



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Scienze Chimiche

Corso di Laurea Magistrale in Chimica

Tesi di Laurea Magistrale

**Sviluppo di un fotocatalizzatore per la
sintesi di ammoniaca: NiCuAl-Layered
Double Hydroxide Nanosheets (LDH)**

Relatore: Chiar.mo Prof. Antonella Glisenti

Controrelatore: Chiar.mo Prof. Stefano Mammi

Studentessa: Roberta Ficicchia

Anno 2021/2022

INDICE

1. <u>Introduzione</u>	6
1.1. Importanza dell'azoto.....	6
1.2. ammonica.....	7
1.2.1 <i>Haber Bosh</i>	7
1.3. Concetti fondamentali della fotosintesi di ammonica.....	10
1.3.1 <i>Processo fotocatalitico</i>	11
1.3.1. <i>Meccanismi di riduzione</i>	13
1.4. Fotocatalizzatori.....	16
1.4.1. <i>LDH</i>	19
1.4.2. <i>Sintesi LDH</i>	19
1.5. Obiettivo tesi.....	22
2. <u>Tecniche analitiche</u>	24
2.1. Diffrazione a raggi X(XRD): Principi teorici e strumento.....	24
2.2. Microscopia a scansione elettronica (SEM) e spettroscopia <i>energy dispersive X-Ray analysis</i> (EDX): principi teorici e strumento.....	27
2.3. Spettroscopia fotoelettronica a raggi X: principio teorico e strumento.....	29
2.4. Riduzione/ossidazione a temperatura controllata (TPR/TPO): principio teorico e strumento.....	32
3. <u>Sintesi</u>	34

4. <u>Caratterizzazione</u>	43
4.1. Caratterizzazione EDX.....	43
4.2. Caratterizzazione XPS.....	49
4.3. Caratterizzazione EDX.....	60
4.4. Caratterizzazione SEM.....	61
4.5. Caratterizzazione TPR e TPO.....	65
5. <u>Prova catalitica</u>	69
5.1. Prima prova fotocatalitica.....	70
5.2. Seconda prova fotocatalitica.....	72
6. <u>Conclusioni e prospettive future</u>	76
7. <u>Bibliografia</u>	82

1. INTRODUZIONE

1.1. Importanza dell'azoto

L'azoto è uno degli elementi essenziali per la sopravvivenza, il ciclo dell'azoto è tra i cicli biogeochimici più importanti per la terra in quanto molte biomolecole come amminoacidi, proteine e acidi nucleici, contengono azoto. Il diazoto nell'atmosfera è presente in abbondanza: costituisce infatti il 78% del volume atmosferico^[1], purtroppo la forma bimolecolare è cineticamente inerte verso reazioni di ossidazione e riduzione, non rende quindi possibile l'assimilazione da parte degli organismi che prediligono la forma ridotta^[2]. In natura N_2 viene ridotto o attraverso dei batteri azoto-fissatori, capaci di convertire il diazoto in ammoniaca prima e in nitrati dopo, oppure in atmosfera dalle scariche elettriche che causano la formazione di ossidi azoto. Sul suolo l'azoto ammoniacale, NH_4^+ , si trova in piccole quantità in quanto viene in gran parte adsorbito dall'argilla, invece lo ione nitrato, NO_3^- , molto solubile, arriva facilmente alle radici delle piante e viene assorbito^[3]. Anche i nitrati però non si accumulano a lungo sul suolo a causa della loro elevata solubilità che provoca dei dilavamenti. In terreni non coltivati le piante alla fine del loro ciclo vitale restituiscono azoto al suolo mediante degradazione microbica, l'asportazione del prodotto agricolo nei terreni coltivati causa invece un impoverimento di azoto.

Agli inizi del '900 la popolazione mondiale era di circa 1,6 miliardi di persone e la quantità di azoto assimilabile dal suolo garantiva una produzione di prodotti agricoli sufficiente a nutrire la popolazione di quel periodo. Durante il XIX secolo grazie alle migliori condizioni di vita, la popolazione mondiale ha subito una crescita demografica repentina (attualmente è di 7 miliardi di persone) e, per far fronte a un incremento della richiesta di beni alimentari, è nata l'industria dei fertilizzanti a base di Azoto^[3].

Il primo processo, chiamato *Birkeland-Eyde*, prevede la formazione iniziale di NO con il passaggio di aria attraverso un arco elettrico. Dopo una successiva ossidazione si forma NO_2 , che per assorbimento in acqua, forma acido nitrico. A causa delle basse rese e dell'elevato consumo energetico, questo processo è stato presto sostituito dal processo *Frank-Caro*, che richiedeva $3/4$ di energia in meno ma risultava comunque impegnativo dal punto di vista energetico. Nel 1900 il chimico Friedrich Wilhelm Ostwald (Premio Nobel per la Chimica nel 1909) propose un processo per la produzione di ammoniaca a pressione atmosferica che prevedeva l'utilizzo di catalizzatori a base di Ferro. Nonostante il progetto risultasse innovativo e promettente non fu brevettato a causa della scarsa riproducibilità dei dati ottenuti con le tecniche analitiche allora conosciute. La svolta arrivò quando Haber prese in mano gli studi svolti da Ostwald e riuscì, insieme Carl Bosh, ad avviare il primo impianto per la produzione di ammoniaca.^[3]

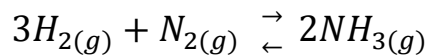
1.2. Ammoniaca

L'ammoniaca, NH_3 , è uno dei prodotti chimici più importanti per l'industria chimica e trova applicazione in svariati capi come l'industria di fertilizzanti, la produzione di esplosivi durante la Prima Guerra Mondiale e la produzione di pesticidi. Recenti studi hanno inoltre individuato un potenziale utilizzo come vettore energetico oppure come liquido refrigerante. Attualmente la produzione di ammoniaca avviene mediante processo Haber-Bosh e si stima che vengano prodotte 200 milioni di tonnellate annue.^[3]

1.2.1. Processo Haber-Bosh

Fritz Haber, chimico tedesco, riprese gli studi effettuati da *Ostwald* e iniziò a lavorare a un progetto che gli garantì il premio Nobel per Chimica nel 1918. Dopo un accurato lavoro volto allo studio dell'equilibrio di sintesi insieme a *Nerst*, *Haber* si accorse che, affinché la reazione (*reazione 1*) che coinvolge N_2 , H_2 e un catalizzatore a base di Ferro portasse al prodotto voluto, non solo

era necessario operare ad elevate temperature ma anche la pressione di lavoro doveva essere differente da quella atmosferica. *Haber* appoggiandosi alla BAFS, avviò il primo impianto pilota nel 1909 e nel 1913, grazie al contributo di *Carl Bosh* (Chimico e Ingegnere tedesco) che riuscì a risolvere i problemi tecnici dell'impianto di produzione, la produzione industriale di ammoniaca divenne il metodo più utilizzato per la scissione di N_2 (>96% di ammoniaca è prodotta con il processo Haber-Bosh^[4])^[3].



Reazione 1. Reazione di sintesi di ammoniaca nel processo Haber-Bosh.

Il Processo Haber-Bosh è considerata una delle scoperte più importanti del XX secolo in quanto ha permesso l'incremento della produzione agricola di 7-8 volte^[5] riuscendo a soddisfare l'aumento della richiesta alimentare. La temperatura di esercizio del processo ha valori di circa 350-550°C mentre la pressione di circa 150-350 atm^[6], le estreme condizioni d'esercizio dell'impianto sono necessarie per la dissociazione del triplo legame N_2 , 941 kJ/mol^[7]. L'utilizzo di un'elevata temperatura e pressione non sono sufficienti: affinché la dissociazione del triplo legame, $N \equiv N$, avvenga è infatti necessario l'utilizzo di un catalizzatore, i più comuni sono a base di $Fe_3O_{4(s)}$. La produzione di ammoniaca è suddivisa in due fasi principali: produzione di H_2 (avviene attraverso lo *steam-reforming* del metano oppure la gassificazione del carbone) e sintesi di NH_3 .

Oggi il processo Haber-Bosh è il metodo più utilizzato per la produzione di NH_3 , nonostante siano stati fatti passi avanti nello sviluppo di catalizzatori più efficienti; tale processo comporta comunque una serie di problematiche ambientali: a causa delle estreme condizioni di lavoro è infatti responsabile di circa l'1% del consumo energetico mondiale e, a causa delle materie prime utilizzate, sono associate al processo circa l'1.5% di emissioni antropogeniche in atmosfera di CO_2 (circa 450 MT annue^[7]).

Al fine di rendere eco-sostenibile la produzione di ammoniaca si stanno sondando vie di sintesi alternative, tra le più studiate ci sono la fotocatalisi, il plasma non termico^[8] e l'elettrocatalisi.

1.3. Concetti fondamentali della fotosintesi di ammoniaca

La tecnologia della fotocatalisi si ispira alla naturale produzione di NH_3 a partire da N_2 condotta dall'enzima Nitrogenasi (*figura 1*) in alcuni batteri a pressione e temperatura ambiente^[2].

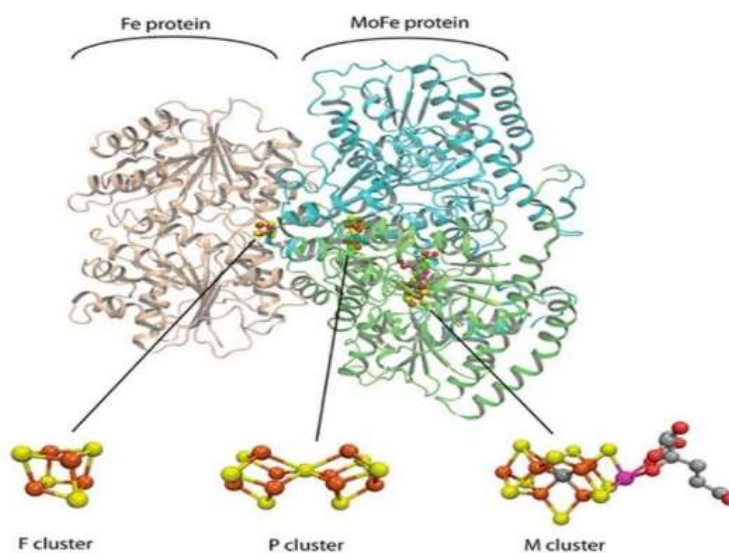


Figura 1. Struttura dell'enzima Nitrogenasi^[7].

L'enzima Nitrogenasi contiene due proteine che cooperano tra loro: una, a base di Ferro, in grado di idrolizzare l'ATP ad ADP e fornire gli elettroni ad una seconda proteina a base di Molibdeno e Ferro con un ottimo potere riducente in grado di ridurre N_2 a NH_3 ^[7]. Il fulcro della fotofissazione è il cofattore FeMo che è in grado di legare, attivare e ridurre N_2 .

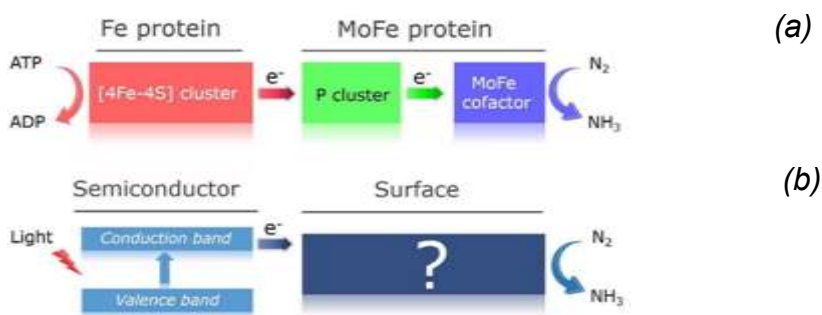


Figura 2. (a) Fissazione Naturale. (b) Modello fotofissazione N_2 ^[9].

Ad oggi il meccanismo con cui avviene la riduzione non è del tutto chiaro ma è comunque possibile sviluppare dei modelli che utilizzano semiconduttori per imitare l'attività svolta dalla Nitrogenasi (*figura 2 a e b*)^[9].

La fotosintesi di ammoniaca fornisce quindi una prospettiva allettante per la produzione sostenibile di NH_3 ; l'utilizzo di fotocatalizzatori, semiconduttori, permette l'ottenimento di ammoniaca in condizioni operative atmosferiche, sfruttando come fonte energetica quella solare e con l'utilizzo di materie prime abbondanti nel globo e non inquinanti come H_2O e N_2 .

Il processo fotocatalitico per la produzione di ammoniaca si può suddividere principalmente in due step:

1. Gli elettroni, nel semiconduttore, una volta fotoeccitati passano dalla banda di valenza a quella di conduzione, lasciando delle lacune elettroniche nella banda di valenza.
2. Gli elettroni migrano sulla superficie del catalizzatore e partecipano alla reazione redox.

1.3.1. Processo fotocatalitico

Il diazoto è la molecola più stabile nota in natura e possiede un triplo legame molto corto con lunghezza di soli 109,8 pm, ogni atomo di azoto possiede 5 elettroni di valenza disposti tra gli orbitali atomici (*Figura 3*).

Tra l'orbitale a più alta energia occupato, HOMO, e quello a più bassa energia non occupato, LUMO, vi è un'elevata separazione energetica: 10,82 eV.^[7]

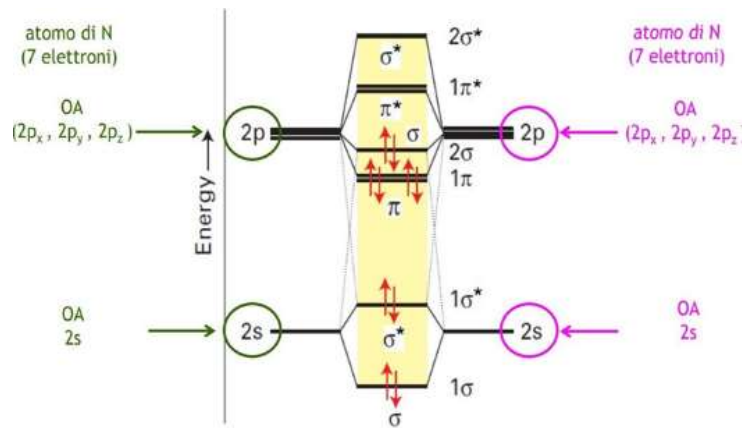


Figura 3. Diagramma molecolare del diazoto.

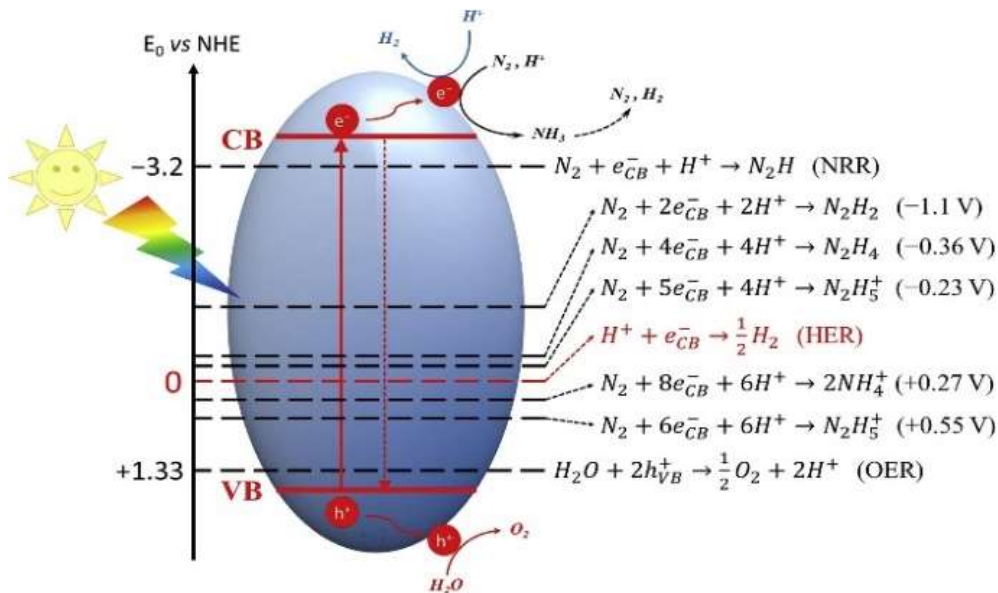


Figura 4. Riduzione fotocatalitica di N_2 e potenziali di riduzione delle varie semireazioni di riduzione e ossidazione^[10].

Il processo fotocatalitico per la sintesi di ammoniaca è un processo eterogeneo a 6 e^- dove l'acqua riduce N_2 producendo due equivalenti di NH_3 .

Mediante irraggiamento luminoso viene fornita energia e se questa è maggiore del gap elettronico del semiconduttore si ha il passaggio degli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione.

Gli elettroni una volta raggiunta la banda di valenza o si ricombinano o migrano sulla superficie del catalizzatore guidando le reazioni di ossidazione, mentre le lacune nella banda di valenza, se quest'ultima ha un potenziale maggiore di 0,82 V (pH=7), ossidano l'acqua liberando i protoni necessari alla sintesi di ammoniaca.

Affinché la reazione redox fotocatalizzata avvenga è necessario che la separazione tra la banda di valenza (VB) e quella di conduzione (CB) sia sufficientemente piccola in modo da sfruttare le radiazioni con frequenze nella regione del visibile, inoltre è importante sopprimere le reazioni di ricombinazione di cui la più frequente è quella protonica^[5].

Il potenziale di riduzione della coppia redox H^+/H_2 (-0.42 V) è minore rispetto a quello della coppia redox N_2/NH_2 (+ 0,55 V) inoltre la riduzione di diazoto è un processo a 6 e⁻ a differenza della riduzione di H^+ in cui sono sufficienti 2 e⁻: è intuitivo comprendere come la produzione di H_2 sia una reazione che inibisce il processo^[7].

Tuttavia la produzione di H_2 sulla maggior parte delle superficie dei catalizzatori è soggetta a un sovrapotenziale per cui, se si evita l'aggiunta di co-catalizzatori (come Pt, Au o Pd) in grado funzionalizzare il catalizzatore e rendere possibile la ricombinazione dei protoni, la produzione di NH_3 è favorita^[7].

1.3.2. Meccanismi di riduzione

Il processo di riduzione fotocatalitica implica: l'adsorbimento di N_2 sulla superficie del fotocatalizzatore, l'attivazione e la scissione del triplo legame e infine il desorbimento del prodotto finale. Alcuni complessi metalli di transizione possiedono combinazioni di orbitali molecolari con energie e simmetrie adeguate, che danno loro l'abilità di interagire con il diazoto e formare il legame M-N.

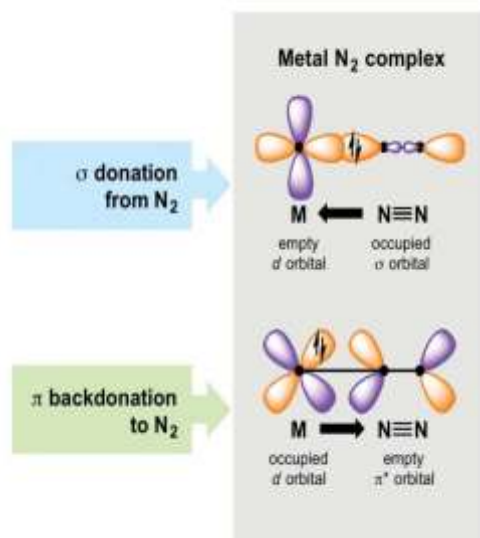


Figura 5. Rappresentazione semplificata del legame metallo-diazoto, evidenziando la donazione σ e la retrodonazione π ^[11].

In dettaglio, la coppia solitaria del diazoto sull'orbitale σ viene donata agli orbitali d vuoti del metallo di transizione, contemporaneamente vi è una retrodonazione di densità elettronica dagli orbitali d all'orbitale π^* . La retrodonazione permette sia di rafforzare il legame metallo-diazoto che di indebolire il triplo legame (figura 5)^[11].

Negli anni sono stati condotti svariati studi volti allo sviluppo di ipotesi di meccanismi per la fissazione del diazoto; attualmente è possibile suddividerli in due categorie sulla base del tipo di adsorbimento di N_2 sulla superficie del catalizzatore: meccanismi che avvengono per idrogenazione superficiale e meccanismi che avvengono per idrogenazione dell'atomo di azoto (N-idrogenazione)^[12].

La N-idrogenazione (figura 6) può avvenire mediante percorso associativo o percorso dissociativo, in base a quando avviene la scissione del triplo legame. Il percorso dissociativo (figura 6(a)) meccanismo con il quale avviene il processo Haber-Bosh, prevede che, dopo l'adsorbimento vi sia prima la rottura del primo dei tre legami e successivamente l'idrogenazione. Questo dei tre meccanismi è il meno probabile per un processo fotocatalitico in quanto la

rottura del legame richiede un'energia non compatibile con condizioni operative miti.

