂}=35.5 bar, P_{O₂}=3.0 bar) di pressione totale. SBA-15-SO₃H e SBA-15-NH₂-SO₃H sono stati ottenuti trattando rispettivamente SBA-15-SH e SBA-15-NH₂-SH prima con 30 mL di H₂O₂ 30% w/v, quindi con H₂SO₄ 2 M. A loro volta, SBA-15-SH e SBA-15-NH₂-SH sono stati preparati aggiungendo rispettivamente MPTES (3-mercaptopropiltrirossisilano) e una quantità equimolare di APTES (3-amminopropiltrirossisilano) e di MPTES a una soluzione di SBA-15 in toluene. Nel lavoro non sono riportati dettagli quantitativi sul grado di funzionalizzazione dei materiali, ma alla luce del trattamento finale con H₂SO₄ 2 M di SBA-15-NH₂-SO₃H è verosimile che in questo materiale i gruppi amminici e i gruppi solfonici siano entrambi in forma protonata. I gruppi solfonici, collegati alla superficie della silice mediante catene propiliche (-CH₂CH₂CH₂-), sono acidi forti (pK_a < -2) per cui saranno completamente dissociati nell'ambiente di reazione acquoso.

Figura 12: Produttività di H₂O₂ in funzione del tempo per AuPd/SBA-15, AuPd/SBA-15-SH, AuPd/SBA-15-NH₂-SH, AuPd/SBA-15-SO₃H e AuPd/SBA-15 NH₂-SO₃H⁹

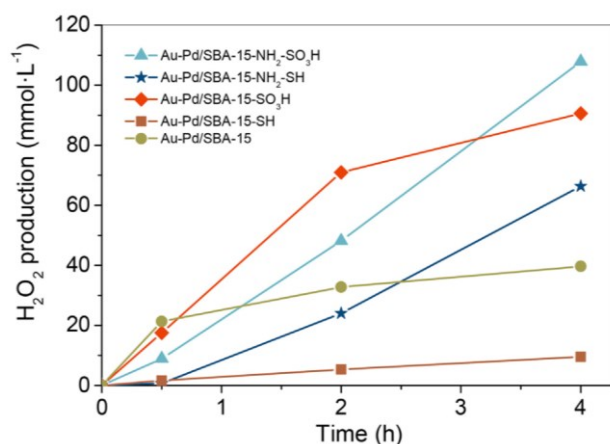
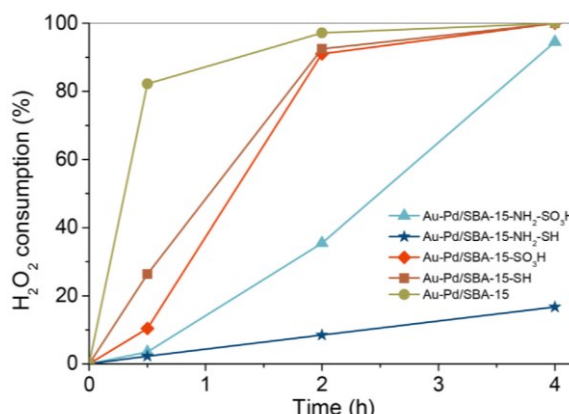


Figura 13: Consumo di H_2O_2 in funzione del tempo⁹



Poiché il consumo relativo di H_2O_2 di AuPd/SBA-15-NH₂-SO₃H e AuPd/SBA-15-SO₃H è minore di quello di AuPd/SBA-15, la produttività dei sistemi solfonati è maggiore di quella del riferimento. Paradossalmente, nonostante il consumo di AuPd/SBA-15-SH sia minore del riferimento, la produttività è minore. Infine, poiché il consumo di H_2O_2 dei sistemi bifunzionalizzati AuPd/SBA-15-NH₂-SO₃H e AuPd/SBA-15-NH₂-SH è minore dei corrispondenti monofunzionalizzati, la produttività dei primi è maggiore di quella dei secondi.

Per spiegare la differenza di comportamento bisogna considerare le proprietà dei sistemi. Per quanto riguarda la porosità, i supporti sono prevalentemente mesoporosi. Infatti, come si osserva in Figura 14 le isoterme di adsorbimento-desorbimento di N₂ sono di tipo IV. Tuttavia, la Figura 15 suggerisce che il materiale presenta anche micropori.

In Figura 14 si vede che le isoterme sarebbero praticamente sovrapponibili se non fosse per le differenze nei volumi di gas adsorbiti a bassa pressione. Nei materiali funzionalizzati questi ultimi sono minori che in SBA-15, soprattutto in quelli bifunzionalizzati. Infatti, nella Figura 15 si osserva che nei campioni bifunzionalizzati il volume dei micropori è molto minore di quello di SBA-15 e dei materiali monofunzionalizzati.

