



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Cuprati perovskitici:
sintesi e reattività nell'ossidazione degli alcoli

RELATORE: Dott.ssa Antonella Glisenti

CONTRORELATORE: Prof. Sandro Campestrini

LAUREANDO: Stefano Pegoraro

ANNO ACCADEMICO 2008/2009

Alla mia Famiglia

SOMMARIO

Introduzione.....	1
Celle a combustibile	5
Principali tipi di celle.....	7
Celle alcaline	7
Celle ad elettrolita polimerico	7
Celle ad acido fosforico.....	7
Celle a carbonati fusi	8
Celle a metanolo diretto.....	8
Celle ad ossidi solidi.....	8
Celle ad ossidi solidi.....	8
Applicazioni e prospettive.....	11
Sistemi Perovskitici, Metanolo ed Etanolo	13
Perovskiti.....	14
Alcoli	17
Tecniche Analitiche.....	19
Introduzione.....	19
Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)	19
Diffrazione a Raggi X (XRD)	26
Spettroscopia Infrarosso (IR)	28
Spettrometria di massa	28
Sintesi, trattamenti termici e caratterizzazione dei sistemi $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ e CuO	33
Introduzione sui metodi di sintesi.....	33
Sintesi di $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ (LCC)	34
Caratterizzazione di $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$	35

Caratterizzazione XRD	35
Caratterizzazione XPS	37
Sintesi di CuO	44
Caratterizzazione di CuO	44
Caratterizzazione XRD	44
Studi di reattività	47
Introduzione	47
Attività catalitica di $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ (LCC)	47
Attività con vapori di Metanolo ed Etanolo	47
Attività nell'ossidazione di Metanolo ed Etanolo in flusso di O_2	51
Attività nella reazione di <i>steam-reforming</i> di Metanolo ed Etanolo	54
Attività catalitica di CuO	58
Attività con vapori di Metanolo ed Etanolo	58
Attività nell'ossidazione di Metanolo ed Etanolo in flusso di O_2	61
Attività nella reazione di <i>steam-reforming</i> di Metanolo ed Etanolo	65
Studi XPS dei campioni esausti	68
Conclusioni, considerazioni e prospettive	75
Bibliografia	79

INTRODUZIONE

Le prime osservazioni inerenti le celle a combustibile furono fatte già nella prima metà del diciannovesimo secolo, ma fu solo intorno al 1960 che la NASA si mise ad approfondire tale tecnologia pregustando futuri impieghi in ambito aerospaziale. I successi che ottenne l'ente spaziale furono notevoli, e portarono numerose industrie ad investire i propri fondi nella ricerca. L'entusiasmo si spense però rapidamente, i costi di gestione dei progetti risultarono troppo elevati e le difficoltà tecniche incontrate troppo numerose, il ritorno economico non era quindi sufficiente e solo pochi enti potevano sopportare i costi. Nonostante tutto questo, le ricerche sulle celle a combustibile, nel corso degli anni, si moltiplicarono in tutto il globo, ma i prodotti di tale tecnologia risultano a tutt'oggi poco più che prototipi.

Va osservato come, al momento, il cardine energetico mondiale sia il petrolio che, nonostante la relativamente recente messa in opera dei primi pozzi (1859), risulta di facile utilizzo e presenta minori complicazioni tecniche rispetto ad altre fonti energetiche. Il primo motore a combustione interna risale a circa 160 anni fa ma è, tuttora, costantemente affinato, questo nonostante vi siano dei limiti intrinseci data la sua natura di macchina termica; deve infatti sottostare al ciclo di Carnot. Ciò significa che il suo rendimento non può andare oltre a dei limiti termodinamici imposti, cosa alla quale una cella a combustibile non è soggetta.

Una cella a combustibile ha un principio di funzionamento simile a quello di una normale pila: le semireazioni di ossidazione del combustibile e di riduzione del comburente avvengono in ambienti separati; in tal modo è possibile convertire, contrariamente a quanto avviene in una comune combustione, l'energia libera della reazione in lavoro elettrico. A differenza di una normale pila, soggetta ad esaurimento, una cella a combustibile è in grado di produrre energia per tempi teoricamente infiniti, purché costantemente alimentata.