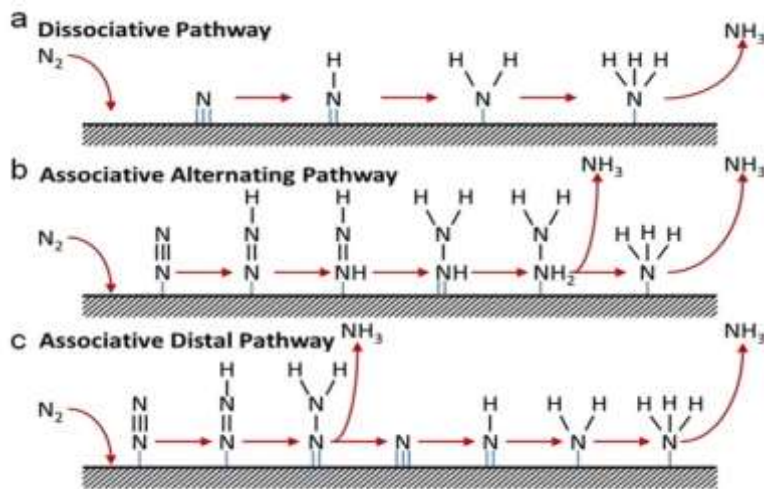


Figura 6. Schema di tre possibili percorsi per la riduzione di diazoto adsorbito sulla superficie di un catalizzatore. (a) Percorso dissociativo. (b) Percorso associativo alternato. (c) Percorso associativo distale^[7].

Il percorso associativo prevede invece che, una volta adsorbito, il diazoto subisca prima un'idrogenazione parziale e successivamente la rottura del legame, l'idrogenazione parziale avviene preferenzialmente sull'atomo di azoto terminale perché meno ingombrato stericamente. N_2 adsorbito accetta un e^- dalla superficie del catalizzatore e un protone formando l'intermedio adsorbito $-N = NH$, da questo punto il meccanismo associativo può prendere due strade.

Nel meccanismo associativo alternato (figura 6 (b)) l'idrogenazione avviene in modo alternato tra i due atomi di azoto, quindi i due equivalenti di ammoniaca si formano quasi contemporaneamente.

Nel meccanismo associativo distale (figura 6 (c)) l'idrogenazione insiste sempre sullo stesso atomo di azoto, per cui prima viene liberato un equivalente di NH_3 , e solo dopo inizia l'idrogenazione del secondo atomo di azoto^[7].

Il meccanismo di idrogenazione superficiale prevede invece, che gli ioni H^+ siano assorbiti sulla superficie del catalizzatore e ridotti in *H , le molecole di

diazoto reagiscono con la superficie e formano la specie intermedia $*N_2H_2$, che poi attraverso riduzione evolve a NH_3 . In questo caso lo stadio che determina la velocità è la rottura del triplo legame, in quando bisogna superare un'energia di attivazione elevata^[12].

Il processo fotocatalitico avviene attraverso la catalisi eterogenea, $N_{2(g)} Cat_{(s)}$, in cui l'assorbimento e l'attivazione di $N_{2(g)}$ dipendono fortemente dal trasporto del diazoto sulla superficie del catalizzatore; i fattori che influenzano maggiormente il trasporto sono la velocità di trasporto, la velocità di diffusione e la solubilità di N_2 nel mezzo. A confermare quanto precedentemente affermato sono stati condotti alcuni studi effettuati rilevando la resa di ammoniaca al variare della pressione in un reattore a volume fisso: questi hanno evidenziato come la resa finale di ammoniaca dipenda quasi linearmente dalla quantità di diazoto presente^[7].

1.4. Fotocatalizzatori

Un fotocatalizzatore ben progettato per la riduzione del diazoto deve avere delle caratteristiche ben definite^[13]:

- Essere in grado di assorbire la luce solare e generare tante coppie di portatori di carica (elettrone-lacuna).
- Inibire la produzione di H_2 garantendo elevate rese di NH_3 .
- Deve essere stabile durante la fotoreazione e possedere adeguati livelli di CB e VB.
- Deve avere una separazione tra la VB e la CB sufficientemente grande in modo da evitare la ricombinazione.
- Deve essere sintetizzato e funzionalizzato in modo da massimizzare i siti attivi per l'assorbimento e la riduzione di ammoniaca.

Negli anni sono state individuate diverse classi di fotocatalizzatori idonee per la sintesi di ammoniaca: queste comprendono fotocatalizzatori inorganici come il TiO_2 ^[14] (il più studiato), materiali a base di Bismuto^[15], materiali a base di solfuri di metalli oppure materiali carboniosi e fotocatalizzatori biomimetici.

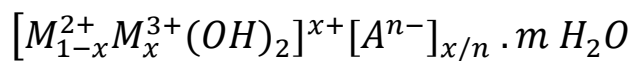
Negli ultimi anni l'attenzione è stata catturata dai nanofogli ultrasottili 2D (NS-2D) che non presentano le limitazioni intrinseche dei catalizzatori tradizionali come il limitato numero di siti di assorbimento attivi oppure la scarsa efficienza di assorbimento della luce visibile^[16].

1.4.1. LDH

Gli idrossidi a doppio strato (Layered double hydroxides LDH), appartenenti alla classe degli NS-2D, sono materiali laminari con fogli simil-Brucite caricati positivamente, costituiti da ottaedri $M(OH)_6$ di metalli divalenti e trivalenti (*Figura 7*).

Il rapporto molare, x , è compreso tra 0,1 e 0,5; vi è un valore massimo di x in quanto un rapporto maggiore comporterebbe una elevata vicinanza tra i cationi

e quindi repulsioni elettrostatiche. La presenza sia di cationi divalenti che trivalenti crea uno squilibrio di carica che rende i fogli carichi positivamente e permette la serie ripetitiva di fogli carichi alternati ad anioni. Un rapporto molare minore di 0,2, e quindi una minore quantità di M^{3+} , genera uno squilibrio di carica provocando l'alterazione delle forze elettrostatiche essenziali per la formazione della struttura caratteristica^[17].



dove $M(II)$ e $M(III)$ sono cationi metallici bivalenti e trivalenti, A^n sono anioni interstrati come carbonati, nitrati o solfati, $x = \frac{M^{3+}}{(M^{2+}+M^{3+})}$ è il rapporto molare.

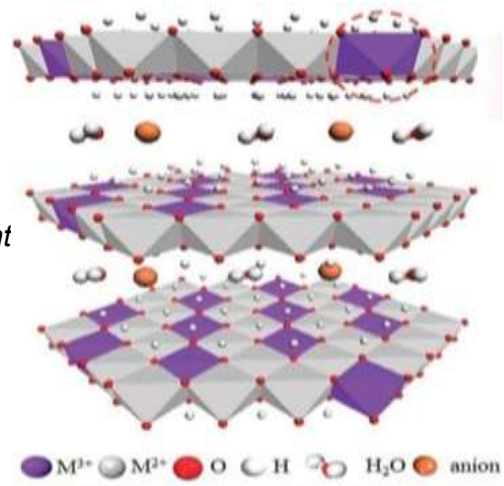


Figura 7. Schema che rappresenta la struttura degli LDH e formula generale del composto^[10].

La formula, riportata in *figura 7*, esprime un'idea di quella che è la stechiometria generale, in realtà anche al livello microscopico gli idrossidi a doppio strato non hanno una stechiometria ben definita e i cationi sono dispersi nei vari strati in maniera casuale. I vari strati carichi positivamente sono separati tra loro da domini interlamellari che in genere contengono gli anioni, in grado di neutralizzare i nanofogli positivi (lamelle), e molecole di acqua, in alcuni casi sono presenti anche specie inorganiche e organiche dotate di carica o neutre. La possibilità di decidere quali metalli utilizzare conferisce ai vari idrossidi proprietà chimico-fisiche e strutturali diverse e li rende interessanti in svariati campi e applicazioni come ad esempio nella medicina, nella metallurgia ma soprattutto nella fotocatalisi^[9]. Nonostante gli idrossidi a doppio strato possiedano vari punti di forza come un'elevata area superficiale con tanti siti di assorbimento, la facilità di sintesi e di funzionalizzazione attraverso l'ingegneria

dei difetti e della morfologia, mostrano comunque delle problematiche che sono principalmente legate allo scarso assorbimento della luce e alle rese basse nelle reazioni fotocatalitiche: sono quindi necessari altri studi per renderli industrialmente applicabili.

Attualmente gli studi che coinvolgono LDH per la fissazione di N_2 e la sintesi di ammoniaca coinvolgono diversi cationi bivalenti e trivalenti e il gruppo di ricerca di *Zhang* ha svolto uno studio^[16] riguardo prima la sintesi di una serie di LDH con diversi metalli e poi la misura della concentrazione di NH_3 ottenuta con eccitazione UV-visibile e visibile^[16]. Le specie sintetizzate contenevano $M^{2+} = Mg, Ni, Zn$ e Cu e $M^{3+} = Al$ e Cr^{3+} e i composti che hanno dimostrato una maggiore presenza di difetti in termini di lacune di ossigeno (VO) sono quelli contenenti il catione Cu^{2+} : questo è attribuibile al forte effetto di Jahn-Teller (d^9) che garantisce la distorsione degli ottaedri *figura 8*.

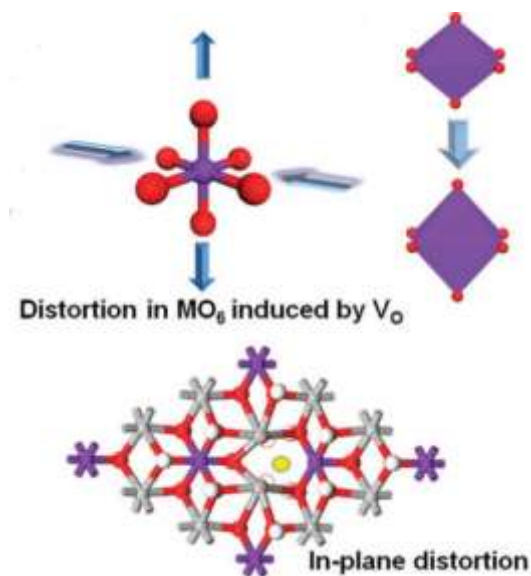


Figura 8. Distorsione ottaedro per effetto Jahn-Teller e modello strutturale 2D ottenuto mediante calcoli DFT^[16].

In *figura 9* sono invece riportati dei grafici che illustrano la resa di ammoniaca per i vari LDH sintetizzati dal gruppo di *Zhang*: il grafico a sinistra (*a*) riporta le rese con sorgente di eccitazione UV mentre il secondo (*b*) le rese ottenute con

l'utilizzo di radiazioni di λ che cadono nel Visibile. Da entrambi i grafici si nota come i composti che contengono il Cr^{3+} hanno una resa maggiore di prodotto. Questo è dovuto a due bande di assorbimento nel visibile relative alle transizioni d-d: ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ con banda di assorbimento centrata a 410 nm e ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ con λ a 570 nm. Come mostrato in *figura 9* anche il Ni^{2+} (d^8), come il cromo, è in grado di assorbire nel visibile, inoltre è evidente come i composti contenenti cationi in configurazione d^0 e d^{10} producono NH_3 solo sotto irraggiamento UV-Visibile.

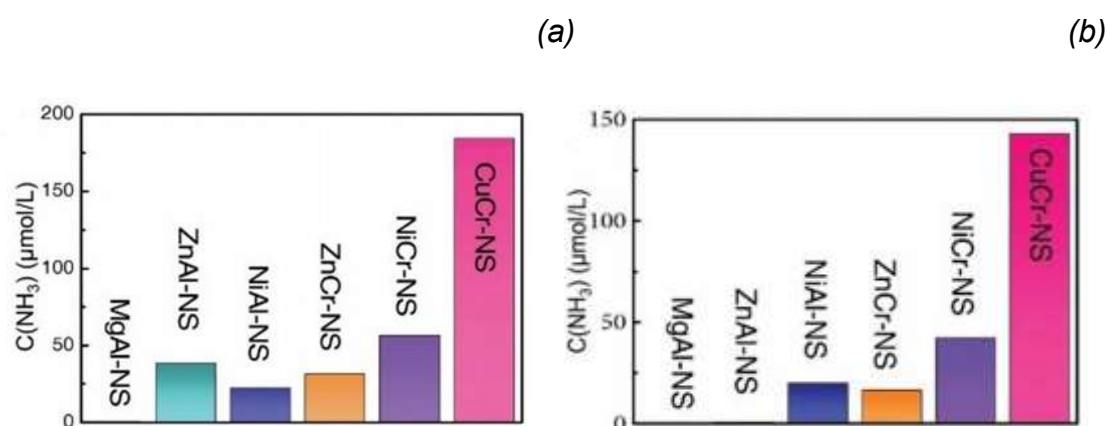


Figura 9. Grafici che rappresentano le rese dei vari LDH dopo un'ora di test sotto irraggiamento UV-Visibile (a) e sotto eccitazione sul range di λ del visibile. La determinazione di prodotto è stata effettuata con l'utilizzo del reagente di *Nessler*^[16].

In generale l'andamento dei composti studiati^[16] ha rilevato che quasi tutti i campioni sintetizzati dal gruppo contribuivano alla formazione di ammoniaca sotto irraggiamento UV-Visibile mentre solo pochi sotto irraggiamento Visibile e che l'andamento generale evidenziava maggiori rese con eccitazione UV-Visibile.

1.4.3. Sintesi LDH

Uno dei punti di forza di questa classe di composti è la facilità di sintesi, negli anni sono stati sviluppati diversi metodi come ad esempio il metodo della co-precipitazione^[18], metodo sol-gel^[19] e la sintesi idrotermale^[18].

La sintesi per co-precipitazione è il metodo più utilizzato, nonché il più semplice, e presenta come vantaggio l'ottenimento di NS-2D con un elevato grado di purezza e cristallinità, tale sintesi consiste nella precipitazione degli idrossidi dei due metalli utilizzando i loro Sali come precursori. L'agente precipitante utilizzato in genere è una soluzione di carbonato di sodio e idrossido di sodio; se si utilizzano i carbonati dei metalli come precursori si avrà ovviamente come contro-anione la specie CO_3^{2-} , mentre, se i precursori di partenza sono i nitrati, i contro-anioni saranno sia nitrati che carbonati a causa dell'elevata affinità degli anioni CO_3^{2-} per i domini interlamellari^[20].

Le condizioni da tenere sotto controllo durante la sintesi sono diverse ma le più influenti sono:

- **Effetto del pH del mezzo di reazione:** Il pH a cui viene condotta la sintesi svolge un ruolo importantissimo e in base al precursore e all'agente precipitante vi è un valore ottimale di questo. In base al pH è possibile avere la precipitazione dell'idrossido a doppio strato, ma se il pH non è sufficientemente basico potrebbero precipitare anche altre specie come ossidi e idrossidi dei cationi metallici, mentre se è troppo basico si potrebbe incorrere alla dissoluzione della fase idrotalcite.
- **Effetto natura della soluzione basica:** Per raggiungere la massima precipitazione dell'LDH è necessario che la base utilizzata sia sufficientemente forte, generalmente viene utilizzata come base una miscela di Na_2CO_3 e $Na(OH)$ e lo ione carbonato è presente come anione intercalato. Altri agenti precipitanti possono essere ammoniaca e urea, anche se l'utilizzo di NH_3 non è consigliato potrebbe causare la formazione di ammonio complessi e quindi la precipitazione incompleta di cationi metallici.
- **Temperatura e tempo di invecchiamento:** Diversi studi hanno evidenziato come la temperatura di invecchiamento giochi un ruolo più importante sulla crescita dei cristalliti rispetto al tempo. Temperature di

invecchiamento maggiori favoriscono la formazione di fasi con maggiore cristallinità e di cristalliti più grandi.

Alcuni studi condotti hanno riscontrato una proporzionalità diretta tra la dimensione dei cristalliti e il tempo di invecchiamento, un lasso temporale inferiore alle 8 h non porta alla formazione di LDH ben cristallizzati e di grandi dimensioni, mentre un tempo di invecchiamento eccessivo potrebbe comportare la distruzione dei cristalliti più grandi.

- **Influenza dei rapporti molari M^{2+}/M^{3+}** : Il rapporto tra i cationi divalenti e trivalenti influenza la formazione degli LDH, il rapporto ottimale dovrebbe variare tra 2 e 4. Alcuni studi hanno individuato un andamento per cui LDH con rapporti molari tra i cationi maggiori di 4 risultavano avere una fase idrotalcite poco cristallina e pura^[18].

1.5. OBIETTIVO TESI

Come già menzionato nei paragrafi precedenti, trovare un modo alternativo per una produzione sostenibile di ammoniaca è un tema di fondamentale importanza per cui ho deciso di dedicare il mio tirocinio formativo a questo argomento.

Il seguente progetto di tesi si prefigge come scopo la sintesi di un fotocatalizzatore LDH per la produzione di ammoniaca; rispetto ai solidi binari già studiati, i campioni preparati sono invece specie ternarie ovvero composte da due metalli divalenti a uno trivalente. La scelta è ricaduta sulla sintesi di composti ternari con l'intento di migliorare i catalizzatori maggiormente performanti già studiati, ma le cui rese di NH_3 risultano ancora basse per l'implemento del processo su larga scala.

L'obiettivo a lungo termine è quello di rendere quindi la fotofissazione del diazoto, un processo industrialmente applicabile e il più possibile "green", per cui la scelta dei metalli bivalenti e trivalente fa vertice sull'ottenimento di questi traguardi. Dalle ricerche^[16] condotte sfruttando come sorgente una radiazione con λ nella regione del visibile, tutti gli idrossidi contenenti Cr^{3+} producono quantitativi maggiori di prodotto rispetto agli altri, tuttavia ho scelto di non utilizzare il cromo come metallo trivalente, in quanto nonostante non sia nello stato di ossidazione +6 è comunque potenzialmente un inquinante. Sotto irraggiamento il composto, non contenente il cromo, attivo verso la produzione di ammoniaca è l' $NiAl$ -LDH, ma le rese ($20,0 \frac{\mu mol}{L}$) risultano minori rispetto a quelle del $CuCr$ -LDH che è il più attivo ($142,9 \frac{\mu mol}{L}$).

Il composto fulcro della mia ricerca è il fotocatalizzatore $NiCuAl$ -LDH; in esso è stato scelto come secondo metallo divalente il rame in quanto grazie alla sua configurazione d^9 è in grado di generare nel reticolo maggiori siti di assorbimento e di conseguenza migliorare la resa.

2. TECNICHE ANALITICHE

Una delle fasi cardine dello svolgimento di questo studio è stata la caratterizzazione idrossidi a doppio strato, grazie alla quale è stato possibile ottimizzare la sintesi dei composti. Tra le tecniche analitiche e gli strumenti utilizzati vi è la diffrazione dei raggi X (XRD), spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), microscopia a scansione elettronica (SEM), riduzione a temperatura programmata (TPR), Energy dispersive X-Ray analysis (EDX).

2.1. Diffrazione a raggi X (XRD): principi teorici e strumento

La diffrazione a raggi X è una tecnica, non distruttiva, molto utilizzata, in grado di fornire informazioni riguardo le fasi cristalline dei materiali studiati, in modo dettagliato e veloce in termini di elaborazione dei dati sperimentali.

Il fenomeno della diffrazione, che si verifica attraverso l'interazione dei piani cristallini del campione con un fascio di raggi X (*figura 10*), può essere descritto dalla legge di *Bragg*.

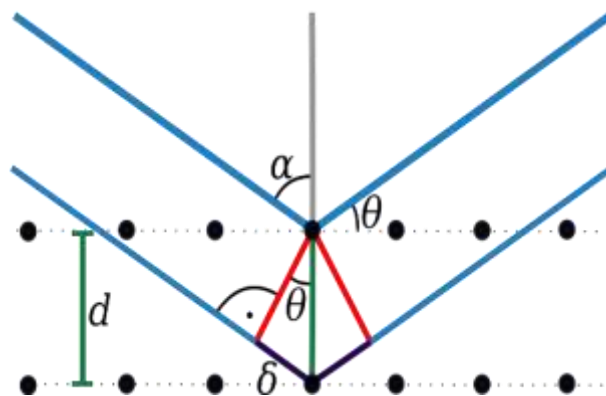


Figura 10. Schema rappresentativo dell'interazione tra i raggi X e i piani del materiale.

Quando il fascio di luce incide sulla famiglia di piani paralleli si generano delle onde diffratte con conseguenti fenomeni di interferenza, distruttiva nel caso in

cui le onde sono fuori fase e quindi non si osservano effetti, viceversa costruttive quando sono in fase.

Il fenomeno dell'interferenza costruttiva può essere descritto attraverso la legge di *Bragg*^[21]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

dove d_{hkl} è la distanza tra i vari piani e dipende dagli indici Miller h k e l che contraddistinguono ogni famiglia di piani, θ è l'angolo di incidenza del fascio di raggi, n rappresenta l'ordine di diffrazione ed è un numero intero e λ è la lunghezza d'onda dei raggi X.

Affinché due onde producano un'interferenza positiva sarà quindi necessario che la distanza tra i piani del campione sia un multiplo intero della lunghezza d'onda del fascio di raggi X incidenti.

Nello spettro XRD sono diagrammati in ascissa il valore 2θ e in ordinata l'intensità del segnale di diffrazione (*riflesso*), la caratterizzazione delle fasi presenti nel campione avviene mediante confronto della posizione e dell'intensità dei picchi con un *pattern* di riferimento.