Figura 14: Isoterme di adsorbimento-desorbimento di N_2 ⁹

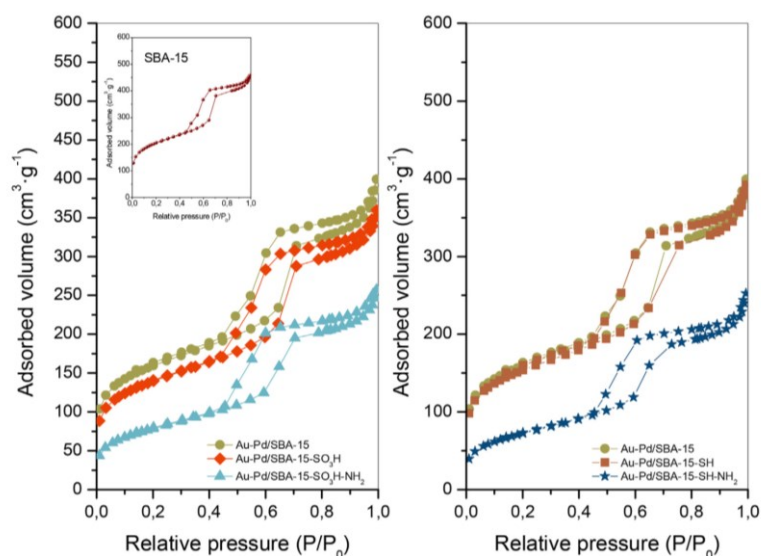
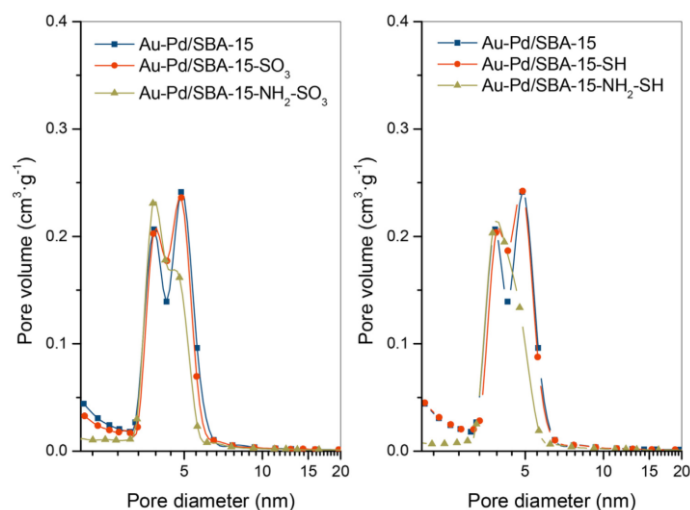
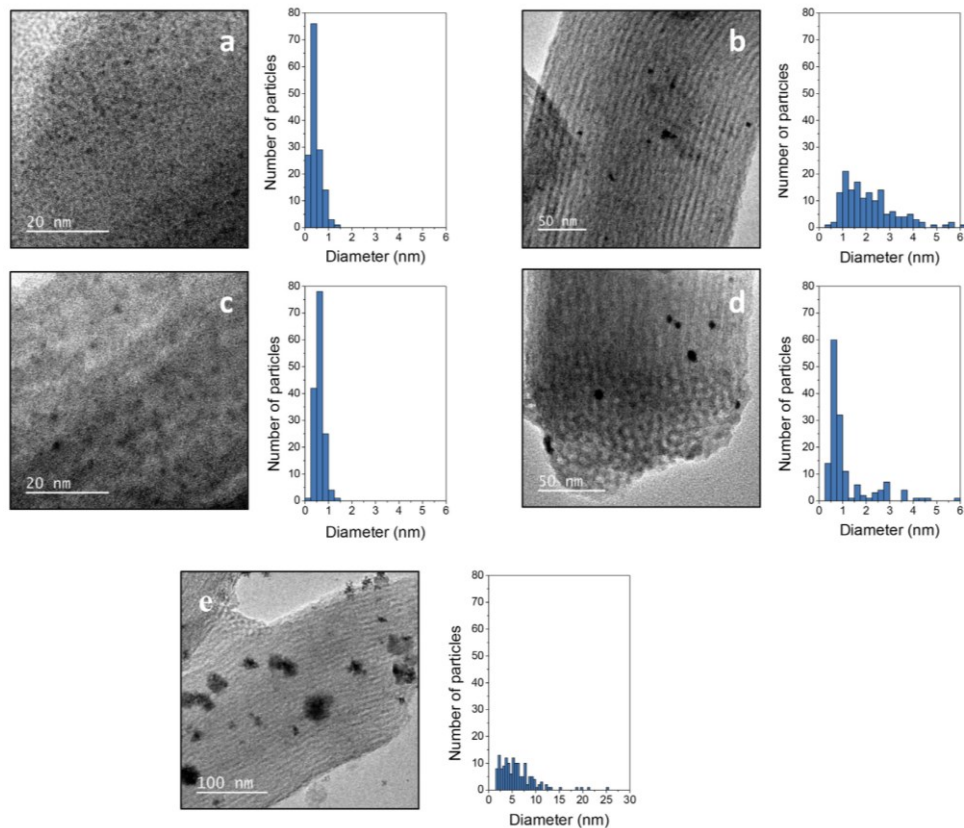


Figura 15: Distribuzione delle dimensioni dei mesopori⁹



La distribuzione delle dimensioni delle particelle di catalizzatore è riportata in Figura 16. Si osserva che sia per i campioni monofunzionalizzati (Figura 16a e 16b) che per i corrispondenti bifunzionalizzati (Figura 16c e 16d) essa è più stretta che per AuPd/SBA-15. Infatti, per AuPd/SBA-15-SH e AuPd/SBA-15-NH₂-SH l'intervallo è 0-2 nm, per AuPd/SBA-15-SO₃H e AuPd/SBA-15-NH₂-SO₃H è 0-6 nm, mentre per AuPd/SBA-15 è 0-25 nm. Inoltre, si nota che nei sistemi il cui supporto è funzionalizzato con SO₃H (Figura 16b e 16d) il catalizzatore ha dimensioni maggiori che in quelli che contengono gruppi SH (Figura 16a e 16c). Infatti, come appena detto, l'intervallo per AuPd/SBA-15-SH e AuPd/SBA-15NH₂-SH è 0-2 nm, mentre per AuPd/SBA-15-SO₃H e AuPd/SBA-15-NH₂-SO₃H è 0-6 nm.

Figura 16: Immagini TEM e istogrammi della distribuzione di dimensioni del catalizzatore per Au-Pd/SBA-15-SH (a), Au-Pd/SBA-15-SO₃H (b), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH (c), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H (d), Au-Pd/SBA-15 (e)



Alla luce di queste analisi è possibile spiegare la diversa prestazione catalitica. La produttività dei campioni funzionalizzati con gruppo SO₃H è maggiore di quella di AuPd/SBA-15 perché i gruppi solfonici interagiscono meglio con particelle di catalizzatore più piccole rispetto a quelle che si legano al riferimento, favorendo in questo modo la dispersione. Comunque, affinché la catalisi sia efficace le particelle di AuPd non devono essere eccessivamente piccole. Infine, la produttività di AuPd/SBA-15-SH potrebbe essere minore di quella di AuPd/SBA-15 anche perché il gruppo SH è capace di legarsi fortemente sia all'Au che al Pd e può quindi avvelenare il catalizzatore bloccandone i siti attivi⁹.

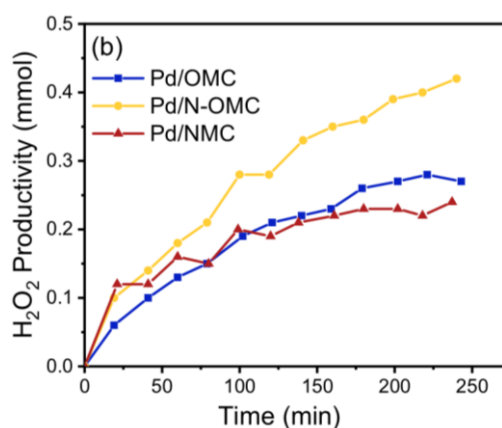
La migliore produttività dei campioni bifunzionalizzati rispetto ai corrispondenti monofunzionalizzati si deve al fatto che anche il gruppo NH₂ interagisce con i precursori del catalizzatore favorendone la dispersione⁹.

Comunque, la prestazione catalitica non dipende solo dalla natura del gruppo funzionale, ma anche dal grado di funzionalizzazione del supporto.

A prova di questo si consideri il lavoro di Ji e dei suoi collaboratori⁵, che hanno confrontato il comportamento di Pd/OMC (OMC si ottiene funzionalizzando carbonio mesoporoso MC con gruppi all'ossigeno), Pd/NMC (NMC è MC arricchito con azoto) e Pd/N-OMC (N-OMC è OMC dopato con azoto).

I risultati di Figura 17 sono stati ottenuti utilizzando un reattore semi-batch a 25 °C e pressione ambiente con una miscela di H₂/O₂ non esplosiva (24 mL min⁻¹ O₂, 1 mL min⁻¹ H₂, 100 mg di catalizzatore 1% in Pd, V_{CH₃OH} =300 mL). Si osserva che la produttività di Pd/N-OMC è maggiore di quelle di Pd/OMC e Pd/NMC.

Figura 17: Produttività di H₂O₂ in funzione del tempo di Pd/OMC, Pd/NMC e Pd/N-OMC ⁵



La maggiore produttività di Pd/N-OMC rispetto a Pd/NMC può essere spiegata proprio attraverso il diverso grado di funzionalizzazione del supporto. Infatti, la percentuale atomica di N di NMC è circa 13% che è molto superiore di 3% di N-OMC, che è quella ottimale per favorire la formazione di H₂O₂.

2.3 Rapporto Pd⁰/Pd²⁺

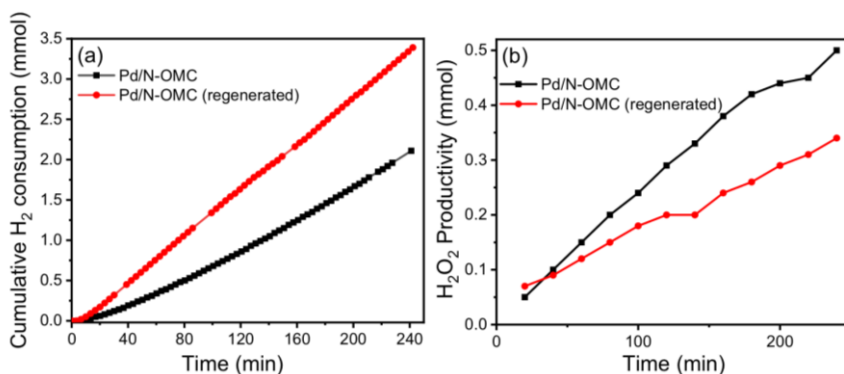
La maggiore produttività di Pd/N-OMC rispetto a Pd/OMC, invece, si deve al fatto che il rapporto Pd⁰/Pd²⁺ del primo è minore (1.0) di quello del secondo (2.1) perché in presenza di N si formano specie Pd-N che stabilizzano il Pd²⁺. Minore è il rapporto Pd⁰/Pd²⁺ maggiore è la produttività perché Pd⁰ catalizza più facilmente decomposizione e idrogenazione dell'H₂O₂ rispetto a Pd²⁺.