La tecnica XRD fornisce anche altre informazioni: ad esempio sulla cella cristallina, d , ad una determinata lunghezza d'onda e angolo di incidenza della radiazione oppure per definire la dimensione dei cristalliti. In quest'ultimo caso viene utilizzata l'equazione di *Scherrer*:

$$L = \frac{K_\lambda \lambda}{B \cos \theta}$$

dove L indica una stima della grandezza media dei cristalliti, λ è la lunghezza d'onda del raggio incidente, θ l'angolo di incidenza del raggio, B indica la larghezza a metà intensità del picco d'interesse nello spettro e K_λ è il fattore di forma, costante, il cui valore compreso tra 0,9 e 1 varia a seconda della forma dei cristalliti.

Il diffrattometro utilizzato nella caratterizzazione degli LDH sintetizzati è il *Bruker D8 Advance* dotato di goniometro con geometria *Bragg-Brentano* θ - 2θ dove la rotazione del campione avviene con velocità angolare di θ mentre quella del *detector* di 2θ . Come sorgente del fascio incidente viene utilizzata una radiazione primaria del Rame con una λ di 0,15406 nm e un potenziale di 40 kV. Gli spettri sono stati acquisiti in un intervallo dai 20° agli 80° per alcuni campioni e dai 10° a 80° per altri.

2.2. Microscopia a scansione elettronica (SEM) e spettroscopia energy dispersive X-ray analysis (EDX): principi teorici e strumento

Nell'analisi SEM un fascio elettronico focalizzato interagisce con la superficie di un campione solido consentendo lo studio morfologico dei materiali mediante l'ottenimento di un'immagine. Un raggio elettronico incidente sulla superficie di un campione provoca la penetrazione degli elettroni per qualche micron; gli elettroni vengono poi retro diffusi e la quantità ed energia di questi dipende dalla morfologia e dalla natura chimica dell'aria superficiale del campione indagata. Dall'impatto del fascio sul solido si genera il fenomeno della diffusione che può essere anelastica o elastica, nel primo caso gli elettroni diffusi hanno un'energia differente da quella incidente, mentre nel secondo caso l'energia è la medesima ma ciò che varia è la direzione: lo strumento SEM sfrutta la diffusione anelastica.

La diffusione anelastica è la conseguenza dell'urto degli elettroni incidenti con i nuclei e gli elettroni degli atomi presenti nel campione.

Il generatore di elettroni, cannone elettronico, è costituito da un filamento catodico di Tungsteno che per effetto termoionico emette elettroni che vengono accelerati dall'applicazione di una d.d.p. tra 1 e 50 KV (tra 1 e 20 kV nel caso nello strumento impiegato in questo lavoro di tesi). Il fascio di elettroni emessi viene, attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche, focalizzato e indirizzato verso il campione; attraverso un sistema di bobine è possibile spostare il fascio lungo la direzione x e y permettendo la scansione della superficie.

Gli elettroni retro diffusi in fine vengono rivelati e il *detector* raccoglie il segnale; i dati acquisiti, attraverso un sistema di generazione di immagine, vengono poi tradotti nell'immagine del campione analizzato.

Con questa tecnica vengono rilevati gli elettroni secondari che provengono dalla superficie e hanno una bassa profondità di fuga, gli elettroni a maggiore energia che invece provengono dagli strati maggiormente profondi non vengono selezionati.

Rispetto ad un microscopio tradizionale il SEM è in grado di fornire immagini ad elevata risoluzione, permette l'ingrandimento da 15X a 50000X permettendo un'analisi dettagliata della superficie del solido.

Durante lo svolgimento di questa tesi è stato utilizzato un *SEM Zeiss SUPRA 40 VP* dotato di *detector Oxford INCA* impiegando una tensione di 5 kV. Infatti, data la natura non conduttrice dei campioni, tensioni maggiori non consentivano di acquisire immagini significative.

La spettroscopia EDX utilizza la stessa strumentazione della tecnica SEM solo che non rileva gli elettroni retro diffusi ma i raggi X generati dall'interazione tra il fascio elettronico e la superficie del campione.

A differenza della tecnica XPS dà informazioni che interessano strati maggiormente profondi, fino al primo micrometro dalla superficie, in particolare dà una stima della composizione del solido.

2.3. Spettroscopia fotoelettronica a raggi X: principio teorico e strumento

La tecnica XPS è una tecnica spettroscopica che permette l'analisi qualitativa e quantitativa delle superfici dei solidi e fornisce informazioni sugli atomi presenti, ad esclusione di elio e idrogeno, e sul loro stato di ossidazione.

Il principio su cui si basa la tecnica è l'effetto fotoelettrico che si realizza quando una radiazione X monocromatica con energia $h\nu$ colpisce la superficie del campione causando l'emissione di elettroni dotati di un'energia cinetica E_k ^[22]. Gli elettroni nei livelli energetici, orbitali, sono caratterizzati da una certa energia di legame (*binding energy* BE) che è possibile ricavare stimando l'energia cinetica degli elettroni in uscita e conoscendo l'energia della radiazione incidente, secondo la relazione di *Einstein*:

$$BE = h\nu - E_k$$

Nel processo fotoelettronico sono coinvolti elettroni di legame per cui le E_k sono quantizzate, lo spettro XPS sarà costituito da diversi picchi che derivano dalla ionizzazione dei diversi livelli in corrispondenza quindi dei valori di energia dei legami. La spettroscopia XPS, tecnica superficie specifica, è in grado di analizzare gli atomi presenti nello strato superficiale che va dai 10 a 100 Å; gli elettroni negli strati più interni non vengono rilevati in quanto subiscono *scattering* anelastico.

Lo spettro XPS che si ottiene è caratterizzato da una serie di picchi; ognuno di essi contraddistinto da un numero quantico principale n , dalla lettera che indica il tipo di orbitale e infine dal valore del momento angolare totale riferiti all'elettrone.

Per analizzare lo spettro si fa riferimento alla posizione e alla forma dei picchi per identificare gli elementi, e all'area sottesa del picco per l'analisi quantitativa espressa in percentuale atomica.

Il contorno chimico di un atomo può influenzare la posizione dei picchi, è possibile quindi che ci siano dei *Chemical Shift* delle BE associate ad un atomo.

Lo spostamento dei picchi dà informazioni importanti durante la caratterizzazione qualitativa, spostamenti nei valori di BE si verificano quando ad esempio uno stesso atomo si trova in composti diversi, per atomi appartenenti a reticoli differenti oppure per atomi non equivalenti nel medesimo campione.

Una volta espulso dal *core*, l'elettrone sarà sostituito da un elettrone di un livello esterno, l'energia in eccesso causerà o l'espulsione di un secondo elettrone da un livello più esterno (*emissione Auger*) oppure, per processo radiativo l'emissione di fluorescenza X. I due fenomeni sono fra loro competitivi anche se in generale l'emissione *Auger* è favorita per gli elementi con numero atomico $Z \leq 35$, mentre per gli elementi con Z maggiore sarà favorita la fluorescenza X. Di conseguenza in uno spettro XPS è possibile trovare sia i segnali XPS che i picchi *Auger*, questi ultimi dipendono dall'energia iniziale della sorgente per cui variandola è possibile identificarli. I picchi appena citati concorrono a costituire la struttura primaria dello spettro XPS, in realtà vi sono anche dei picchi secondari che invece costituiscono la struttura secondaria.

I picchi secondari comprendono:

- Picchi "fantasma" associati alla sorgente non monocromatica e i picchi "satellite" dovuti ad alcune impurezze.
- Picchi *shake-up* e *shake-off*, questi sono dovuti a fenomeni di eccitazione o ionizzazione di un elettrone di valenza causati dal trasferimento di energia cinetica da parte del fotoelettrone. Questi picchi possono essere utili per la caratterizzazione qualitativa in quanto caratteristici di alcuni elementi per specifici stati di ossidazione.
- Picchi causati dal *multiplet splitting*, sono dovuti alla presenza di elettroni spaiati nei livelli di valenza.

Lo strumento XPS utilizzato durante questo studio è uno spettrometro *Perkin-Elmer* φ 5600c con una sorgente a doppio anodo di Al e Mg, in questo caso è stata utilizzata la sorgente di Al con emissione a 1486,6 eV. La sorgente è costituita da un anodo che, bersagliato da elettroni di opportuna energia, emette una radiazione di energia determinata dalla natura dell'anodo. Il campione una volta irradiato emette fotoelettroni raccolti dal *detector* che produce il segnale elettrico finale.

Lo strumento opera in condizioni di Ultra Alto Vuoto (U.V.H.) sia per minimizzare fenomeni di *scattering* dovuti all'interazione degli elettroni emessi con molecole di gas abbassando la sensibilità, sia per ridurre i tempi di accumulo di contaminanti sulla superficie del campione rispetto ai tempi di analitici.

Lo strumento è dotato di un analizzatore che agisce come un filtro in grado di selezionare solo gli elettroni possedenti una determinata energia cinetica che arriveranno al *detector*.

Durante gli esperimenti condotti è stato registrato uno spettro *survey*, esteso nell'intervallo di energie raggiungibili dalla sorgente, e che permette di investigare tutti gli elementi presenti ma in bassa risoluzione.

Per due campioni è stato registrato anche uno spettro *multiplex*, centrato in determinate regioni spettrali, in alta risoluzione. Per ragioni strumentali non è stato possibile acquisire gli spettri in alta risoluzione di tutti i campioni.

2.4. Riduzione/ossidazione a temperatura controllata (TPR/TPO): principio teorico e strumento

L'analisi TPR, per la caratterizzazione di campioni solidi e catalizzatori riducibili, consiste nel sottoporre l'analita ad un flusso di una miscela di gas riducente (5% di H_2 in Ar) continuo mentre la temperatura viene aumentata linearmente. Analizzando il contenuto di H_2 nella miscela di gas in uscita si rileva la velocità di riduzione e quanto ne viene consumato, come conseguenza è quindi possibile rilevare la presenza di un determinato catione e lo stato di ossidazione associato ad esso dopo la riduzione.

Il sistema (*Micromeritics AutoChem 2920 II*) è costituito da un apparato che introduce la miscela gassosa al campione, poi vi è una trappola fredda necessaria all'eliminazione mediante condensazione del vapore acqueo formatosi e in fine vi è un rilevatore.

Gli esperimenti sono stati condotti introducendo circa 25 mg di catalizzatore in un tubo in quarzo e sottoponendoli poi al flusso della miscela gassosa; durante la riduzione la temperatura è stata portata a 900°C con un incremento di 10°C al minuto.

Nelle analisi TPR e TPO il principio e il metodo sono i medesi, ma durante l'analisi TPO il solido è ridotto e il flusso a cui è sottoposto è una miscela di gas ossidante (5% di O_2 in He).

In questo caso la curva TPO descrive il consumo di O_2 dal campione. Lo strumento utilizzato per l'analisi TPO è lo stesso di quello utilizzato per la TPR.

3. SINTESI

La sintesi è un passaggio molto importante in quanto è legata alle caratteristiche strutturali e chimiche del composto, per i catalizzatori eterogenei nello specifico essa è legata alla superficie, che gioca un ruolo fondamentale.

Un buon metodo di sintesi, oltre che a garantire l'ottenimento di composti puri, deve avere caratteristiche come la semplicità, la riproducibilità e deve essere sostenibile dal punto di vista ambientale ed economico.

Per la sintesi dell'NiCuAl-LDH è stato utilizzato il metodo della co-precipitazione in quanto risulta essere un metodo semplice e poco costoso, non avendo ancora a disposizione una metodica dettagliata per la produzione di questo catalizzatore ho corretto e studiato la procedura durante lo svolgimento delle varie sintesi cercando di evidenziare eventuali problemi sorti e trovando un modo per aggirarli.

In generale il rapporto tra M^{2+} : M^{2+} : M^{3+} scelto è 1:1:1 ($x=0,33$).

Reagente	Ditta	Purezza (m/m)	P.M. (g/mol)
<i>Cu(NO₃)₂ X 3H₂O</i>	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,0%	241,60
<i>Ni(NO₃)₂ X 6H₂O</i>	<i>Sigma-Aldrich</i>	97,0%	290,79
<i>Al(NO₃)₃ X 9H₂O</i>	<i>Sigma-Aldrich</i>	98,0%	375,13
<i>NaOH</i>	<i>Sigma-Aldrich</i>	97,0%	40,00
<i>Na₂(CO)₃</i>	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,5%	105,99

Tabella 1. Tabella riassuntiva dei reagenti utilizzati.

❖ PRIMA SINTESI

Il primo composto (LDH-1) è stato preparato sciogliendo 1,1 mmol di ciascuno dei nitrati di rame, nichel e alluminio in 18 ml di acqua deionizzata e aggiungendo la soluzione goccia a goccia a 60 mL di una soluzione di carbonato di sodio 0,5 M (30 mmol). Durante l'aggiunta la soluzione, sotto agitazione, è stata mantenuta a $\text{pH} \approx 10$ con l'aggiunta di poche gocce di idrossido di sodio 0,5M. La sospensione, di colore azzurro, è stata invecchiata a 60° per 24h e il solido, isolato mediante centrifugazione, è stato essiccato a 80°C per 3 h.

La quantità di prodotto ottenuta, 0,4315 g, risulta troppo bassa quindi nessun test fotocatalitico è stato effettuato con l'utilizzo di questo campione.

Del campione LDH-1 sono state effettuate le caratterizzazioni XRD con 2θ da 20° a 80° e XPS registrando spettri *survey* e *multiplex*.

La struttura della fase cristallina del campione è stata confermata dal confronto tra i riflessi ottenuti e i dati in letteratura che evidenziano i tipici picchi degli idrossidi a doppio strato; l'analisi degli spettri sarà discussa in seguito.

Al fine di ottenere maggiori informazioni sulla composizione della superficie del composto è stata eseguita un'analisi XPS registrando uno spettro *survey*.

Lo stato elettronico di NiCuAl-LDH sarà descritto nel *paragrafo 4.1.*; in generale si rileva la presenza di ossigeno, carbonio, rame, nichel e alluminio.

❖ SECONDA SINTESI

Il secondo composto (LDH-2) è stato sintetizzato nella medesima maniera ma sciogliendo 3,3 mmol di ciascun nitrato ed isolando il solido mediante evaporazione all'aria a 60°C per 48 h. Il solido è stato poi essiccato per 4h a 80°C, e in questo caso le quantità ottenute sono molto maggiori, 3,5020 g. La colorazione del composto ottenuto, azzurro chiaro, risulta differente da quella apprezzata nella prima sintesi, verde petrolio.

Il solido è stato in fine caratterizzato mediante tecniche XPS e XRD.

Dalla caratterizzazione XPS e XRD è stato rivelato che il prodotto della seconda sintesi è per lo più costituito da Sali di sodio, nonostante ciò, visto la colorazione del solido, è lecito supporre che una piccola quantità di NiACuAl-LDH si sia comunque formata.

Le condizioni differenti tra la prima sintesi e la seconda sono il numero di millimoli di cationi aggiunti mantenendo costante la concentrazione della soluzione di carbonato e il metodo di separazione del solido. Al fine di escludere una delle due motivazioni e capire l'errore nella sintesi, è stata effettuata una terza sintesi dove è stata utilizzata una soluzione 1,5 M di carbonato.

❖ TERZA SINTESI

L'intento della terza sintesi è quello capire se e come la concentrazione di carbonato di sodio influenzi la formazione del catalizzatore.

La sintesi è stata condotta con la stessa procedura sperimentale della seconda sintesi, ovvero preparando una soluzione metallica contenente 3,3 mmol di ciascun catione ma aggiungendola ad una soluzione di Na_2CO_3 1,5 M.

In questo caso è stata prodotta una quantità considerevole di campione, 3,4795 g, e il solido risulta di colore Azzurro chiaro, molto simile al prodotto della seconda sintesi.

Del terzo campione (LDH-3) è stata svolta solo un'analisi per la caratterizzazione strutturale, è stato infatti registrato un diffrattogramma XRD con un intervallo di 2θ da 20° a 80° .

I riflessi non sono compatibili con quelli associati alla presenza dell'idrossido a doppio strato ma i pattern sembrano coerenti con la presenza di nitrato e carbonato di sodio.

Visti i risultati ottenuti da questa sintesi è intuibile come l'errore nella seconda sintesi non dipenda dalla concentrazione della soluzione di carbonato ma sia causato dal metodo di separazione: infatti l'evaporazione della soluzione acquosa causa la precipitazione dei Sali di sodio.

La centrifuga risulta quindi il metodo ottimale per separare il solido dall'acqua madre e ottenere un prodotto puro.

❖ QUARTA SINTESI

La quarta sintesi è stata condotta con la stessa metodica della terza ma variando il metodo di separazione del solido, è stata utilizzata una centrifuga come nel primo campione ottenuto (LDH-1).

In questo caso la resa ottenuta risulta comunque bassa, 0,6730 g, ma già dall'aspetto (colore verde petrolio) è intuibile che il procedimento ha dato luogo alla formazione dell'idrossido a doppio strato.

La caratterizzazione strutturale del composto è stata fatta mediante l'ausilio delle tecniche: XRD, XPS, SEM-EDX, TPR e TPO.

Un dettaglio notato durante la sintesi è il colore azzurro della soluzione di acqua madre dopo la centrifuga: certamente la colorazione della miscela è indice di una non completa precipitazione dei cationi metallici. Al fine di valutare se la parte di soluzione metallica non reagita poteva essere

recuperata ho provato a rifare la sintesi utilizzando la soluzione di scarto come soluzione metallica iniziale. Non ho notato la formazione della dispersione, al fine di favorire la precipitazione ho anche messo la soluzione in un bagno di ghiaccio, ma anche questa strategia non ha comportato nessun risultato. Da queste evidenze sperimentali è possibile trarre due ipotesi: la prima è che la quantità di cationi metallici sia troppo bassa e quindi, anche se la formazione dell'idrossido è avvenuta, la quantità è troppo bassa per essere apprezzata, la seconda è che i cationi metallici in soluzione abbiano formato altre specie stabili. Non ho ritenuto ai fini dello scopo finale del progetto di tesi investigare ulteriormente sulla natura della soluzione di acqua madre.

Dai dati derivanti dalle caratterizzazioni strutturali, spettro XRD e XPS è possibile affermare che il composto ottenuto è effettivamente un idrossido a doppio strato.

❖ QUINTA SINTESI

Al fine di incrementare la resa ho tentato una quinta sintesi preparando 25 mL di una soluzione sciogliendo 6,6 moli di ciascuno dei Sali dei metalli e aggiungendola goccia a goccia e sotto agitazione ad una soluzione di Na_2CO_3 mantenendo il pH a 10. La sospensione ottenuta dopo 15 h di invecchiamento a 60°C è stata filtrata e il solido lavato due volte con acqua deionizzata. Dopo essiccazione a 80°C sono stati ottenuti 1,5322 g di prodotto di colore azzurro e consistenza molto simile al prodotto ottenuto dalla seconda sintesi.

Il composto ottenuto, LDH-5, è stato sottoposto ad analisi XRD registrando un diffrattogramma con 2θ da 10° a 89°.

Studiando i riflessi presente nel diffrattogramma è possibile dedurre che la fase cristallina degli LDH si sia formata ma che sia presente anche un'elevata concentrazione di impurezze.

Nonostante il metodo di separazione permetta, come nella centrifugazione, la separazione immediata del solido sono comunque presenti alcune impurezze associate alla presenza di Sali di sodio.

❖ SESTA SINTESI

La sesta sintesi è stata condotta preparando la soluzione metallica sciogliendo 1,1 mmol di ciascuno dei tre nitrati in 18 ml di acqua deionizzata e aggiungendola goccia a goccia a 60 ml di una soluzione di $NaCO_3$ 1,5 M. Durante l'aggiunta la soluzione è stata mantenuta sotto continua agitazione e il pH è stato mantenuto a 10 con l'aggiunta di poche gocce di una soluzione di idrossido di sodio 0,5 M. Ho scelto di utilizzare 1,1 mmol di ciascun catione metallico e 0,09 moli di carbonato di sodio per capire se effettivamente un'elevata quantità di sale di sodio rispetto ai cationi influenzasse negativamente la formazione dell'idrossido a doppio strato. La soluzione è stata mantenuta sotto agitazione a 60° per 24h, e il solido è stato separato mediante filtrazione. Per evitare la presenza di impurezze dopo la filtrazione il prodotto è stato introdotto in acqua deionizzata, 100 ml, e lasciato sotto agitazione per 10 minuti. La sospensione è stata filtrata e il procedimento è stato ripetuto una seconda volta. Il prodotto ottenuto è stato infine essiccato a 80° per 5 ore; sono stati sintetizzati 1,1479 g di catalizzatore (LDH-6) e il colore è verde petrolio.

Successivamente il campione è stato sottoposto ad analisi XRD, XPS *survey*, SEM-EDX e TPR.

Dalle analisi effettuate è confermata la formazione dell'idrossido a doppio strato; questo conferma che anche la filtrazione per gravità è un buon metodo per la separazione del solido nella dispersione purché si assumano i giusti accorgimenti: è necessario prestare molta attenzione durante la fase lavaggio.

Nonostante la quantità di solido ottenuta risulti sufficiente sia per le caratterizzazioni che per i test fotocatalitici, nello svolgimento delle sintesi a seguire si è cercato di incrementare ancora di più il quantitativo prodotto ottenuto.

❖ **SETTIMA SINTESI**

La settima sintesi è stata condotta attraverso il metodo della co-precipitazione ma a differenza delle altre sintesi ho deciso di utilizzare un'altra procedura sperimentale^[23].

In questa sintesi sono state aggiunte simultaneamente a 15 ml di acqua deionizzata una soluzione A e una soluzione B:

- Soluzione A: contenente i cationi metallici, è stata preparata sciogliendo 10 mmol di ciascuno dei nitrati dei metalli in 15 ml di acqua.
- Soluzione B: questa soluzione è stata preparata sciogliendo 2,4 g di $NaOH$ e 2 g di $NaCO_3$ in 15 ml di acqua deionizzata.

La sospensione in questo caso risultava molto più torbida e la presenza di colloidali era maggiormente evidente. Anche la colorazione era di un azzurro maggiormente intenso e scuro rispetto al colore delle sospensioni ottenute dalle altre sintesi.

La sospensione, dopo essere stata sottoposta ad invecchiamento per 24h a 60°C, è stata centrifugata e il solido essiccato a 80°C per 5 h.

Il prodotto ottenuto, 2,8587 g, ha una colorazione verde petrolio.

Del campione LDH-7 sono state effettuate le caratterizzazioni: XRD, XPS *survey* e SEM-EDX.

Tutte le caratterizzazioni hanno portato alla conclusione che anche questa sintesi ha portato alla produzione del catalizzatore voluto (NiCuAl-LDH) e che quindi anche questo metodo risulta efficace.

❖ OTTAVA SINTESI

L'ottava sintesi è stata condotta con la medesima metodologia della quarta sintesi solo che la soluzione metallica conteneva un quantitativo di moli dei tre cationi di 10 mmol.

Il composto ottenuto, LDH-8, 2,8452 g, è caratterizzato da una colorazione verde petrolio ma a differenza dei campioni LDH-1, LDH-4, LDH-6 e LDH-7 sono presenti delle piccole zone con una colorazione simile al campione LDH-2.

Sono state effettuate, anche in questo caso le caratterizzazioni XRD, XPS *survey*, SEM-EDX, TPR.

Dai dati ottenuti è possibile confermare la formazione del catalizzatore anche se, confermando quanto apprezzato visivamente, sono evidenti delle impurezze, l'analisi dettagliata sarà discussa in seguito.

❖ NONA SINTESI

L'ultima sintesi è stata condotta nelle medesime condizioni dell'ottava ma isolando il solido mediante filtrazione, prestando particolare attenzione alla fase di lavaggio del filtrato.

In questo caso sono stati prodotti 3,6581 g di composto di colore verde petrolio.

La struttura e la composizione del campione, LDH-9, è stata poi studiata con l'ausilio di tecniche analitiche strumentali quali: XRD, XPS, SEM e EDX, TPR e TPO.

L'ultima sintesi ha portato alla formazione del maggiore quantitativo di composto; la reale natura del campione, idrossido a doppio strato, è stata valutata mediante i dati ricavati dalle analisi strumentali.

4.CARATTERIZZAZIONE

In questo capitolo saranno presentati tutti i dati ottenuti dalle caratterizzazioni dei vari campioni, discutendo tutti i risultati ottenuti.

In ordine saranno trattati: tutti i diffrattogrammi registrati dall'analisi XRD, gli spettri XPS con la relativa l'analisi quantitativa, le immagini ottenute mediante tecnica SEM e l'analisi quantitativa con EDX; in fine saranno discusse anche le curve TPR e TPO dei vari campioni testati.

4.2. Caratterizzazione XRD

I diffrattogrammi dei campioni LDH-1 e LDH-4 sono riportati in *figura 11*, sono stati registrati per valori di 2Theta che vanno dai 20° agli 80°.

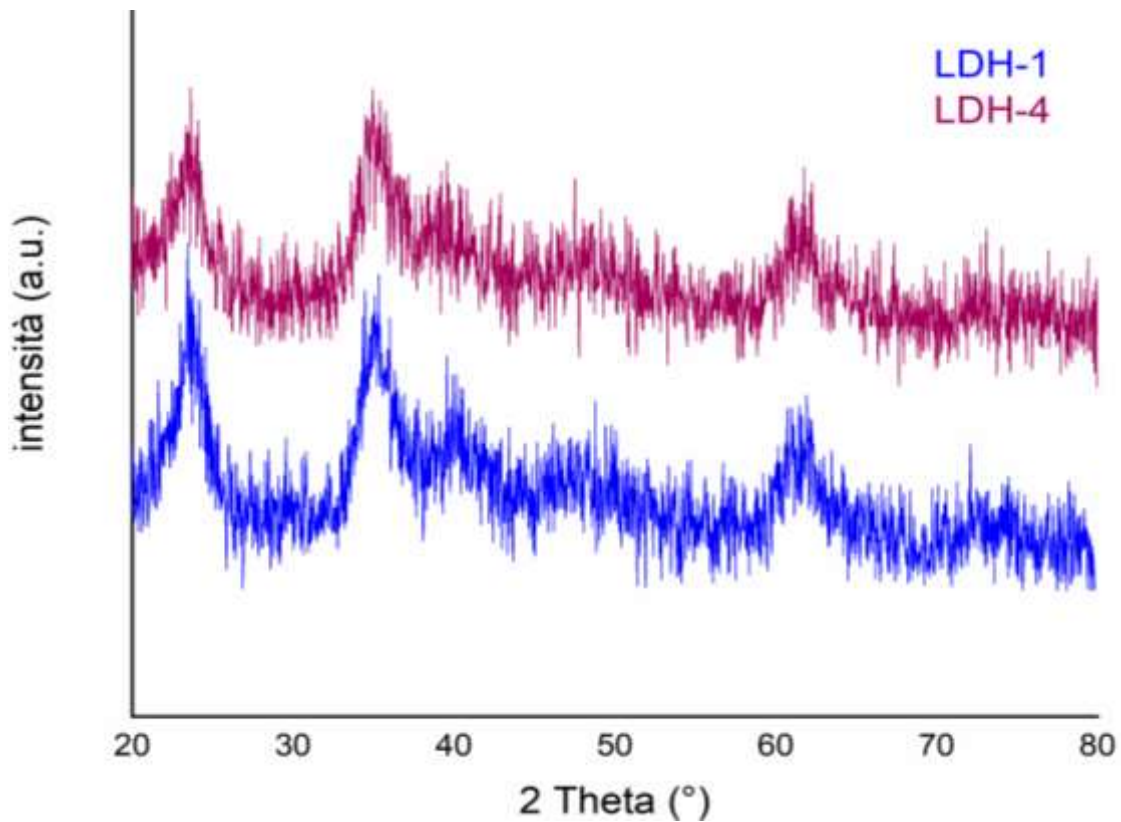


Figura 11. Diffrattogrammi XRD dei campioni LDH-1 e LDH-4.

Per i campioni LDH-1 e LDH-4 l'analisi XRD è stata condotta in zero background a causa della piccola resa ottenuta; i diffrattogrammi, risultano quindi contraddistinti da un elevato rumore.

I riflessi dei campioni LDH-1 e LDH-4 coincidono e cadono a $2\theta = 23^\circ, 34^\circ, 39^\circ, 45^\circ$ e 60° . Rispetto ai dati trovati in bibliografia^[24] risultano essere molto simili tranne il picco a $2\theta = 60^\circ$ che in letteratura è scisso in due picchi differenti; suppongo che il secondo picco sia comunque presente ma non si veda a causa del rapporto segnale/rumore non ottimale.

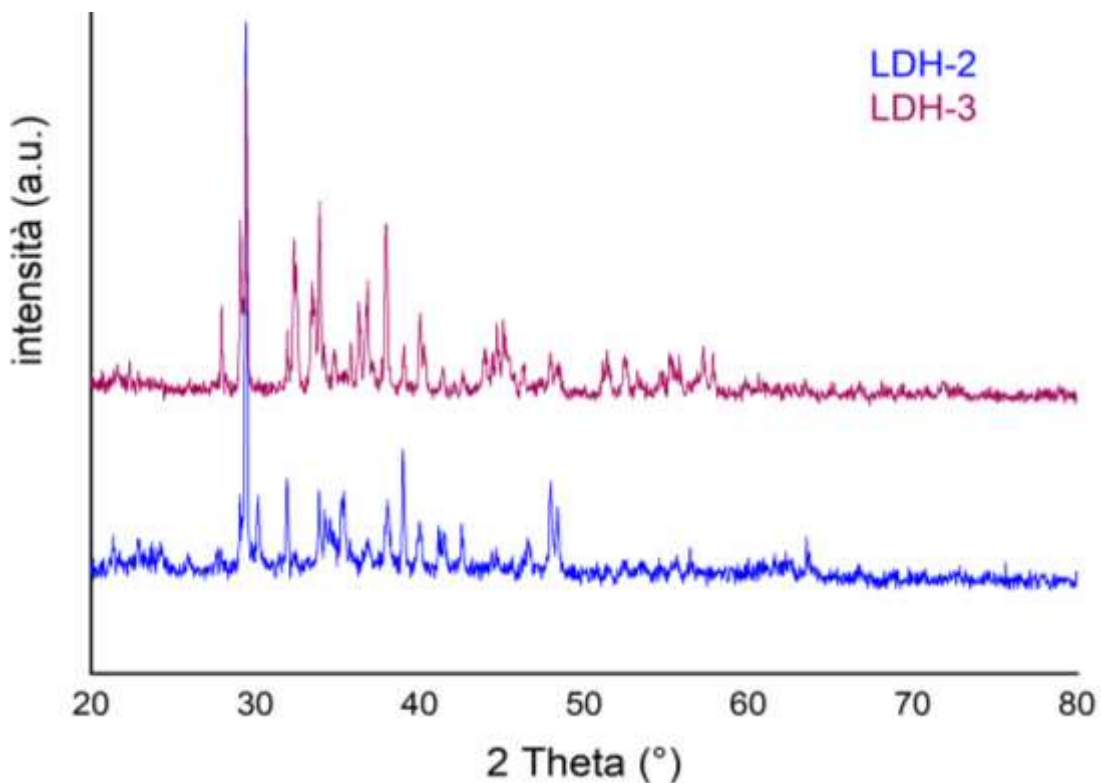


Figura 12. Diffrattogrammi XRD del campione LDH-2 e LDH-3.

In *figura 12* sono invece riportati i diffrattogrammi per i campioni denominati LDH-2 e LDH-3; sebbene i picchi di riflessione in questo caso risultino caratterizzati da un rapporto segnale/rumore molto migliore rispetto ai diffrattogrammi in *figura 11*, analizzando i segnali si nota l'assenza di tutti i riflessi caratteristici della fase cristallina della classe di composti LDH.

Confrontando il *pattern* con il *database JCPDS* (fornito con lo strumento) è possibile evidenziare la presenza di Nitrato di Sodio ma anche di Carbonato di sodio. Se ne deduce che la sintesi non è andata a buon fine.

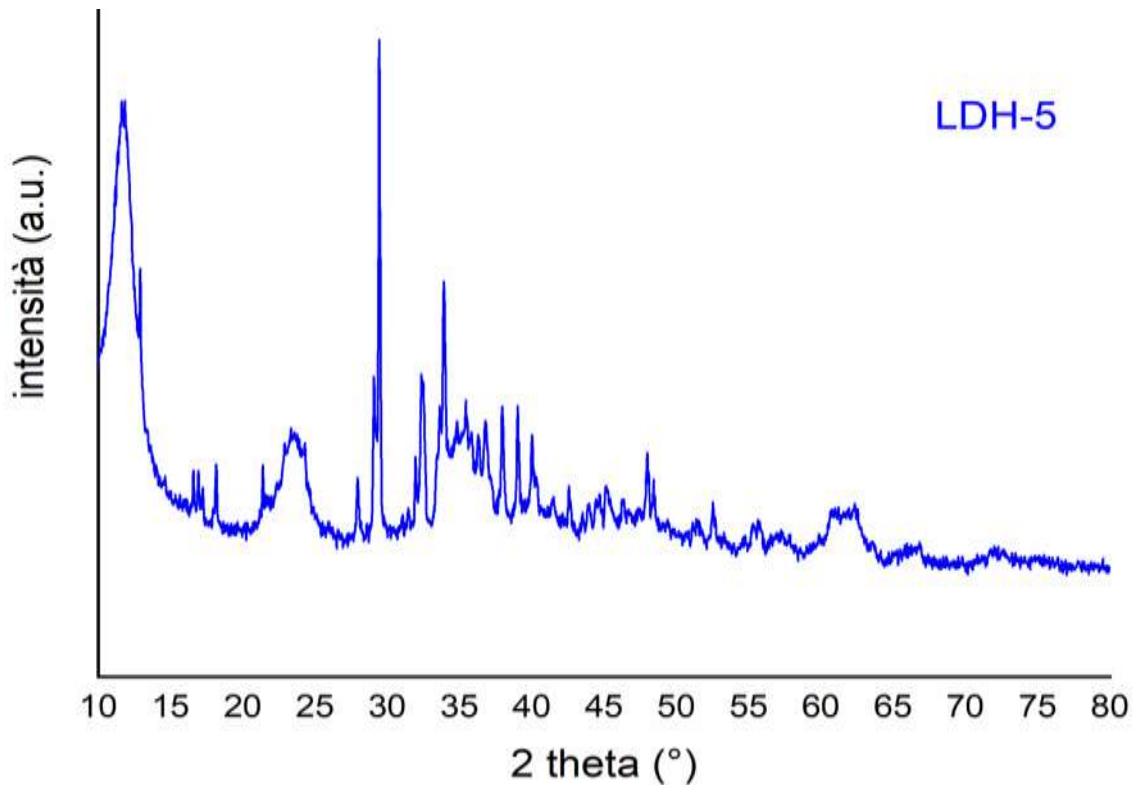


Figura 13. Diffrattogramma XRD del campione LDH-5.

Studiando i riflessi presenti nel diffrattogramma in *figura 13*, relativo al campione LDH-5, è possibile notare come vi sia la presenza dei segnali tipici della struttura degli idrossidi a doppio strato a $2\theta=12^\circ, 34^\circ, 39^\circ, 61^\circ$ e 63° , ma come questi risultino sovrapposti altri segnali generati dalla presenza di specie indesiderate (nitrati e carbonati di sodio).

In *figura 14* sono riportati i diffrattogrammi dei campioni LDH-6, LDH-7, LDH-8 e LDH-9, registrati con angoli, 2θ , che variano da 10° a 80° .

In *tabella 2* sono invece riportati tutti i riflessi^[24] presenti nel diffrattogramma (*figura 14*) relativi al campione LDH-6 con le corrispettive intensità.

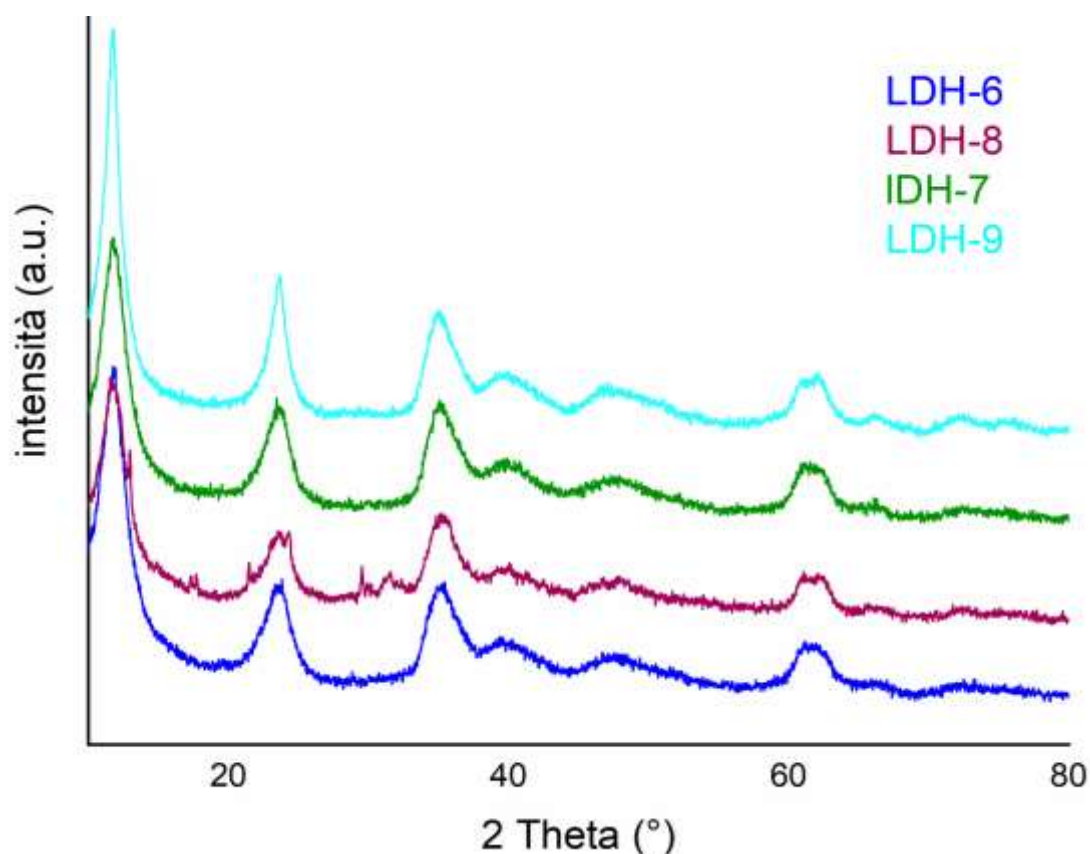


Figura 14. Diffratogrammi XRD dei campioni LDH-6, LDH-7, LDH-8 e LDH-9.

In tutti i diffratogrammi sono visibili i picchi di riflessione caratteristici della fase cristallina degli idrossidi a doppio strato, anche se i riflessi a 61° e 63° risultano in larga parte sovrapposti fra loro: è, questa, una caratteristica dei composti NIAL-LDH; anche in letteratura, infatti, è riportato un diffratogramma simile^[16]. Lo spettro presenta in generale picchi ad intensità maggiori e più simmetrici per angoli piccoli e più deboli e poco simmetrici per θ maggiori: questo è caratteristico delle strutture stratificate ed è testimonianza della buona riuscita della sintesi.

In generale confrontando tra loro diffratogrammi è possibile notare come tra i riflessi del campione LDH-8 siano presenti anche dei segnali che risultano assenti negli altri campioni: la causa di ciò è probabilmente legata alla presenza di impurezze nel campione. Anche le intensità dei riflessi risultano simili tra i vari campioni ad eccezione del composto LDH-8 in cui sono minori.

2θ	Riflesso	Intensità (a.u.)
12°	(003)	93665
23°	(006)	45602
34°	(012)	46937
39°	(015)	33665
45°	(018)	30393
61°	(110)	32120
63°	(112)	32120

Tabella 2. Riflessi diffrattogramma in figura 14, del campione LDH-6.

Dal *pattern* XRD è possibile ricavare, oltre alla formazione della fase cristallina desiderata, anche la dimensione media dei cristalliti, ed i parametri reticolari a, b e c [16], in questo caso l'analisi è stata fatta solo per i campioni LDH-6, LDH-7, LDH-8 e LDH-9 in quanto i loro spettri sono meno affetti da rumore.

La dimensione media dei cristalliti, L, è stata stimata mediante l'utilizzo dell'equazione di *Scherrer* considerando B come media tra il segnale riferito al riflesso (006) e (012).

Le costanti del reticolo a e b (a=b), indicano la distanza tra il catione divalente e quello trivalente, sono quindi legate al rapporto molare ($x = \frac{M^{3+}}{(M^{2+}+M^{3+})}$) nel composto LDH. È possibile determinare i parametri dal diffrattogramma come $b=a=2d_{(110)}$.

Il parametro del reticolare c, corrisponde invece alla somma tra lo spessore di uno strato di idrossido e la spaziatura tra gli strati ed è possibile stimarlo come $c=3d_{(003)}$.

I parametri $d_{(003)}$ e $d_{(110)}$ sono stati calcolati mediante l'utilizzo della legge di Bragg.

	L (nm)	$d_{(110)}$ (Å)	$d_{(003)}$ (Å)	a (Å)	c (Å)
LDH-6	3,4	1,5	7,4	3,0	22,1
LDH-7	4,0	1,5	7,6	3,0	22,8
LDH-8	3,9	1,5	7,6	3,0	22,8
LDH-9	4,2	1,5	7,6	3,0	22,8

Tabella 3. Parametri di legge e dimensione media dei cristallini relativi ai diffrattogrammi in figura 14, dei campioni LDH-6, LDH-7, LDH-8 E LDH-9.

La dimensione media dei cristalliti e i parametri reticolari per i vari campioni risultano essere simili, i sistemi studiati sono delle nanoparticelle con struttura a *layer*.

I valori ottenuti risultano simili a quelli trovati in letteratura^[16], prova aggiuntiva della natura stratificata degli idrossidi a doppio strato sintetizzati.

4.2. Caratterizzazione XPS

Al fine di investigare la superficie dei composti sintetizzati sono stati registrati gli spettri XPS *survey* dei campioni LDH-1, LDH2, LDH-4, LDH-6, LDH-7, LDH-8 e LDH-9, e gli spettri XPS *multiplex* dei campioni LDH-1 e LDH-2.