A prova del fatto che il rapporto Pd⁰/Pd²⁺ influisce sulla prestazione catalitica si confrontino consumo di H₂ e produttività ottenuti per Pd/N-OMC fresco e Pd/N-OMC rigenerato (Figura 18). Pd/N-OMC fresco è il catalizzatore recuperato da una prima prova catalitica e riutilizzato senza essere rigenerato, mentre Pd/N-OMC rigenerato è il catalizzatore riciclato ridotto con H₂ prima di essere riutilizzato. La rigenerazione si esegue

sospendendo il catalizzatore con tetraidrofurano (THF) e facendo scorrere un flusso di H₂ in un autoclave aumentando la temperatura da 25 a 60 °C e la pressione da 455 a 506 kPa. Pd/N-OMC rigenerato è recuperato a temperatura ambiente e isolato per filtrazione ed essiccazione a 70 °C.

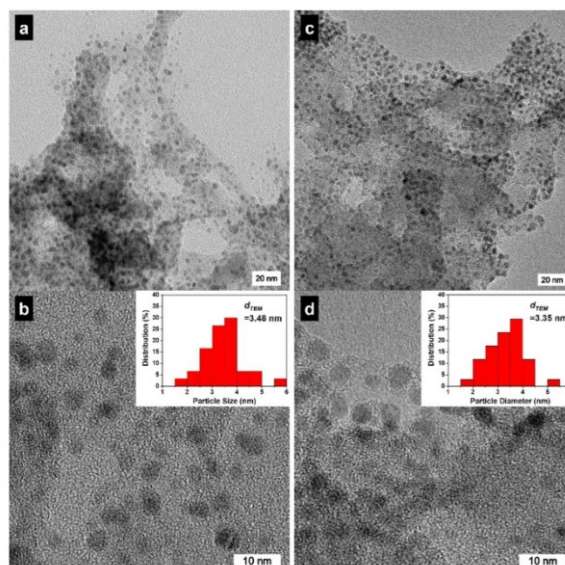
Si osserva che anche se il catalizzatore rigenerato consuma il doppio di H₂ rispetto a quello fresco, la produttività del primo è minore di quella del secondo.

Figura 18: Consumo di H₂ e produttività di H₂O₂ in funzione del tempo di Pd/N-OMC fresco e di Pd/N-OMC rigenerato ⁵



Poiché come si vede in Figura 19 in seguito a rigenerazione non si osserva una variazione della dimensione delle particelle e della distribuzione di dimensioni, si conclude che la differenza di prestazione dipende da altre caratteristiche del catalizzatore. In particolare, poiché l'unica differenza sostanziale tra i due sistemi è il rapporto Pd⁰/Pd²⁺, si conclude che è proprio questo il parametro che influenza la differenza di produttività. Quindi, la produttività di Pd/N-OMC supera quella di Pd/N-OMC rigenerato perché Pd⁰/Pd²⁺ nel primo (0.60) è minore che nel secondo (1.18).

Figura 19: Immagini TEM di Pd/N-OMC prima (a e b) e dopo (c e d) rigenerazione e corrispondenti istogrammi della distribuzione di dimensione di Pd ⁵



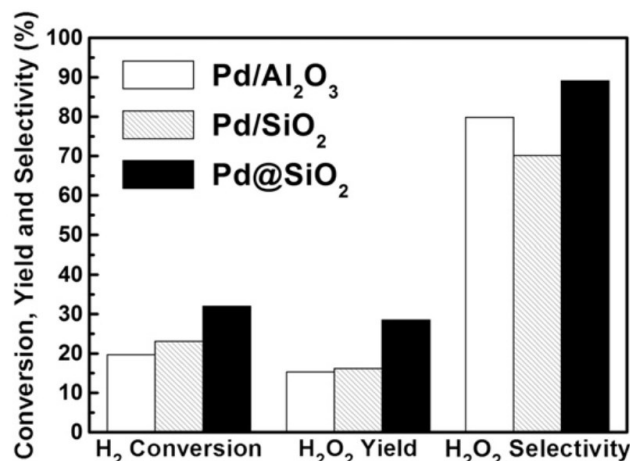
3 Morfologie alternative

Fino ad ora sono stati presentati sistemi in cui il catalizzatore è disperso in un supporto mesoporoso. Tuttavia, è possibile ottenere H_2O_2 per reazione diretta utilizzando sistemi con morfologie di altro tipo e che consentono un miglior trasporto di massa.

Lee et al.⁴, per esempio, hanno studiato il comportamento di Pd@SiO₂ (il Pd è racchiuso all'interno di un guscio di silice mesoporosa) confrontandolo con quello di Pd/ γ -Al₂O₃ e di Pd/SiO₂.

I risultati riportati in Figura 20 sono stati ottenuti introducendo 0.5 g di catalizzatore (1.0, 1.0 e 0.85% in Pd rispettivamente per Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/SiO₂ e Pd@SiO₂) in 150 mL di una miscela di EtOH/H₂O (20% EtOH, v/v), quindi aggiungendo una soluzione di KBr 0.9 mM e una di H₃PO₄ 0.03 M, H₂/O₂=1/4, in un reattore incamiciato a 22 °C e pressione atmosferica. Si osserva che sia il consumo di H₂ che la selettività di H₂O₂ per Pd@SiO₂ sono migliori di quelli di Pd/ γ -Al₂O₃ e di Pd/SiO₂. Di conseguenza, la produttività per Pd@SiO₂ è superiore ai catalizzatori convenzionali.

Figura 20: Indici di attività catalitica di Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/SiO₂ e Pd@SiO₂⁴



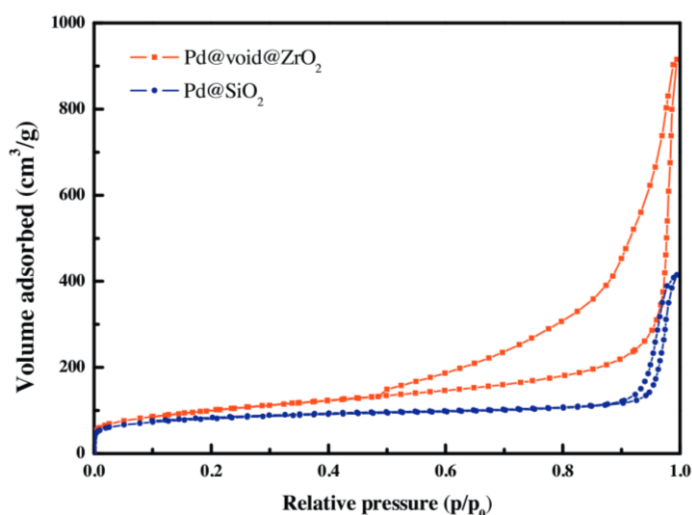
Per spiegare il diverso comportamento bisogna considerare le caratteristiche fisiche dei sistemi. In particolare, la resa di H₂O₂ ottenuta con Pd@SiO₂ è quella maggiore perché rispetto agli altri catalizzatori l'area superficiale è maggiore (173 m²/g rispetto a 154 e 14 m²/g rispettivamente di Pd/Al₂O₃ e di Pd/SiO₂), quindi la dispersione di Pd è superiore (e pari 44%, mentre quelle di Pd/Al₂O₃ e Pd/SiO₂ sono 13 e 14%). Inoltre, anche se le dimensioni dei pori dei supporti sono confrontabili (6 nm per Pd/Al₂O₃, 14 nm per Pd/SiO₂ e 9 nm per Pd@SiO₂), il trasporto di massa per Pd@SiO₂ è migliore che per gli altri due sistemi perché la larghezza dei pori è tale da consentire il facile passaggio dei reagenti gassosi e del prodotto.

Per migliorare ulteriormente l'accessibilità dei reagenti gassosi rispetto a Pd@SiO₂, sono stati studiati dei sistemi in cui il Pd è solo parzialmente a contatto con la sfera di ossido, quindi c'è del vuoto tra il catalizzatore e il guscio.

In particolare, Seo et al.¹³ hanno studiato il comportamento di Pd@vuoto@ZrO₂ e l'hanno confrontato con quello di Pd@SiO₂.

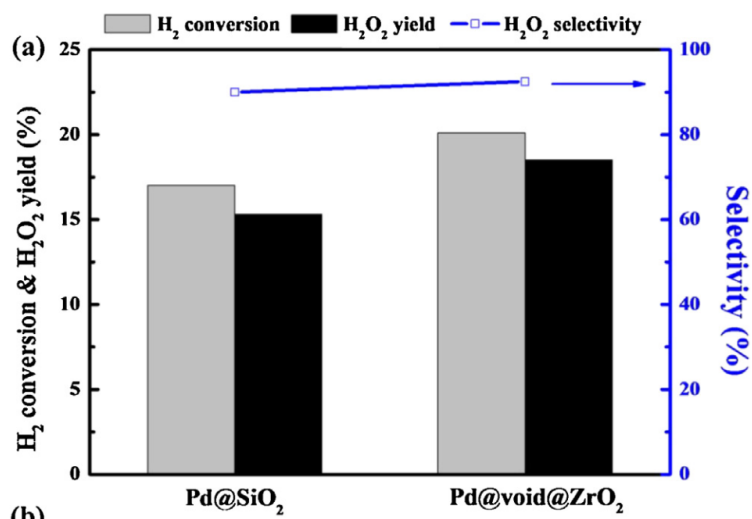
Le isoterme di adsorbimento-desorbimento di N₂ confermano la presenza di vuoto nel sistema. Infatti, come si vede in Figura 21, il volume di adsorbato di Pd@vuoto@ZrO₂ è maggiore di quello di Pd@SiO₂.

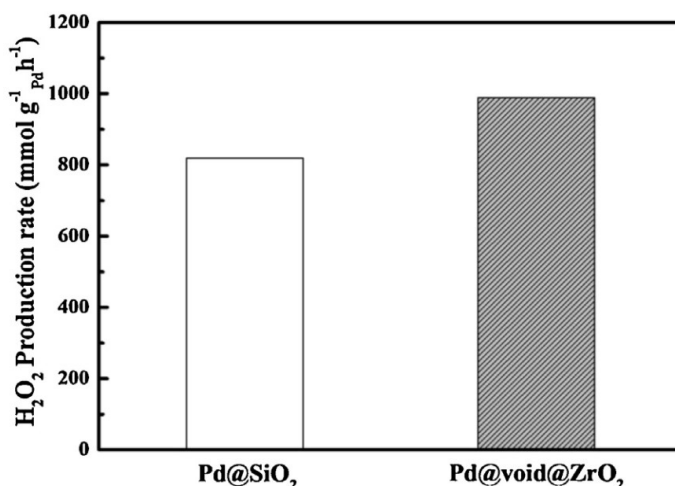
Figura 21: Isoterme di adsorbimento-desorbimento di N_2 di Pd@vuoto@ZrO₂ e Pd@SiO₂ ¹³