Lo stato elettronico di NiCuAl-LDH nel campione LDH-1 è descritto dallo spettro in *figura 15* che rileva la presenza di ossigeno, carbonio, rame, nichel e alluminio.

A differenza dei dati presenti in letteratura in questo caso non si evidenzia il picco relativo all'azoto nitrato che dovrebbe cadere a circa 407,1 eV^[25]. Questo potrebbe essere legato alla sua assenza sulla sola superficie del catalizzatore oppure può essere indicativo della presenza solo in minima quantità dei nitrati come anioni intercalati: la maggior parte degli anioni intercalati potrebbero essere in fatti carbonati.

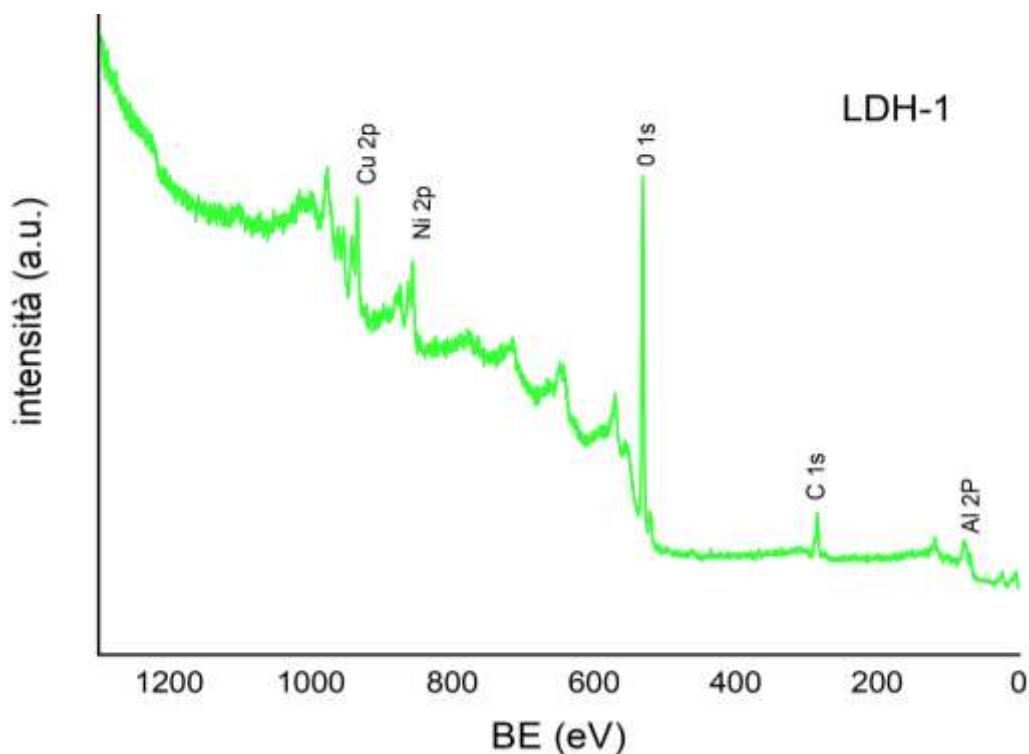


Figura 15. Spettro XPS survey del campione LDH-1.

SEGNALE	BINDING ENERGY (eV)
<i>O 1s</i>	<i>531,5</i>
<i>C 1s</i>	<i>285,0</i> <i>289,0</i>
<i>Cu 2p_{1/2}</i> <i>Shake-up</i>	<i>934,5</i> <i>935,2</i>
<i>Ni 2p_{3/2}</i> <i>Ni 2p_{1/2}</i>	<i>856,0</i> <i>873,5</i>
<i>Al 2p</i>	<i>74,5</i>

Tabella 4. Posizione in BE (eV) dei segnali riportati in figura 13.

Una volta individuati gli elementi di interesse sono stati registrati gli spettri *multiplex*, ad alta risoluzione, focalizzando l'attenzione verso i picchi più intensi di: *Ni 2p*, *Al 2p*, *O 1s*, *C 1s* e *Cu 2p*. I valori sperimentali di BE dei vari atomi sono stati confrontati con i dati presenti nel *database*^[26].

OSSIGENO

La *figura 16* è rappresentato lo spettro registrato nella regione dai 520,0 eV ai 540,0 eV: è ben visibile il segnale a 531,5 eV indice della presenza di *O 1s*.

Il picco, molto intenso, comprende i segnali in arrivo da tutte le specie ossigenate in superficie, sia dall'ossigeno presente nella struttura NiCuAl-LDH che da quello presente in altre specie ossigenate la cui presenza è dovuta a fenomeni di contaminazione superficiale (gruppi *CO* e *COO*).

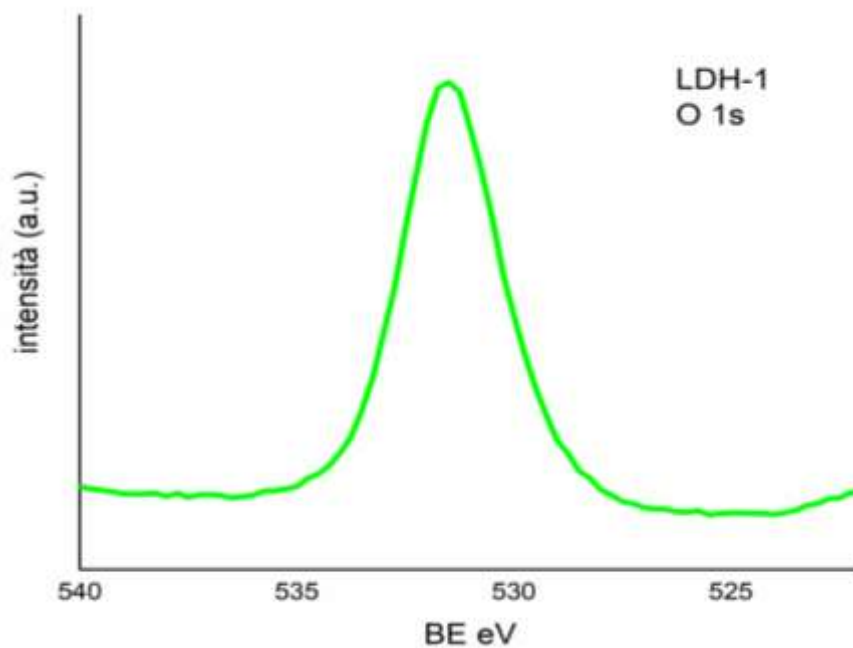


Figura 16. Spettro XPS multiplex per O 1s, del campione LDH-1.

CARBONIO

Dallo spettro in *figura 17*, registrato nella regione dai 275,0 ai 295,0 eV, si nota la presenza di due picchi visibili, il primo a 285,0 eV e il secondo a 289,0 eV; è presente anche una piccola spalla a 286,5 eV.

Il primo picco, più intenso, è associato alla presenza di idrocarburi (C-H) derivanti da contaminazioni superficiali del campione, questo segnale è in fatti presente in tutti gli spettri XPS registrati motivo per cui, lo si considera come riferimento per valutare il caricamento di superficie.

Il secondo picco è invece tipico del carbonio presente come carbonato, questo segnale potrebbe essere la prova che negli idrossidi a doppio strato vi è la presenza di ioni carbonato intercalati, oppure il segnale potrebbe essere legato alla precipitazione di carbonato di sodio sulla superficie del solido.

A 286,5 eV è presente un piccola spalla, questa è indicativa della presenza di carbonio monossigenato probabilmente derivante da contaminazioni.

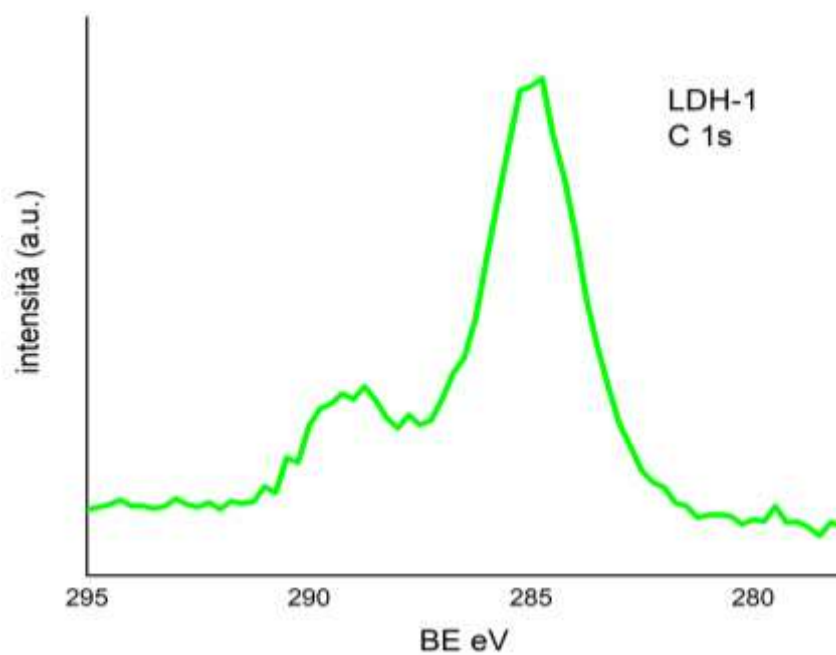


Figura 17. Spettro XPS multiplex per C 1s, del campione LDH-1.

RAME

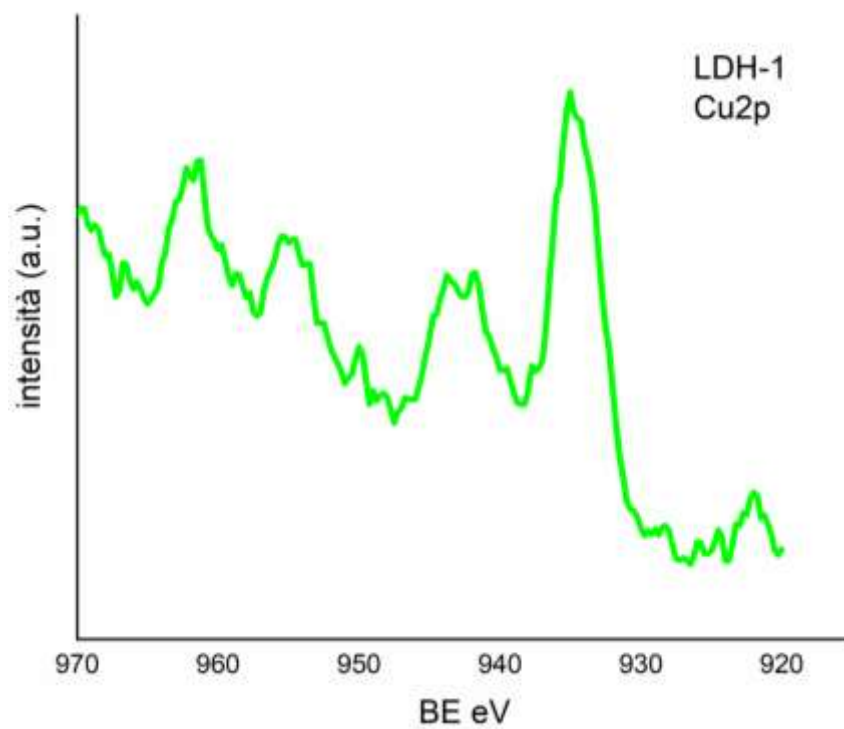


Figura 18. Spettro XPS multiplex per Cu 2p, del campione LDH-1.

Lo spettro riportato in *figura 18* registrato nell'intervallo 920,0-970,0 eV, riguarda i picchi associati al Rame 2p.

In dettaglio per il picco fotoelettronico del *Cu* 2p si evidenziano due contributi: a *Cu* 2p_{3/2} 934,5 eV e *Cu* 2p_{1/2} a 954,2 eV.

Nello spettro sono anche ben visibili le bande di *shake-up* caratteristiche del rame bivalente a circa 942,0 eV e a 962,0 eV, indicative che il catione nel campione è effettivamente presente nello stato di ossidazione +2.

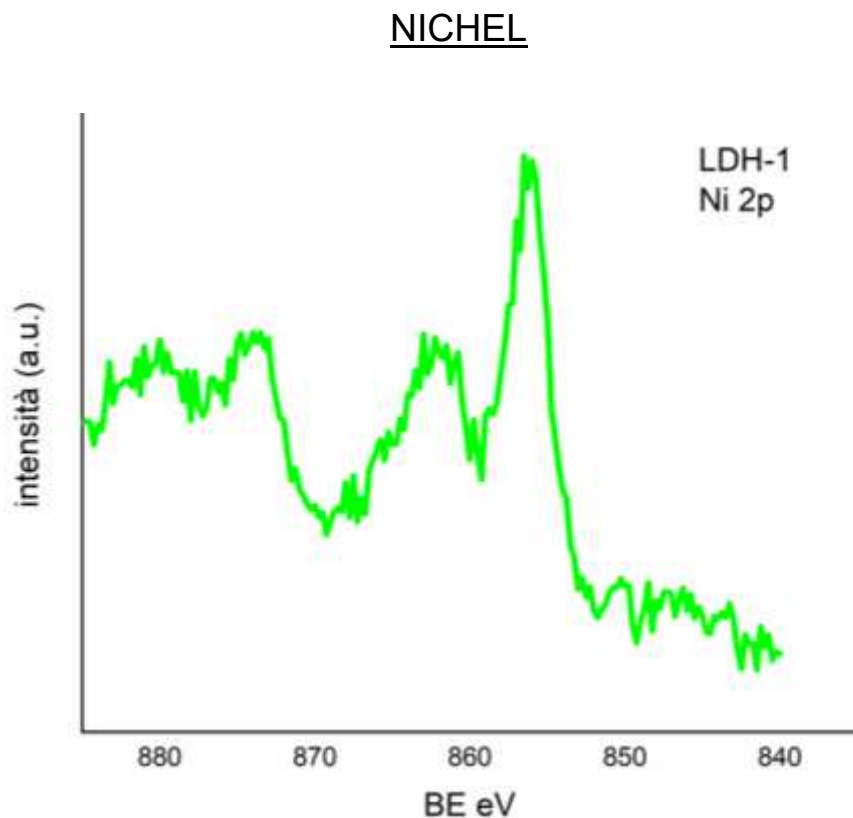


Figura 19. Spettro XPS multiplex di *Ni* 2p, del campione LDH-1.

In *figura 19* è figurato lo spettro, registrato da 840,0 a 885,0 eV, che evidenzia i picchi fotoelettronici del nichel, *Ni* 2p; in questo caso vi è la presenza di due picchi: a 856,0 eV per il *Ni* 2p_{1/2} a 873,5 eV per *Ni* 2p_{3/2}.

I dati risultano molto vicini a quelli trovati in letteratura per l'idrossido di nichel(II).

In entrambi i casi sono visibili a circa 862,5 eV e a 880,5 eV le bande di *shake-up* tipiche del nichel bivalente e che quindi ne confermano la presenza nel campione.

ALLUMINIO

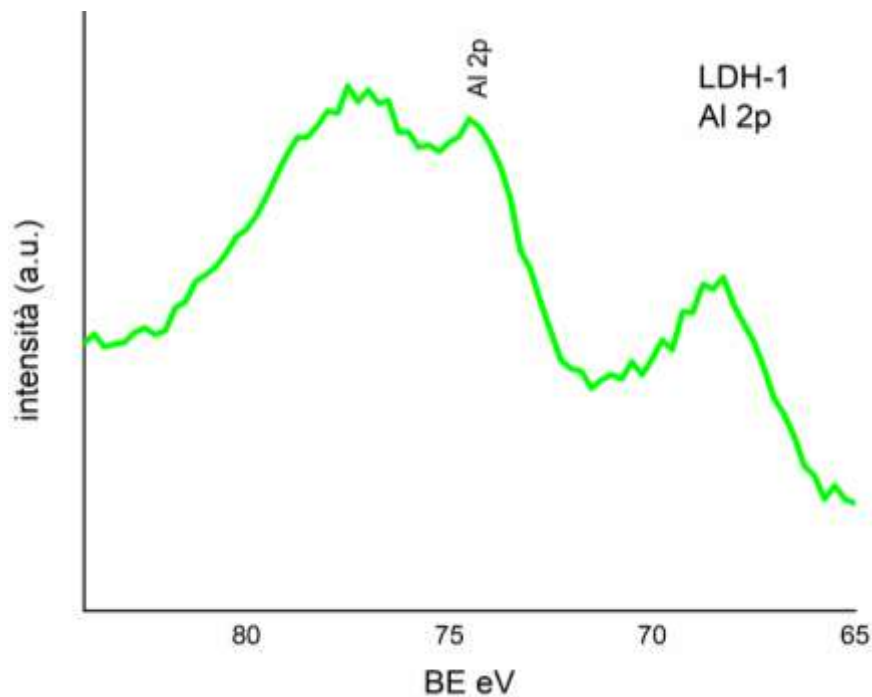


Figura 20. Spettro XPS multiplex di *Ni 2p*, del campione LDH-1.

Lo spettro (*figura 20*) registrato nell'intervallo da 65,0 e 85,0 eV è rappresentativo della presenza di *Al 2p*, in particolare si evidenziano due picchi ben visibili: 74,5 eV e 77,0 eV.

Il picco fotoelettronico indice della presenza di *Al 2p* è quello che cade a 74,5 eV, e risulta coerente con i dati presenti in letteratura.

Il segnale risulta parzialmente sovrapposto al picco centrato a 77,0 eV associato invece al picco fotoelettronico del *Cu 3p*.

In conclusione è lecito affermare che è evidente la presenza di alluminio nello stato di ossidazione trivalente.

Lo spettro XPS *survey* del campione LDH-2 è illustrato in figura 21.

In questo campione non risultano visibili i picchi tipici di nichel rame e alluminio ma è ben evidente la presenza di ossigeno (*O 1s*), carbonio (*C 1s*), azoto (*N 1s*) e sodio (*Na 1s*).

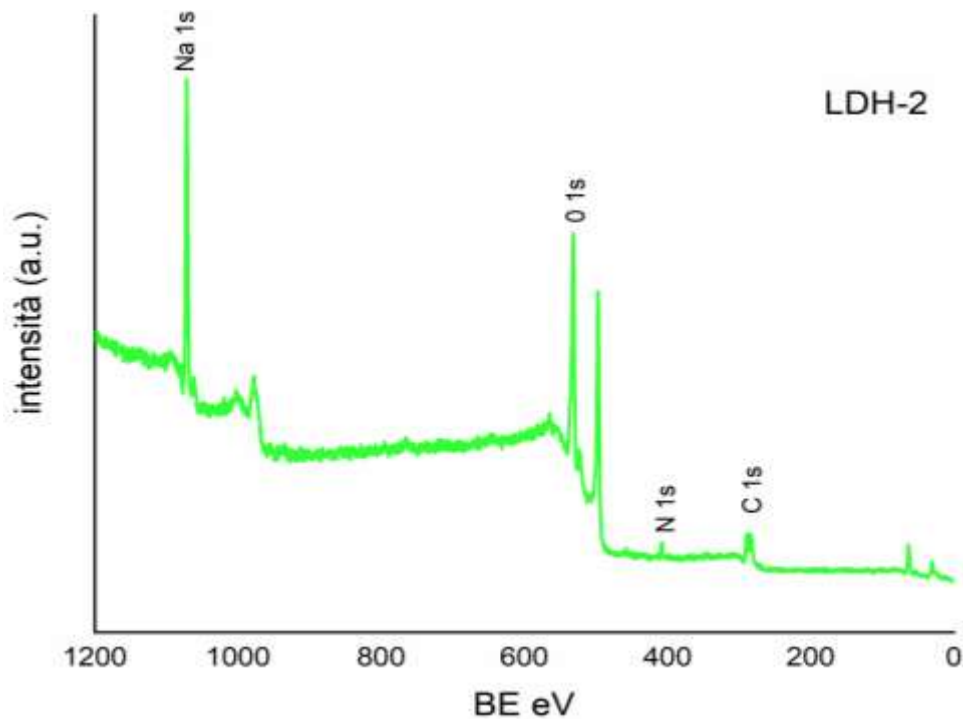


Figura 21. Spettro XPS *survey* del campione LDH-2.

Anche per il campione LDH-2 è stato registrato uno spettro XPS *multiplex*.

SODIO

In *figura 22* è illustrato lo spettro, registrato nella regione che varia dai 1062,0 eV ai 1082,0 eV, che rivela la presenza di sodio, *Na 1s*, all'interno del campione.

In dettaglio il picco fotoelettronico do Na 1s è centrato a 1071,2 eV ed è coerente con i dati in letteratura per $Na(I)$.