I risultati riportati in Figura 22 sono stati ottenuti aggiungendo il catalizzatore (la quantità è stata aggiustata di modo che il contenuto totale di Pd fosse 1 mg) a 150 mL di una miscela di etanolo e acqua (20 vol% etanolo, 0–1.2 mM KBr e 0.03 M H₃PO₄) in un reattore a doppia camicia e facendo fluire H₂ e O₂ (1:10) a 293 K e pressione atmosferica. Si osserva che tutti gli indici di attività catalitica di Pd@vuoto@ZrO₂ sono migliori di quelli di Pd@SiO₂.

Figura 22: Indici di attività catalitica ¹³





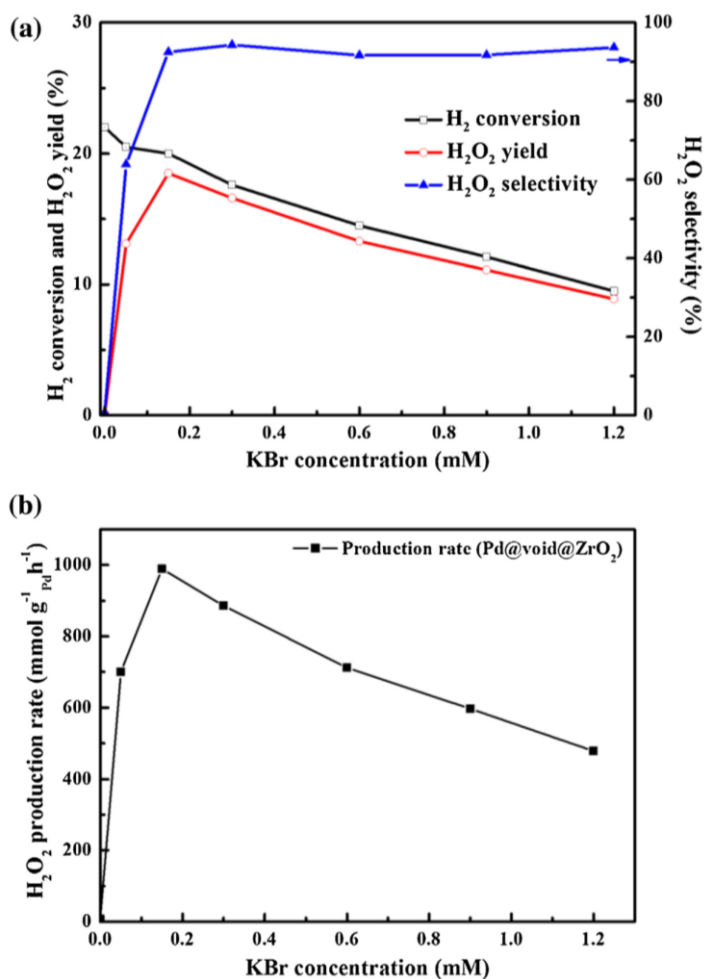
4 Influenza dell'ambiente di reazione

4.1 Influenza degli alogenuri

In realtà, la migliore prestazione catalitica di Pd@vuoto@ZrO_2 rispetto a Pd@SiO_2 si spiega non solo attraverso l'introduzione di vuoto nella struttura, ma anche considerando la presenza di ioni Br^- (dallo scioglimento di KBr) nel mezzo di reazione. Infatti, come si vede in Figura 23 gli indici di attività catalitica del sistema dipendono dalla concentrazione di KBr . In particolare, per concentrazioni minori di 0.15 mM all'aumentare della concentrazione gli indici di attività catalitica aumentano, mentre per concentrazioni maggiori diminuiscono all'aumentare della concentrazione.

Esistono tre tipi di siti attivi in corrispondenza dei quali l' H_2O_2 prodotta può legarsi, ovvero vertici, spigoli e facce delle particelle di Pd . Se l' H_2O_2 prodotta si lega ai primi due tipi di siti, avviene il chemisorbimento dissociativo del legame O-O in seguito al quale si genera H_2O , mentre se il prodotto si lega ai terzi il chemisorbimento dissociativo non avviene. A basse concentrazioni la resa e di conseguenza la velocità di produzione di H_2O_2 aumentano perché i bromuri si legano ai siti più reattivi del catalizzatore ostacolando il chemisorbimento dissociativo del legame O-O. A concentrazioni troppo alte, invece, resa e velocità di produzione di H_2O_2 diminuiscono perché gli alogenuri avvelenano anche i siti selettivi delle facce, per cui non è ostacolata solo la formazione di H_2O ma anche di H_2O_2 . Per concentrazioni minori di 0.15 mM la selettività resta pressoché costante all'aumentare della concentrazione di KBr perché i siti in corrispondenza dei quali l' H_2O_2 prodotta può decomporre ad H_2O (vertici e spigoli) sono comunque occupati già a partire da concentrazioni minori.