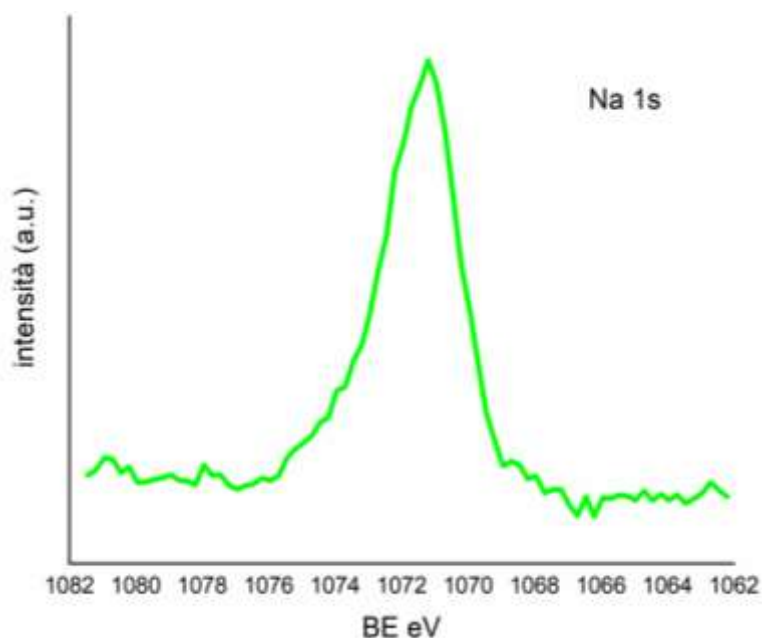


Figura 22. Spettro multiplex XPS Na 1s, nel campione LDH-2.

Un picco fotoelettronico interessante è quello centrato a 407,2 eV, questo è indicativo della presenza di azoto, N 1s, sotto forma di nitrati; visto l'assenza dei picchi relativi ai cationi metallici suppongo che questo picco sia associabile alla presenza di $NaNO_3$ presente sulla superficie del composto LDH-2

In *figura 23* sono riportati gli spettri *survey* dei campioni LDH-1, LDH4, LDH-6, LDH-7, LDH-8 e LDH-9.

È possibile notare come in tutti gli spettri sono presenti i picchi indicatori della presenza degli elementi esistenti nella struttura del catalizzatore NiCuAl-LDH.

Nonostante le sintesi 1, 4, 6, 7, 8 e 9 abbiano effettivamente portato alla formazione del prodotto voluto, è possibile notare come per i campioni LDH-8 e LDH-9 sia presente il picco a 1071,2 eV relativo al sodio.

Da questi dati è possibile dedurre che sulla superficie dei solidi, LDH-8 e LDH-9, sia presente un quantitativo di sodio.

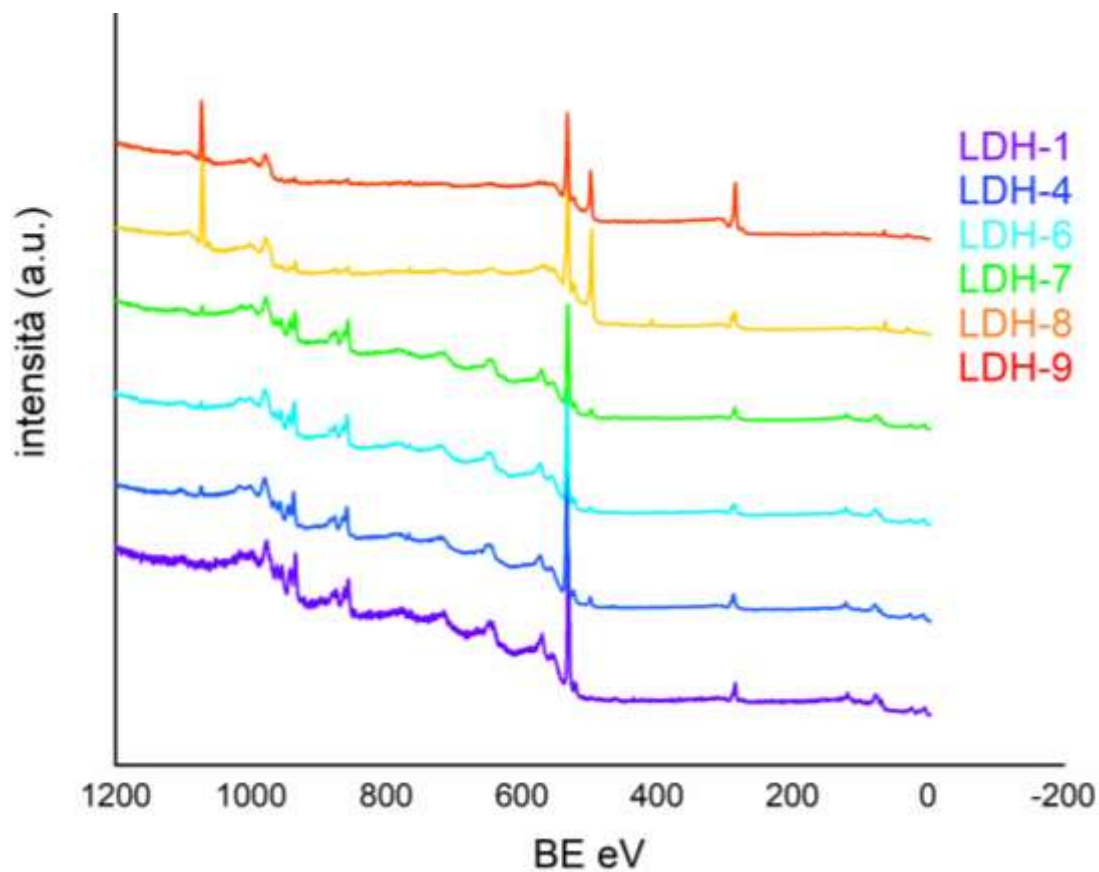


Figura 23. Spettri survey dei campioni LDH-1, LDH-4, LDH-6, LDH-7, LDH-8 E LDH-9.

Nello spettro relativo al campione LDH-8 è anche presente il segnale a 407,2 eV indicatore della presenza dell'anione nitrato. Anche questo caso, come per il secondo campione, è corretto supporre la presenza di nitrato di sodio come contaminante.

In figura 24 è riportato il confronto tra gli spettri dei campioni LDH-1, LDH-2 e LDH-8 al fine di evidenziare le similitudini tra i picchi del catalizzatore LDH-8 (ovvero del campione in cui sono presenti impurezze), con il campione LDH-2 (sintesi non riuscita) che con il campione LDH-1 (sintesi riuscita). Come si evince dal confronto tra i tre spettri le impurità del campione LDH-8 sono

principalmente accumulate sulla superficie che risulta dominata dalla presenza di sodio.

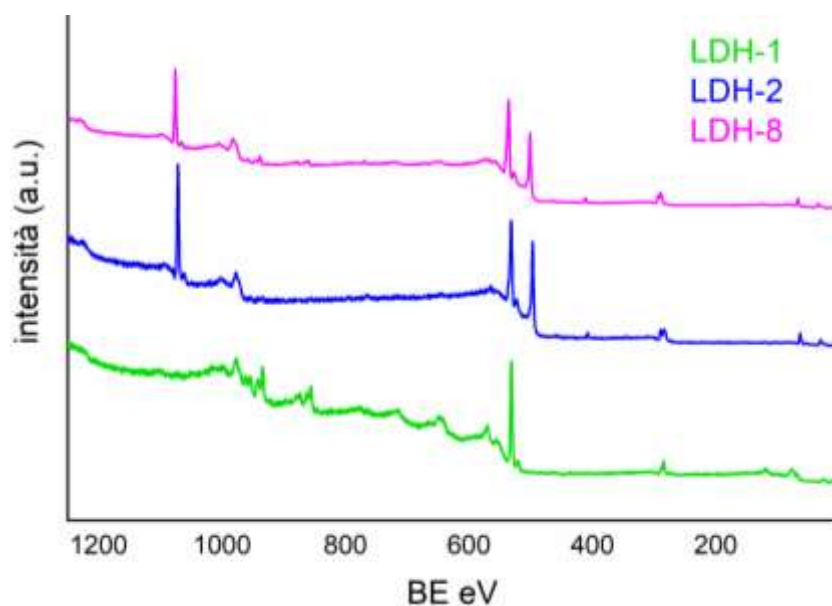


Figura 24. Spettri *survey* dei campioni LDH-1, LDH-2 e LDH-8.

	Ni %	Cu%	Al%	O%	Na%	X
LDH-1	2,8	2,9	7,0	87,3	<LOD	0,6
LDH-2	0,3	0,4	0,3	61,8	37,2	/
LDH-4	9,5	7,5	32,8	46,5	3,7	0,7
LDH-6	9,8	6,9	24,8	56,0	2,5	0,6
LDH-7	10,2	6,9	26,3	53,4	3,2	0,6
LDH-8	2,6	3,0	5,2	58,5	30,7	0,5
LDH-9	2,1	2,2	5,3	65,9	24,4	0,6

Tabella 4. Dati analisi quantitativa XPS (in % atomica).

In *tabella 4* sono invece riportati i risultati dall'analisi XPS quantitativa, i dati sono stati interpretati considerando il rapporto molare x : $x = \frac{M^{3+}}{(M^{2+}+M^{3+})}$.

Tra gli atomi evidenziati ho deciso segnalare anche il sodio e l'ossigeno in quanto il primo è stato un fattore importate durante l'evoluzione dello studio della metodica mentre il secondo perché parte integrante della struttura.

Guardando i rapporti molari si nota una certa somiglianza tra i vari campioni; rispetto al valore teorico $X=0,3$ si nota un certo discostamento; in generale il valore di X calcolato è maggiore rispetto al valore teorico suggerendo una presenza minore delle specie $M(II)$ in superficie.

Dato il carattere superficie specifico della tecnica ho pensato di riportare anche i dati derivanti dalla caratterizzazione EDX, tipicamente relativi ad uno spessore maggiore.

4.3. Caratterizzazione EDX

Tramite tecnica EDX è stato possibile risalire alle percentuali atomiche (*tabella 5*) nel campione andando ad effettuare un'analisi puntuale e fino a 2 micron di profondità, nel mio caso, tuttavia, data la notevole tendenza dei campioni a caricarsi elettricamente, ho operato con potenziali più modesti di 20 kV e stimo che la profondità campionata sia inferiore al micron.

	Ni %	Cu %	Al%	O%	Na%	X
LDH-4	6,2	8,3	8,6	74,1	2,8	0,4
LDH-6	4,3	5,8	8,1	81,8	<LOD	0,4
LDH-7	6,9	9,2	9,6	73,1	1,2	0,4
LDH-8	4,1	3,2	4,8	77,9	10,0	0,4
LDH-9	5,1	5,2	7,6	82,1	<LOD	0,4

Tabella 5. Analisi quantitativa EDX dei campioni LDH-4, LDH-6, LDH-7, LDH-8 e LDH-9

Anche per l'analisi quantitativa EDX, il dato considerato per interpretare i risultati è il rapporto molare, X, tra i cationi metallici: si nota che tutti i campioni danno lo stesso valore a testimonianza del fatto che solo la superficie risulta differente nei diversi catalizzatori LDH-4, -6, -7, -8 e -9.

Il valore $X=0,4$ risulta molto simile al valore teorico, $x=0,33$, per cui suppongo che all'interno dei *layer* vi sia la presenza sia dei cationi (II) che del catione (III) con il giusto rapporto molare.

4.4. Caratterizzazione SEM

La registrazione delle immagini SEM è stata fatta solo dei campioni per i quali, mediante analisi XRD e XPS, è stata confermata la natura di idrossidi a doppio strato.

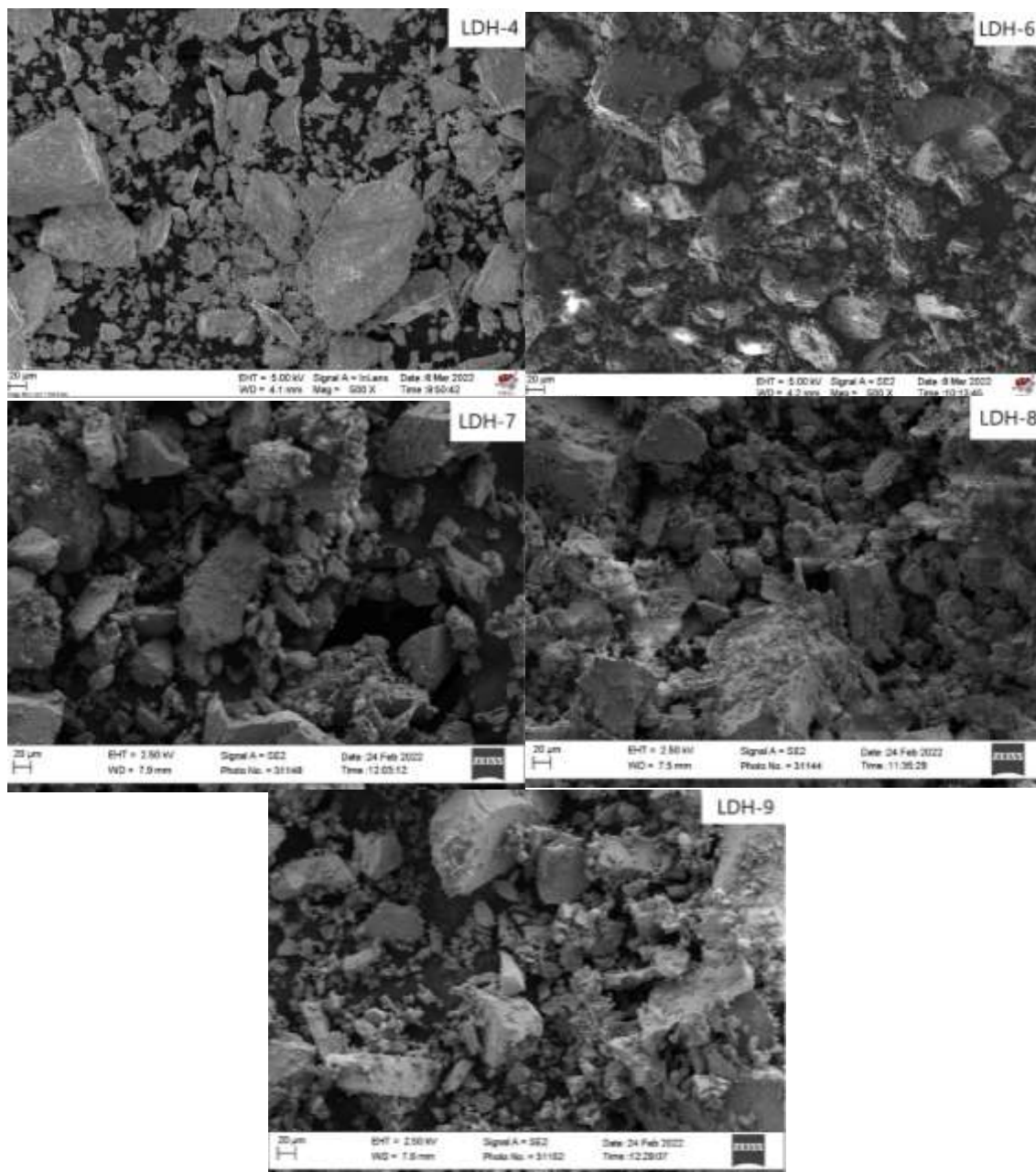


Figura 25. Immagini SEM dei campioni LDH-4, LDH-6, LDH-7, LDH-8 e LDH-9 con ingrandimento 500x.

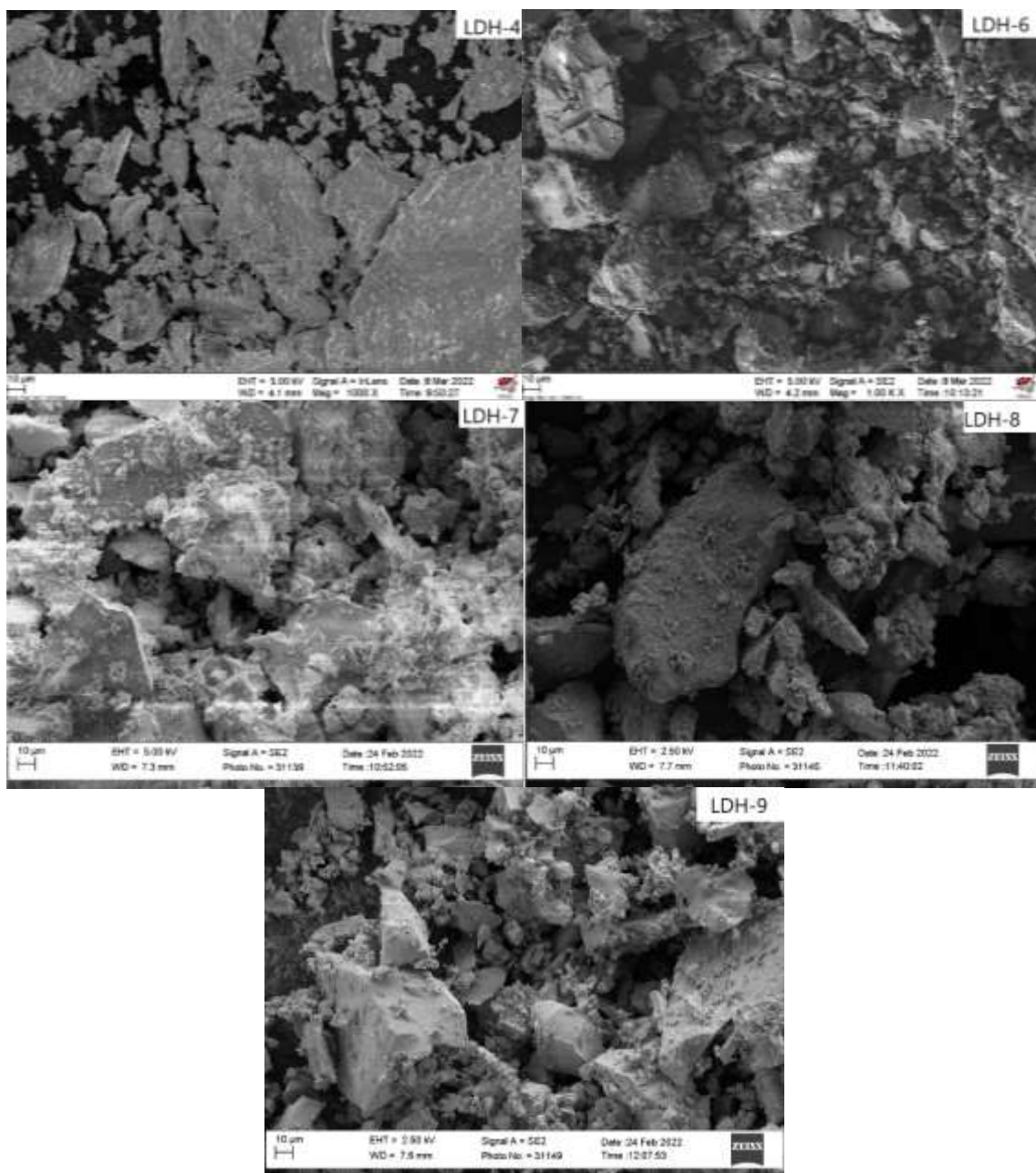


Figura 26. Immagini SEM dei campioni LDH-4, LDH-6, LDH-7, LDH-8 e LDH-9 con ingrandimento 1000x.

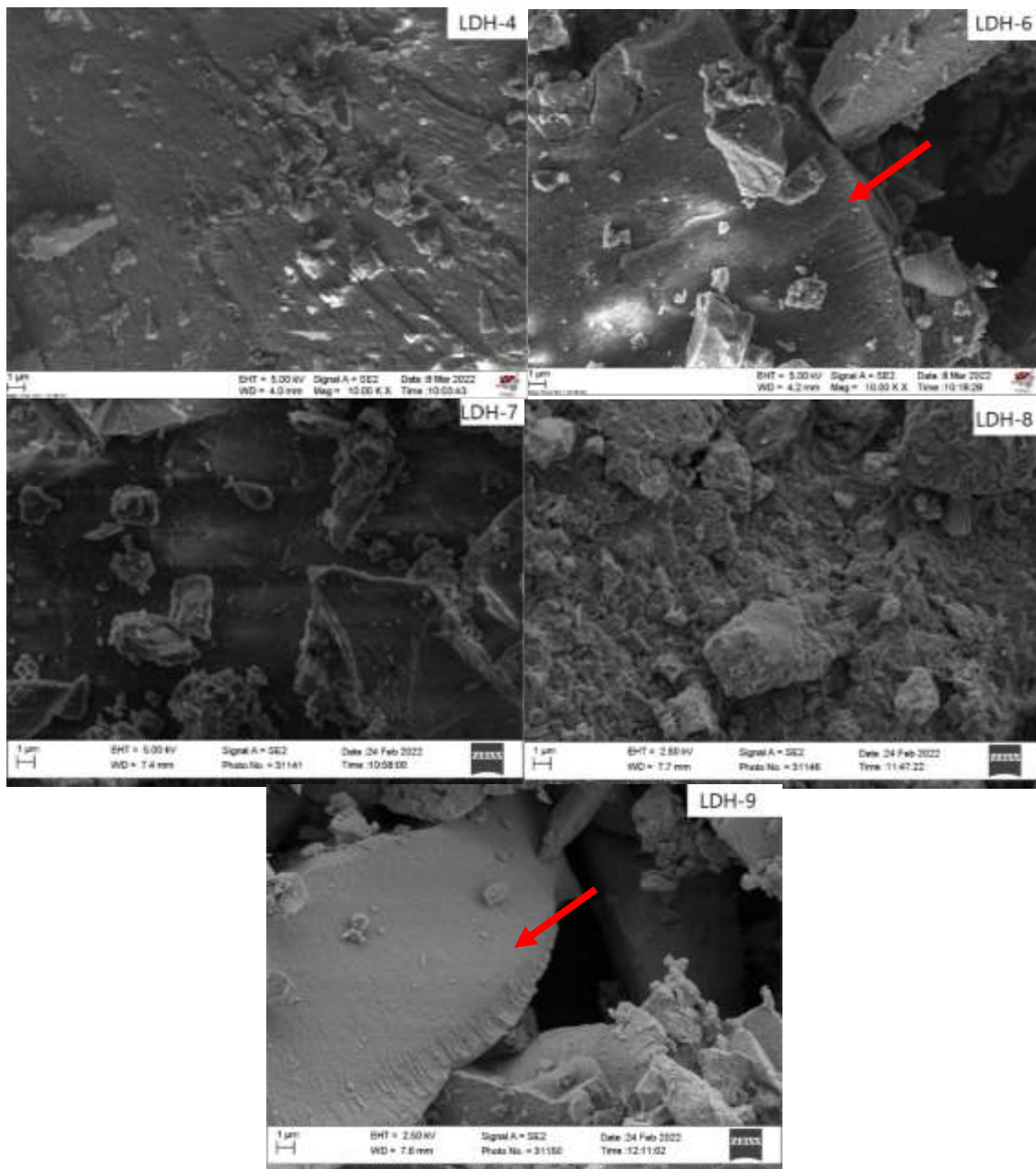


Figura 27. Immagini SEM dei campioni LDH-4, LDH-6, LDH-7, LDH-8 e LDH-9 con ingrandimento 10000x.