Figura 23: Indici di attività catalitica di Pd@vuoto@ZrO₂ in funzione della concentrazione di KBr¹³



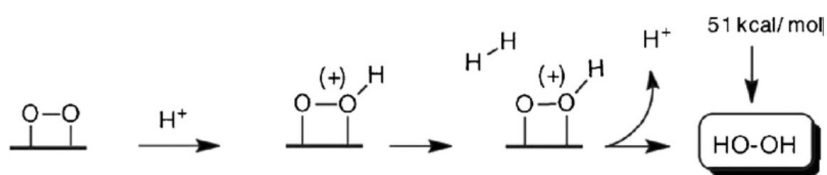
Comunque, gli alogenuri influenzano in modo diverso la selettività per la reazione di formazione di H₂O₂. In particolare, l'aggiunta di Br⁻ o Cl⁻ favorisce la reazione diretta, mentre la presenza di fluoruro è inefficace. Infatti, a differenza del F⁻, gli alogenuri più pesanti si coordinano più fortemente alle particelle di Pd, inibendo i siti attivi alla decomposizione di H₂O₂. Lo ioduro non è usato come promotore a nessuna concentrazione perché si lega molto fortemente al catalizzatore avvelenandolo³.

4.2 Influenza dei protoni

Il miglioramento di prestazione catalitica di Pd@vuoto@ZrO₂ rispetto a Pd@SiO₂ si deve non solo alla presenza di ioni Br⁻ nel mezzo di reazione, ma anche di ioni H⁺, che derivano dall'equilibrio di dissociazione acida di H₃PO₄.

Il meccanismo di azione dei protoni è ancora argomento di discussione, tuttavia sono state avanzate diverse ipotesi. Per esempio, Abate et al.³ propongono che una volta che gli ioni H⁺ hanno protonato l'O₂ assorbito sulla superficie del catalizzatore, il sistema reagisca con H₂ liberando H₂O₂ (Figura 24).

Figura 24: Meccanismo di formazione di H_2O_2 in presenza di H^+ ³



Comunque, la sola azione degli H^+ non è sufficiente a migliorare la catalisi. Infatti, se si introducesse solo H_3PO_4 nel mezzo di reazione la produttività sarebbe scarsa. Quindi, la presenza di protoni favorisce la formazione di H_2O_2 solo se nel mezzo di reazione sono presenti altri promotori.

Un modo per introdurre contemporaneamente alogenuri e protoni nel sistema è aggiungere acidi alogenidrici al mezzo di reazione. Tuttavia, è bene che l'ambiente non sia eccessivamente acido perché questo provocherebbe il danneggiamento del catalizzatore.

5 Conclusioni

- Si conclude che anche se ad oggi l' H_2O_2 è prodotta principalmente tramite il processo AO, la sintesi di H_2O_2 per reazione diretta è un'alternativa che attrae sempre di più l'industria, in quanto l'unico coprodotto che si può formare è l' H_2O , quindi i costi di purificazione sono minori rispetto che per l'ossidazione dell'AQ e l'impatto ambientale del processo è inferiore.
- Tuttavia, la formazione di H_2O_2 per sintesi diretta è limitata in più modi. I due principali problemi che si riscontrano sono la bassa selettività della reazione per l' H_2O_2 collegata anche alla minore spontaneità del processo e il difficile trasporto di massa dei reagenti e del prodotto (complicato visto che il sistema è a tre fasi).
- Per aumentare la selettività per l' H_2O_2 si deve usare un opportuno catalizzatore, mentre un modo per garantire un'efficace diffusione è disperdere il catalizzatore in un supporto di materiale mesoporoso. Infatti, rispetto ai micropori, i mesopori permettono una migliore diffusione dei reagenti gassosi e del prodotto. Anche i supporti macroporosi consentirebbero un trasporto di massa efficace, ma poiché l'area superficiale dei macropori è minore di quella dei mesopori e minore è l'area superficiale minore è il numero di particelle di catalizzatore che il supporto può ospitare, nella reazione diretta di H_2O_2 il catalizzatore è disperso su supporto mesoporoso.
- La sintesi può essere condotta anche per via elettrochimica. In questo caso o si disperde il catalizzatore in un elettrodo di materiale mesoporoso (un sistema di questo tipo è CoTMPP@MCN^{10}) oppure si carica il catalizzatore disperso nel supporto in un elettrodo (ne sono un esempio i catalizzatori meso-M-N/C caricati nel disco di carbonio vetroso di un elettrodo ad anello-disco rotante¹¹). La prestazione catalitica è modulata rispettivamente variando la composizione del catalizzatore e cambiando la quantità di catalizzatore caricato nell'elettrodo.
- È stato dimostrato che l'utilizzo di AuPd come catalizzatore può migliorare la prestazione catalitica. Per esempio, García et al.⁸ hanno osservato che la produttività dei catalizzatori bimetallici (4% Au, 1% Pd, Au/Pd=4, 2.5% Au, 2.5% Pd, Au/Pd=1, 1% Au, 4% Pd, Au/Pd=0.25) dispersi su CMK-3 trattato con acido nitrico (APO20) è

maggiore degli analoghi sistemi PO20 e AO20 ricchi rispettivamente in Pd (0% Au, 5% Pd) e in Au (5% Au, 0% Pd) e che la migliore prestazione catalitica si ottiene quando Au/Pd è pari a 1.