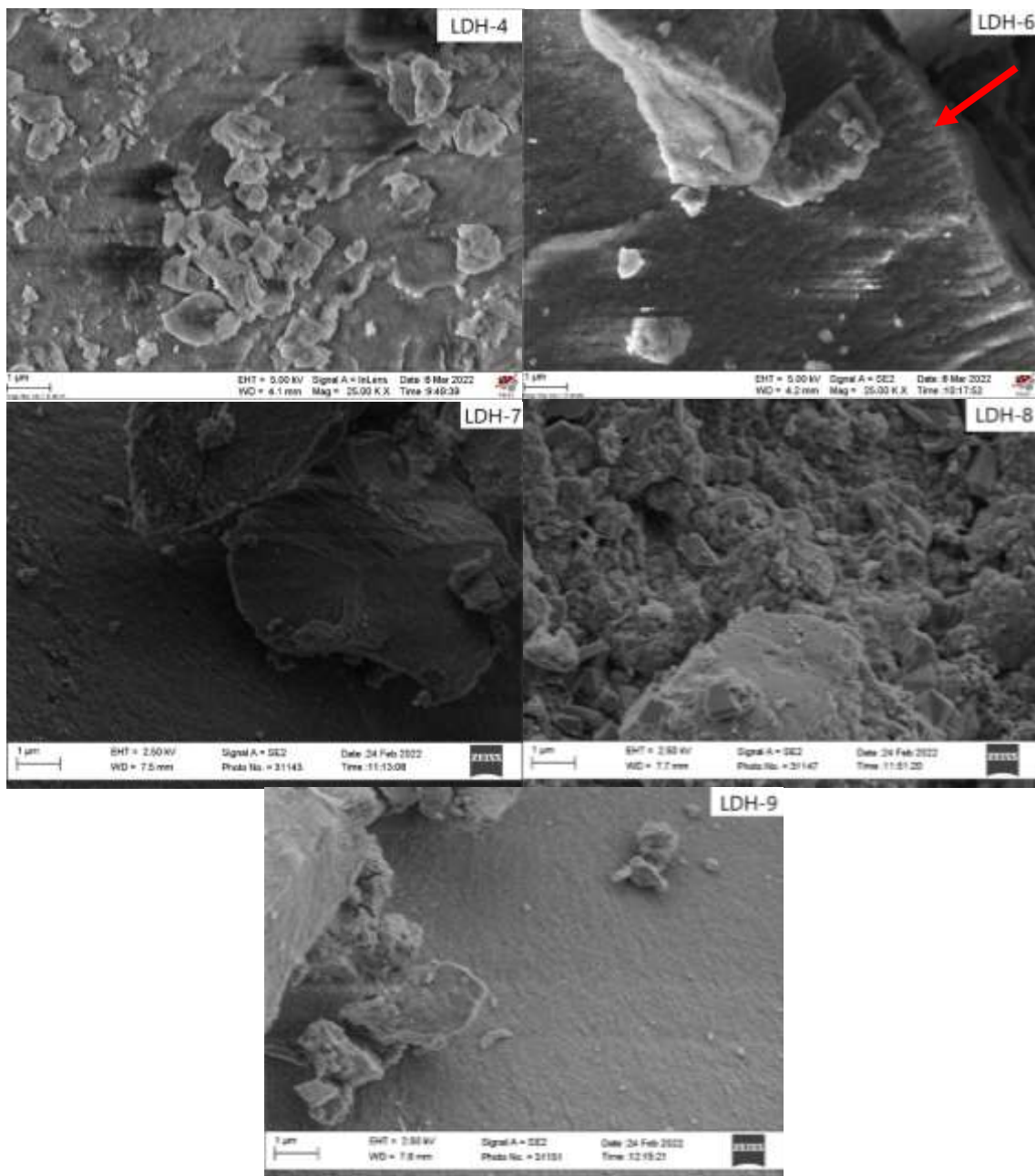


Figura 28. Immagini SEM dei campioni LDH-4, LDH-6, LDH-7, LDH-8 e LDH-9 con ingrandimento 25000x.

Dalle immagini SEM ottenute è possibile affermare che i campioni hanno una morfologia molto simile fra loro e sono caratterizzati da una struttura compatta. Tuttavia, ad ingrandimenti maggiori, sono anche visibili delle striature (*figure 27 e 28, freccia rossa*) che potrebbero essere indice della struttura laminare del catalizzatore.

4.5. Caratterizzazione TPR e TPO

I campioni denominati come LDH-4, LDH-6, LDH-8 E LDH-9 sono stati analizzati attraverso la riduzione a temperatura controllata e in *figura 29* sono riportate le relative curve TPR.

In tutti i campioni analizzati si nota la presenza di un segnale molto intenso dato dalla riduzione $Cu(II) \rightarrow Cu(0)$.

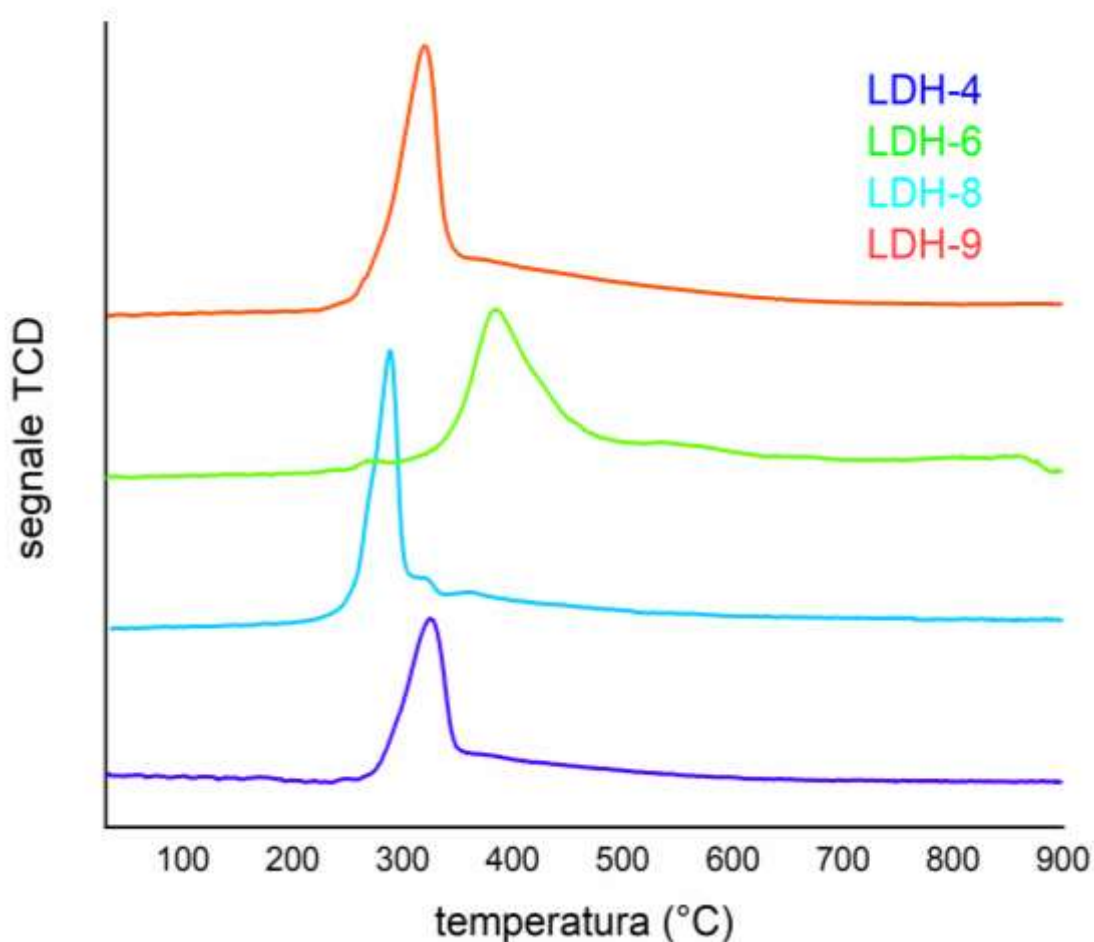


Figura 29. Curve TPR dei campioni LDH4, LDH-6, LDH-8 e LDH-9.

È possibile notare come le curve TPR dei campioni LDH-4 e LDH-6 risultino avere una forma molto simile, il picco abbastanza simmetrico indica la presenza di granuli omogenei.

Le temperature, per i due campioni, associate al segnale massimo di riduzione cadono rispettivamente a 325,5 e 320,9 °C, risultati abbastanza coerenti rispetto ai dati riportati in letteratura per *CuO* (310-320°C).

La curva TPR per il campione LDH-6, è caratterizzata dal segnale più intenso a 289,0 °C valore leggermente inferiore a quello riportato in letteratura; la curva in questo caso risulta non simmetrica ma si nota la presenza di una spalla a 320,5°C: questo andamento della curva suggerisce una maggiore dispersione delle particelle di Cu sulla superficie del supporto.

In *figura 29* è anche riportata la curva TPR del campione LDH-8, in questo caso il segnale maggiormente intenso cade a 384,6° C: la riduzione a temperature maggiori può essere dovuta alla presenza di impurezze, come il nitrato e il carbonato di sodio, sulla superficie del catalizzatore che causano il rallentamento della riduzione del rame bivalente.

Questa spiegazione è supportata anche dai dati ottenuti dalla caratterizzazione XPS, del campione LDH-8, che rivela la presenza dei Sali di sodio.

Dalle Curve TPR ottenute non si riesce ad evidenziare la riduzione di nichel che avverrebbe a maggiori temperature (400-500 °C).

	<i>H₂ consumato (mmol)</i>
LDH-4	2,7
LDH-6	3,9
LDH-8	6,4
LDH-9	4,5

Tabella 6. Quantità di idrogeno consumata dei campioni LDH-4, LDH-6, LDH-8 e LDH-9.

In *tabella 6* sono invece riportate le mmoli di idrogeno consumate durante la riduzione a temperatura controllata, questi valori dovrebbero dare una stima della capacità di un sistema di ridursi e della sua mobilità elettronica.

È possibile osservare come i valori tra loro non siano molto diversi.

In *figura 30* sono riportate le curve TPO per i campioni LDH-4,-7,-9: il campione LDH-7 non presenta un significativo assorbimento di ossigeno, mentre i campioni LDH-4 e LDH-9 presentano un assorbimento di ossigeno a temperature compatibili con le temperature di riduzione di $Cu(II)$.

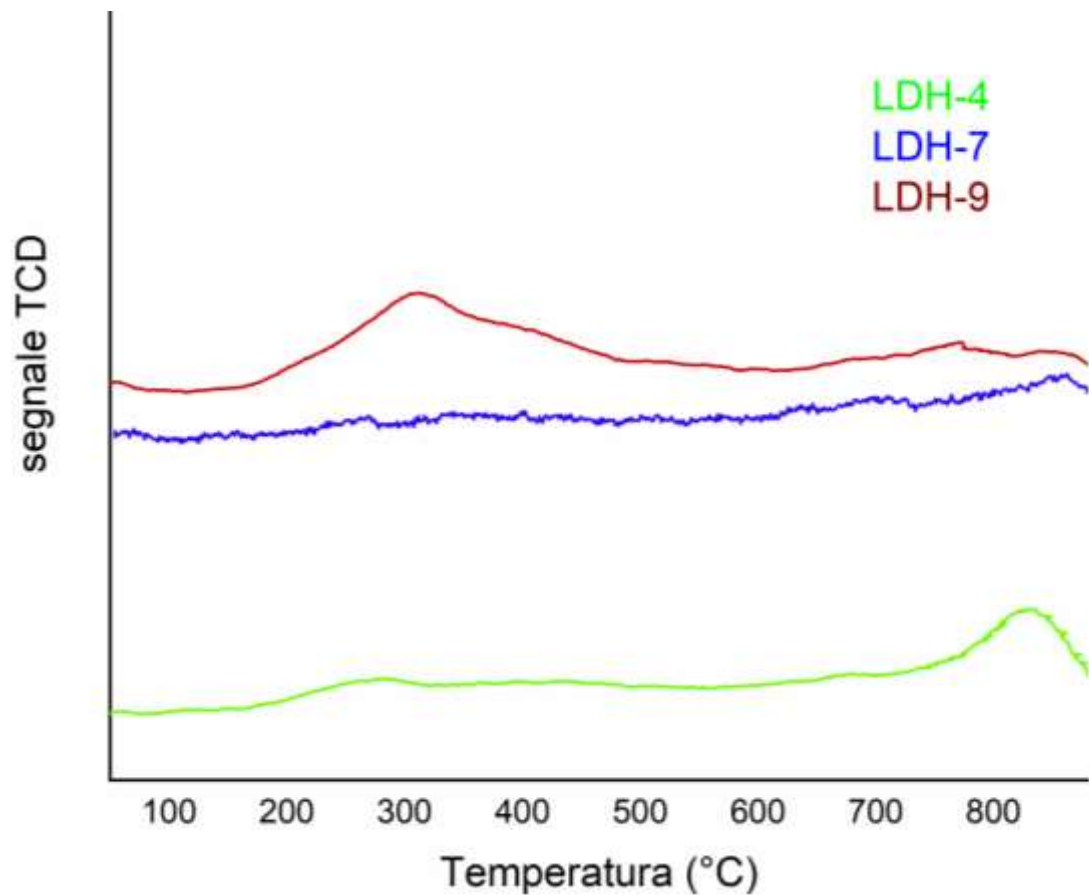


Figura 30. Curve TPO dei campioni LDH4, LDH-7 e LDH-9.

5. PROVE CATALITICHE

Al fine di testare i fotocatalizzatori sintetizzati sono state effettuate due prove catalitiche, utilizzando il campione LDH-6 in entrambi i casi. L'attività fotocatalitica è stata stimata sotto irradiazione Visibile; per questo studio è stata utilizzata una lampada LED bianca (4000 k) che è caratterizzata da una buona intensità relativa nella banda del visibile, in grado di simulare bene la radiazione solare, e meno costosa rispetto alla lampada a Xeno generalmente utilizzata. La lampada utilizzata copre l'intervallo spettrale 400-700 nm.

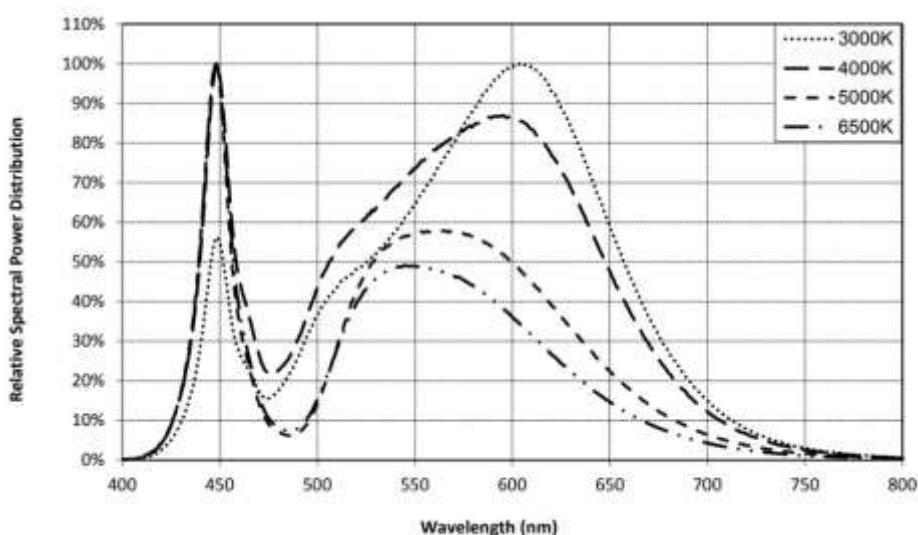


Figura 31. Spettri di colore della sorgente LED utilizzata misurati alla corrente nominale per $T_j = T_c = 25^\circ\text{C}$.

Per rilevare la quantità di ione ammonio prodotta sono stati utilizzati, uno per prova catalitica, due dei metodi normati per la determinazione dello ione ammonio nelle acque potabili forniti da IRSA-CNR.

I metodi utilizzati sono:

- Determinazione titrimetrica con acido solforico, previa distillazione^[27].
- Determinazione spettrofotometrica mediante reattivo di *Nessler*^[28].

5.1. PRIMA PROVA FOTOCATALITICA

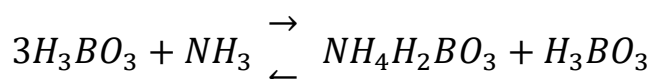
È stata preparata, all'interno di un pallone a tre colli, una sospensione disperdendo 0,0500 g del catalizzatore LDH-6 in 20 mL di acqua deionizzata.

La sospensione è stata lasciata sotto agitazione per 15 min, successivamente, al fine di saturare la sospensione con il diazoto è stato fatto gorgogliare N_2 al 100% con un flusso di 90 mL/min per 90 minuti, inserendo il tubo all'interno della fase acquosa.

In fine è stata accesa la lampada LED irraggiando per un'ora; il flusso di diazoto è rimasto aperto durante tutto il decorso della reazione.

In questa prova catalitica è stato utilizzato, per la determinazione dello ione ammonio, il metodo titrimetrico.

L'ammoniaca in una soluzione a pH di circa 9,5 (in questo caso pH=9,3) può essere separata mediante distillazione, si tratta in fatti di una base debole e volatile. In questo caso, il passaggio inerente alla distillazione riportato nel metodo è stato saltato. L'ammoniaca gassosa prodotta è stata raccolta direttamente in una soluzione di acido borico 0,3 M (*reazione 2*).

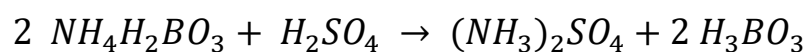


Reazione 2. Reazione tra ammoniaca e acido borico.

La soluzione di acido borico è stata ottenuta sciogliendo 20 g di H_3BO_3 (*Sigma-Aldrich*) in un 1L di acqua deionizzata.

L'indicatore utilizzato in questo caso è un indicatore misto composto da rosso di metile e blu di metilene (indicatore di *Tashiro*). Si tratta di un indicatore acido-base con un intervallo di viraggio da pH=6,3 a pH=4,2: la soluzione passa da gialla in ambiente basico a rossa in ambiente acido.

La metodica prevede infine la titolazione di 50 ml di soluzione con acido solforico 0,02 N fino a viraggio.



Reazione 3. Reazione coinvolta nella titolazione titrimetrica.

Il metodo è in grado di rilevare una quantità di ione ammonio nell'intervallo tra 5 e 100 mg/L. Durante l'esperimento svolta la soluzione contenente $\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$ risultava di colore rosso sin dall'inizio e il pH della soluzione misurato era di 4,5: suppongo che la concentrazione di ione ammonio fosse troppo bassa per essere rivelata da questa metodologia.



Figura 31. Schema figurativo del sistema per effettuare la prima prova fotocatalitica.

5.2. SECONDA PROVA FOTOCATALITICA

In questa prova fotocatalitica la sospensione è stata ottenuta disperdendo 0,2564 g di catalizzatore in 100 mL di acqua distillata, è stato utilizzato un pallone a tre colli da 100 ml in vetro.

La dispersione è stata saturata con N_2 nel medesimo modo della prima prova catalitica ma, conclusi i 90 minuti di gorgogliamento, tutti i colli del pallone sono stati tappati in modo da isolare il sistema. La sospensione è stata poi lasciata sotto agitazione per 10 minuti in modo da raggiungere l'equilibrio di assorbimento-desorbimento tra l'acqua, il catalizzatore e il diazoto disciolto.

La sospensione è stata poi irraggiata con la sorgente LED per 60 minuti.

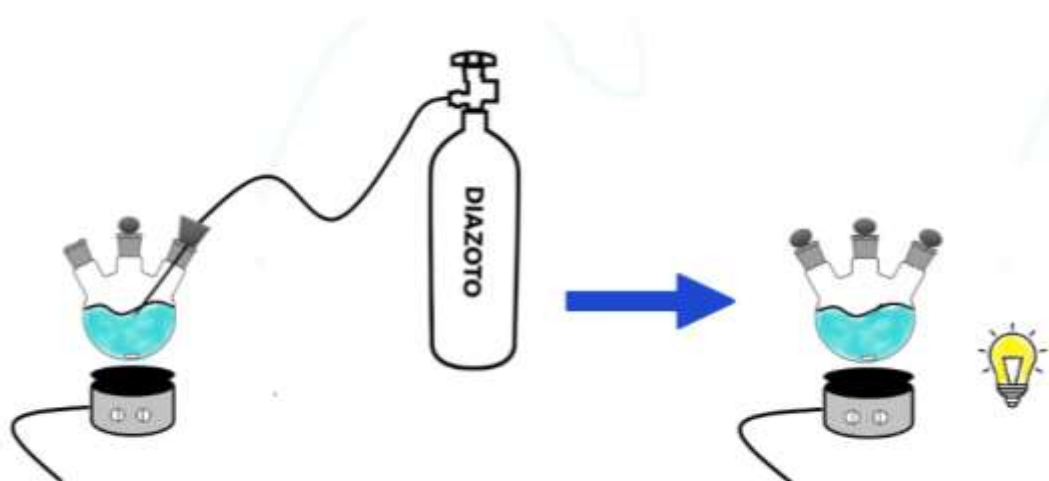
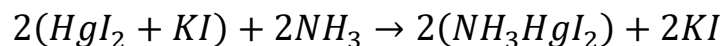


Figura 32. Schema figurativo del sistema per effettuare la seconda prova fotocatalitica.

Il catalizzatore è stato infine eliminato per filtrazione e la quantità di ione ammonio è stata determinata con il metodo spettrometrico mediante il reattivo di *Nessler*. È stata utilizzata questa metodologia in quanto permette di rilevare un intervallo di concentrazioni molto più basso rispetto al metodo precedente: da 0,4 a 5 mg/L.

Le reazioni chiave (*reazioni 4 e 5*) che portano alla formazione del complesso tra il reattivo di *Nessler* (iodo-mercurato di potassio) e l'ammoniacca, anche sottoforma di ione ammonio, sono:



Reazioni 4 e 5. Reazioni tra il reagente di Nessler e l'ammoniaca.

Presi due matracci da 50 mL, in uno è stata inserita la soluzione contenente l'analita, incolore e non torbida, mentre nel secondo 50 mL di acqua distillata per il bianco. In entrambi i matracci sono poi stati inserite due gocce di sale di *Seignette* e, dopo qualche minuto, 1 mL di reattivo di *Nessler* (*Sigma-Aldrich*): la soluzione nel matraccio contenente l'ammoniaca assume una colorazione giallo pallido, indice della formazione del complesso (*figura 33*) mentre il bianco rimane incolore.

Il sale di *Seignette* preparato sciogliendo 50 g di $NaKC_4H_4O_6 \cdot xH_2O$, tartrato di sodio e potassio tetra idrato (*Sigma-Aldrich*), in 100 mL di H_2O distillata, viene aggiunto per stabilizzare la soluzione ed evitare la precipitazione di Sali di cationi che renderebbero torbida la soluzione.

Dopo aver atteso 10 minuti si è proceduto a leggere l'assorbanza ottenuta del campione contro il bianco ad una lunghezza d'onda $\lambda=420$ nm; in totale sono state effettuate 5 misurazioni.

Lo spettrometro UV-Visibile utilizzato in questo caso è stato uno spettrofotometro a doppio raggio (UV-1601, *Shimadzu*) e sono state adoperate cuvette in vetro con cammino ottico di 1 cm.

La retta di calibrazione utilizzata è stata fatta nell'intervallo di concentrazioni da 0,4 a 4 mg/L.

L'assorbanza media ottenuta è $A=0,05$ mentre la quantità di ammoniaca media letta dallo strumento è di $0,4442$ ppm.

In bibliografia^[16] la quantità di ammoniaca prodotta con il catalizzatore NiAl-LDH è di $20 \mu\text{mol/L}$ mentre in questo esperimento è stata ricavata una concentrazioni di ammoniaca pari a $26 \mu\text{mol/L}$.



Figura 33. Fotografia dove a sinistra vi è il matraccio contenente l'analita dopo l'aggiunta del reattivo di *Nessler* mentre a destra vi è il bianco.

6. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

In questo progetto di tesi l'interesse è stato rivolto allo sviluppo di fotocatalizzatori, LDH, con lo scopo di testarne l'attività catalitica per la produzione di ammoniaca.

Si è scelto di studiare la classe di composti degli idrossidi a doppio strato, che sono stati realizzati con il metodo della co-precipitazione. Rispetto agli studi presenti in letteratura, in questo caso è stato sintetizzato un catalizzatore ternario composto da due cationi bivalenti, nichel e rame, e un catione trivalente, alluminio. Il fine di sviluppare composti ternari è stato quello di verificare se fosse possibile implementare il catalizzatore binario NiAl-LDH, già studiato, e migliorare il tasso di produzione di NH_3 .

Lo sviluppo di processi fotocatalitici per la sintesi dell'ammoniaca permetterebbe di ridurre l'impatto ambientale ed economico rispetto al processo tradizionale di Haber-Bosh.

L'utilizzo di questi composti costituisce dunque una importante opportunità anche se, a tutt'oggi, la ricerca è ancora agli albori.

Uno dei principali problemi riscontrato durante lo svolgimento di questo lavoro è stato lo sviluppo di un metodo di sintesi in grado produrre un'adeguata quantità di prodotto con un'elevata purezza. Sono state effettuate 9 sintesi delle quali solo alcune hanno portato alla produzione del composto voluto; la causa della non riuscita di 3 delle 9 sintesi è legata al metodo di separazione del solido utilizzato, che favoriva la precipitazione di Sali di sodio (nitrati e carbonati) a causa della lentezza della tecnica di separazione.

La prima analisi effettuata per la caratterizzazione dei composti sintetizzata è stata la diffrazione a raggi X: grazie a questa tecnica è stato possibile da subito individuare le sintesi andate a buon fine. In generale i campioni che hanno mostrato i riflessi caratteristici della struttura a *layer* e che sono effettivamente LDH, sono: LDH-1, -4, -6, -7, -8 e -9. Grazie all'analisi XRD è stato possibile

anche stimare la dimensione media dei cristalliti, per i campioni LDH-6, -7, -8 e -9, per cui è possibile affermare che sono nanoparticelle. Per gli stessi catalizzatori è stata fatta anche l'analisi dei parametri reticolari a e c , i quali risultano coerenti con i dati trovati in letteratura. Per i campioni LDH-2, LDH-3 i diffrattogrammi ottenuti non confermano la loro natura di idrossidi a doppio strato, ma dai *pattern* sono stati individuati dei riflessi tipici di $NaNO_3$ e Na_2CO_3 . Il campione LDH-5, nonostante mostri alcuni riflessi tipici del composto desiderato, comunque presenta segnali di diffrazione associati al nitrato e carbonato di sodio molto intensi, per cui non considero la quinta sintesi andata a buon fine.

Le analisi XPS per gli idrossidi a doppio strato ottenuti, confermati dalla caratterizzazione XRD, mostrano la presenza di tutti i picchi associati alla presenza in superficie di Nichel (II), Rame (II), Alluminio (III), Ossigeno e carbonio. Lo spettro del campione LDH-2 conferma invece quanto supposto dalla caratterizzazione XRD: è presente un segnale molto intenso corrispondente al sodio, mentre sono appena visibili i picchi associati agli elementi d'interesse. È possibile notare la presenza del picco fotoelettronico di Na (I) nel campione LDH-8, probabilmente sulla superficie del catalizzatore sono presenti impurezze. La caratterizzazione quantitativa XPS, per i campioni LDH-1, -2, -4, -6, -7, -8, -9, ha invece evidenziato come i rapporti molari, x , tra i cationi nei vari campioni, risultino essere simili. Rispetto al valore $x=0,33$ teorico invece risultano essere maggiori: questo dato implica una minore quantità dei metalli divalenti sulla superficie dei campioni.

L'analisi quantitativa EDX, rispetto all'analisi quantitativa XPS, ha dato risultati differenti: in superficie i campioni LDH-4, -6, -7, -8 e -9, hanno rapporti molari intorno a $x=0,6$, maggiori al valore teorico mentre l'analisi EDX, che si può considerare rappresentativa di strati più profondi di materiale, mostra dei valori del rapporto molare x uguali a 0.4 e dunque conformi con i valori aspettati. È possibile affermare quindi che all'interno del campione i cationi metallici sono presenti nei giusti rapporti molari.

Dalle immagini SEM registrate a vari ingrandimenti è stato possibile osservare come la morfologia dei campioni LDH-4, -6, -7, -8 e -9 risulti simile, e che la struttura sia compatta con delle evidenti striature, indici della natura lamellare dei composti.

Le curve TPR registrate per i campioni, LDH-4, LDH,6, LDH-7, LDH-8 e LDH-9, risultano caratterizzate da un segnale TCD intenso, con forme e temperature di massimo diverse per ogni campione; tale segnale è imputabile alla riduzione di rame (II) a rame (0), non risulta visibile invece il segnale associato alla riduzione dei nichel (II).

Una volta sintetizzati i campioni sono state effettuate due prove catalitiche, in entrambe è stato sfruttato il catalizzatore LDH-6. Dalla prima prova fotocatalitica non è stata rilevata la presenza di ammoniaca prodotta, probabilmente a causa del metodo tritrimetico che ha un intervallo di rilevabilità con limite inferiore di 5 mg/L. Nella seconda prova fotocatalitica è stato invece utilizzato come metodo di rilevazione la determinazione spettrofotometrica mediante reagente di *Nessler*, questo metodo riesce a stimare concentrazioni più basse: fino a 0,4 mg/L. Dall'ultima prova fotocatalitica è stata stimata una concentrazione di ammoniaca prodotta pari a 26 $\mu\text{mol/L}$. Rispetto ai dati presenti in letteratura^[16], dove la concentrazione di ammoniaca prodotta per il catalizzatore NiAl-LDH era di 20 $\mu\text{mol/L}$, essa risulta essere maggiore, serviranno altre misure per comprendere se questo sia dovuto effettivamente alla presenza del rame oppure se la sua presenza non sia significativa.

Gli studi di questi composti per la sintesi fotocatalitica di ammoniaca sono molto recenti e in letteratura sono pochi gli studi che approfondiscono questa tematica, questo infatti è anche il primo condotto nell'Università di Padova e presso il Dipartimento di Scienze Chimiche: le prospettive di sviluppo sono quindi moltissime. Gli aspetti che ritengo da approfondire maggiormente sono principalmente due, il primo è legato ai rapporti tra i vari cationi metallici, sarebbe infatti interessante studiare se un rapporto diverso tra i metalli bivalenti, Cu^{2+} e Ni^{2+} , o la scelta di cationi diversi possa comportare dei benefici o degli svantaggi in termini di ammoniaca prodotta. Il secondo aspetto da

approfondire riguarda il sistema di catalisi, in questo caso ad esempio non sono riuscita a trovare una soluzione per mantenere il sistema a temperatura ambiente durante l'irraggiamento, oppure sarebbe interessante trovare un sistema per irraggiare la dispersione a 360° e non in una sola direzione.

7. BIBLIOGRAFIA

[1] Andrew J. Medford*, and Marta C. Hatzell*, Photon-Driven Nitrogen Fixation: Current Progress, Thermodynamic Considerations, and Future Outlook, ACS Catal. 2017, 7, 2624–2643.

[2] James B. Howard* and Douglas C. Rees*, Structural Basis of Biological Nitrogen Fixation, Structural Basis of Biological Nitrogen Fixation, Chem. Rev. 1996, 96, 2965–2982.

[3] S. Natoli e M. Calatuzzolo, Tecnologie chimiche industriali, Vol.2, Torino 2013, Edisco, 579-582.

[4] Collin Smith, Alfred K. Hill* and Laura Torrente-Murciano *, Current and future role of Haber–Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape, Energy Environ. Sci., 2020, 13, 331—344.

[5] Xingzhu Chen,^a Neng Li,^{*ab} Zhouzhou Kong,^a Wee-Jun Ong * and Xiujian Zhao, Photocatalytic fixation of nitrogen to ammonia: state-of-the-art advancements and future prospects, Mater. Horiz., 2018, 5, 9-27.

[6] Chongyi Ling, Yehui Zhang, Qiang Li, Xiaowan Bai, Li Shi, and Jinlan Wang *, New Mechanism for N₂ Reduction: The Essential Role of Surface Hydrogenation, J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 18264–18270.

[7] Shuai Zhang, Yunxuan Zhao, Run Shi, Geoffrey I.N. Waterhouse, and Tierui Zhang*, Photocatalytic ammonia synthesis: Recent progress and future, EnergyChem. 2019, 100013, 1-40.

[8] Peng Peng, Paul Chen , Charles Schiappacasse , Nan Zhou, Erik Anderson, Dongjie Chen, Juer Liu, Yanling Cheng, Raymond Hatzenbeller, Min Addy, Yanning Zhang, Yuhuan Liu, Roger Ruan *, A review on the non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis technologies, *Journal of Cleaner Production* 2018, 117, 597-609

[9] Hao Li, Chengliang Mao, Huan Shang, Zhiping Yang, Zhihui Ai, and Lizhi Zhang*, New Opportunities Opened by Nanosheets photocatalysts for Efficient N₂ fixation, *J. Name.*, 2013, 00, 1-3.

[10] Linxi Wang, Yang Xia, and Jianguo Yu *, Hydrogen-bond activation of N₂ molecules and photocatalytic nitrogen fixation, *Chem.* 2021, 7, 1981–1992.

[11] Marc-André Légaré, Guillaume Bélanger-Chabot, Rian D. Dewhurst, Eileen Welz, Ivo Krummenacher, Bernd Engels, Holger Braunschweig^{1,2*}, Nitrogen fixation and reduction at boron, Légaré et al., *Science*, 2018, 359, 896–900.

[12] Qing Han, Haimiao Jiao, Lunqiao Xiong and Junwang Tang *, Progress and challenges in photocatalytic ammonia synthesis, *Mater. Adv.*, 2021, 2, 564-581.

[13] Yunxuan Zhao, Lirong Zheng, Run Shi, Shuai Zhang, Xuanang Bian, Fan Wu, Xingzhong Cao, Geoffrey I. N. Waterhouse, and Tierui Zhang*, Alkali Etching of Layered Double Hydroxide Nanosheets for Enhanced Photocatalytic N₂ Reduction to NH₃, *Adv. Energy Mater.* 2020, 10, 2002199, 1-9.

[14] Hiroaki Hirakawa, Masaki Hashimoto, Yasuhiro Shiraishi*, and Takayuki Hirai, Photocatalytic Conversion of Nitrogen to Ammonia with Water on Surface Oxygen Vacancies of Titanium Dioxide, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 10929–10936.

- [15] Hao Li, Jian Shang, Zhihui Ai, and Lizhi Zhang*, Efficient Visible Light Nitrogen Fixation with BiOBr Nanosheets of Oxygen Vacancies on the Exposed {001} Facets, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 6393–6399
- [16] Yufei Zhao, Yunxuan Zhao, Geoffrey I. N. Waterhouse, Lirong Zheng, Xingzong Cao, Fei Teng, Li-Zhu Wu, Chen-Ho Tung, Dermot O'Hare, and Tierui Zhang*, Layered-Double-Hydroxide Nanosheets as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysts for Dinitrogen Fixation, *Adv. Mater.* 2017, 1703828, 1-10.
- [17] M. Richetta, A. Varone, R. Pizzoferrato, Layered Double Hydroxides (LDH): applicazioni di interesse per la metallurgia, *La Metallurgia Italiana*, 2019, 2, 1-14.
- [18] M.V. Bukhtiyarova*, A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *Journal of Solid State Chemistry*, January 2019, 296, 494-506.
- [19] T. Lopez*, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, and F. Figueras, Synthesis and Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites. Structure and Texture, *Langmuir* 1996, 12, 189-192.
- [20] J. Olanrewaju, B.L. Newalkar, Mancino, S. Komarneni *, Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide, *Materials Letters* 2000, 45, 307–310.
- [21] Ron Jenkins and Robert L. Snyder, introduction to X-ray Powder Diffractometry, Vol. 138, Wiley-New York, 1996, 47-49.

[22] Joseph D. Andrade, *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*, Plenum Press, New York 1985, 105-195.

[23] Shuai Zhang, Yunxuan Zhao, Run Shi, Chao Zhou, Geoffrey I. N. Waterhouse, Li-Zhu Wu, Chen-Ho Tung, and Tierui Zhang*, Efficient Photocatalytic Nitrogen Fixation over Cu^{δ+}- Modified Defective ZnAl-Layered Double Hydroxide Nanosheets, *Adv. Energy Mater.* 2020, 1901973, 1-10.

[24] Qining Fan, Xuefeng Li, Zhixiang Yang, Jingjing Han, Sailong Xu, and Fazhi Zhang*, Double-Confined Nickel Nanocatalyst Derived from Layered Double Hydroxide Precursor: Atomic Scale Insight into Microstructure Evolution, *Chem. Mater.* 2016, 28, 6296–630.

[25] Xinyue Li, Marco Fortunato, Anna Maria Cardinale, Angelina Sarapulova, Christian Njell1, Sonia Dsoke, Electrochemical study on nickel aluminum layered double hydroxides as high-performance electrode material for lithium-ion batteries based on sodium alginate binder, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2022, 26, 49–61.

[26] [NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy \(XPS\) Database](#)

[27] IRSA-CNR 29/2003, VOL 2, N.4030 C.

[28] IRSA-CNE 29/2003, VOL 2, N.4030 A2.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio di cuore la mia famiglia per avermi permesso di concludere il mio percorso di laurea, sostenendomi nei momenti più bui del mio percorso e al contempo stimolandomi a dare sempre il massimo insegnandomi il senso della responsabilità.

Ringrazio la Prof.ssa Antonella Glisenti, che dandomi piena fiducia e appoggio mi ha permesso di vivere i miei ultimi mesi di università comprendendo fino in fondo il significato del ruolo di ricercatore.

Ringrazio tutti i membri del gruppo IMPAC per avermi sostenuta durante tutto lo svolgimento della tesi e per avermi considerata da subito parte del gruppo.

Ringrazio Erika che nonostante la distanza mi è stata accanto dandomi sempre il sostegno di cui avevo bisogno, per i film guardati fino a notte fonda (in DAD), per le chilometriche chiamate e per esserci sempre.

Ringrazio tutti i miei amici, andati e rimasti, per essere stati i miei compagni di viaggio, un viaggio che di anno in anno ha cambiato tragitto ma che non è mai stato percorso in solitudine; un ringraziamento speciale ai membri del TEAM R*****A Sabri, Edo e Massi, che con la loro follia mi hanno fatto passare dei momenti indimenticabili. Ringrazio anche i miei “amici di giù”, non vi elencherò ma voi sapete, per avermi sopportata fin dall'adolescenza, perché giriamola come vogliamo ma siamo cresciuti insieme.

Un ringraziamento va anche ad Alessandro per avermi fatto perdere giornate intere di studio ma che dall'episodio cespuglio è stato al mio fianco credendo in me, hai reso tutto più bello.

Ringrazio anche le soggette di casa Crispino che non hanno reso noiosa la mia permanenza in casa negli ultimi due anni; un ringraziamento speciale al mio spirito di sopravvivenza che molte volte mi ha impedito di gustare le delizie cucinate da Agnese, alla “pasta al tonno” di Marianna e al black humor di Sara.

Ultimo ma non per importanza, un ringraziamento va alla mia seconda famiglia: il S.O.V.G.P.

Tutti i membri, nuovi e **passati**, alti e bassi, vecchi e giovani, che sono parte di me da quando ho **conosciuto** il meraviglioso mondo della Goliardia o che forse lo sono sempre stati. Il vespertilio mi ha insegnato **quel** il senso dell'unità che, indipendentemente da tutto, è riuscito a farmi vivere **le** esperienze fantastiche che custodirò per sempre. Un **grazie** anche a Marietto e alla Stefi che hanno provveduto a dissetarmi ma anche a darmi un posto sicuro dove sentirmi a casa in terra ormai non più straniera.

Grazie soprattutto ad Ilaria che pian piano è entrata a far parte della mia vita diventandone una delle persone più importanti, grazie per la tua amicizia e per il tuo sostegno a 360°. Grazie anche per aver contribuito con la tua infinita sapienza in molte occasioni, occholino.

Queste ultime righe sono dedicate all'unica persona che ha letto fin qui, accumulando rancore per non essere stata ancora citata: sì l'ho fatto apposta. L'ultimo ringraziamento speciale va a Camilla, mia fonte di stress inesauribile ma anche di appoggio incondizionato, ti voglio bene.