- È stato anche osservato che la funzionalizzazione del supporto consente di introdurre siti di ancoraggio per i precursori del catalizzatore, che permettono una buona dispersione dei centri attivi. Per esempio García et al.⁸ hanno spiegato le migliori produttività di APO20 e AP20 con il fatto che in questi ultimi il supporto NORIT[®] non è stato funzionalizzato all'ossigeno. Per lo stesso motivo la selettività di AuPd/AC e di AuPd/CB, che presentano un'elevata densità dei gruppi funzionali all'ossigeno nei supporti, è maggiore che per AuPd/MWNT, in cui la densità dei gruppi all'ossigeno è minore⁷.

Anche i gruppi all'azoto possono migliorare la catalisi. Tuttavia, talvolta la prestazione catalitica dipende dal grado di funzionalizzazione del supporto. Per esempio, la produttività di Pd/N-OMC è maggiore di quella di Pd/NMC perché la percentuale atomica di N di NMC è molto maggiore del 3% di N-OMC⁵.

- Alcuni tipi di gruppi funzionali nel supporto possono sfavorire la sintesi invece di promuoverla. Per esempio, se AuPd/SBA-15 è funzionalizzato con gruppi SH si osserva una diminuzione della produttività di H₂O₂ verosimilmente a causa della minore dispersione del catalizzatore e del suo avvelenamento⁹.
- Per migliorare la prestazione catalitica può essere utile abbassare il rapporto Pd⁰/Pd²⁺. Infatti, se l'H₂O₂ si lega a Pd⁰ decomposizione e idrogenazione avvengono più facilmente rispetto a quando il prodotto interagisce con Pd²⁺. Questo è stato dimostrato per esempio da Ji et al.⁵ osservando che l'unica differenza significativa tra Pd/N-OMC fresco e Pd/N-OMC rigenerato, quindi la causa della differenza di produttività, è appunto il diverso rapporto Pd⁰/Pd²⁺.

6 Bibliografía

- (1) Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; Fierro, J. L. G. Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (42), 6962–6984.
- (2) Chen, H.; Huang, D.; Su, X.; Huang, J.; Jing, X.; Du, M.; Sun, D.; Jia, L.; Li, Q. Fabrication of Pd/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Hydrogenation of 2-Ethyl-9,10-Anthraquinone Assisted by Plant-Mediated Strategy. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *262*, 356–363.
- (3) Samanta, C. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen: An Overview of Recent Developments in the Process. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *350* (2), 133–149.
- (4) Lee, H.; Kim, S.; Lee, D.-W.; Lee, K.-Y. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over a Pd Core-Silica Shell Catalyst. *Catalysis Communications* **2011**, *12* (11), 968–971.
- (5) Ji, X.; Chen, D.; Peng, L.; Frison, F.; Valle, C. D.; Tubaro, C.; Zecca, M.; Centomo, P.; Ye, D.; Chen, P. Sustainable Direct H₂O₂ Synthesis over Pd Catalyst Supported on Mesoporous Carbon: The Effect of Surface Nitrogen Functionality. *Catalysis Today* **2021**, *376*, 1–8.
- (6) Seo, M.; Kim, S.; Lee, D.-W.; Jeong, H. E.; Lee, K.-Y. Core–Shell Structured, Nano-Pd-Embedded SiO₂–Al₂O₃ Catalyst (Pd@SiO₂–Al₂O₃) for Direct Hydrogen Peroxide Synthesis from Hydrogen and Oxygen. *Applied Catalysis A: General* **2016**, *511*, 87–94.
- (7) *Significant Roles of Carbon Pore and Surface Structure in AuPd/C Catalyst for Achieving High Chemoselectivity in Direct Hydrogen Peroxide Synthesis.*
- (8) García, T.; Agouram, S.; Dejoz, A.; Sánchez-Royo, J. F.; Torrente-Murciano, L.; Solsona, B. Enhanced H₂O₂ Production over Au-Rich Bimetallic Au–Pd Nanoparticles on Ordered Mesoporous Carbons. *Catalysis Today* **2015**, *248*, 48–57.
- (9) Rodríguez-Gómez, A.; Platero, F.; Caballero, A.; Colón, G. Improving the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Au-Pd/SBA-15 Catalysts by Selective Functionalization. *Molecular Catalysis* **2018**, *445*, 142–151.
- (10) Singh, D. K.; Ganesan, V.; Yadav, D. K.; Yadav, M.; Sonkar, P. K.; Gupta, R. Mesoporous Carbon Nitride Supported 5,10,15,20-Tetrakis(4-Methoxyphenyl)-21 H ,23 H -Porphine Cobalt(II) as a Selective and Durable Electrocatalyst for the Production of Hydrogen Peroxide via Two-Electron Oxygen Reduction. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11* (3), 1014–1026.
- (11) Lim, J. S.; Kim, J.; Lee, K.-S.; Sa, Y. J.; Joo, S. H. Impact of Catalyst Loading of Atomically Dispersed Transition Metal Catalysts on H₂O₂ Electrosynthesis Selectivity. *Electrochimica Acta* **2023**, *444*, 142031.
- (12) Inagaki, M.; Itoi, H.; Kang, F. Introduction. In *Porous Carbons*; Elsevier, 2022; pp 1–29.
- (13) Seo, M.; Kim, S.; Jeong, H. E.; Lee, D.-W.; Lee, K.-Y. A Yolk–Shell Structured Pd@void@ZrO₂ Catalyst for Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *413*, 1–6.