Va ora considerato come il combustibile legato alle celle a combustibile sia stato, fin dall'inizio, l'idrogeno. Tale combustibile viene visto, dall'opinione pubblica, come la soluzione a tutti i problemi di inquinamento presenti. Va specificato però che tale osservazione è vera solo ed esclusivamente se si viene ad osservare il solo processo di

combustione. L'idrogeno non esiste, infatti, come riserva naturale e necessita quindi di essere prodotto dall'uomo, con dispendio di energia e, normalmente, con processi non ecocompatibili come ad esempio lo *steam-reforming* di carbone, gas naturale o metanolo. L'uso dell'idrogeno, inoltre, comporta difficoltà di stoccaggio e distribuzione⁽¹⁾, difficoltà che potrebbero portare ad una sua difficile diffusione a livello planetario per diversi anni ancora. Per tali motivazioni, la ricerca si sta ora spingendo verso l'utilizzo di combustibili alternativi per l'impiego nelle celle a combustibile, prestando una particolare attenzione agli idrocarburi leggeri e agli alcoli semplici (CH_3OH e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$); composti così leggeri possono, con appropriati catalizzatori, venir ossidati velocemente, producendo allo stesso tempo una limitata gamma di prodotti.

Le semireazioni di ossidazione dell'idrogeno all'anodo e di riduzione dell'ossigeno al catodo, necessitano, per avvenire, di essere opportunamente accelerate. A tal fine è necessario l'impiego di catalizzatori; normalmente utilizzati sono i catalizzatori a base di Platino che, però, risentono fortemente di agenti disattivanti quali il CO, ed impongono quindi l'uso di idrogeno estremamente puro, limitando fortemente la scelta dei combustibili. Va osservato come sia conveniente, per gli studi nel settore delle celle a combustibile, specializzare la ricerca rivolgendo l'attenzione ad un determinato tipo di cella a combustibile. In questo lavoro di tesi si è soffermata l'attenzione sulle celle a combustibile di tipo SOFC (*Solid Oxide Fuel Cells*), ovvero ad ossidi solidi. Questo particolare tipo di celle risulta essere particolarmente interessante sotto molti punti di vista: in particolare rendimenti molto elevati (circa il 70%) e alte potenze raggiungibili. Le condizioni di esercizio, tra cui la temperatura di funzionamento compresa tra gli 800 e i 1200°C, inoltre, permettono di sfruttare il compartimento anodico stesso per promuovere reazioni di *reforming*, e di poter, quindi, impiegare come combustibili anche idrocarburi complessi. Le alte temperature impiegate portano, però, a delle difficoltà nella scelta dei materiali da impiegare nella costruzione della cella che non devono, all'atto della messa in funzione, subire incrinature o rotture a causa del riscaldamento.

In questo lavoro verrà focalizzata l'attenzione su un composto di natura ossidica, valido candidato per applicazioni in ambito anodico in una SOFC. Verranno, infatti, valutate le proprietà catalitiche di un sistema nanodimensionale a base di ossidi appartenente alla famiglia delle perovskiti. Più in dettaglio verranno valutate le proprietà di un ossido misto di lantanio, rame e cobalto: $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ (LCC). Le perovskiti trovano applicazione in ambito catalitico in reazioni di ossidazione o di riduzione degli idrocarburi, come membrane

semipermeabili per la separazione dell'ossigeno da miscele di gas e potrebbero risultare anche utili nell'abbattimento di gas esausti come NO_x e CO. In realtà, l'impiego di perovskiti in campo anodico, in celle a combustibile, risulta tuttora molto ristretto al contrario di quanto avviene per il compartimento catodico ed elettrolitico della cella. L'idea di valutare l'utilizzo di una perovskite per tale applicazione deriva dal desiderio di costruire, infine, una cella SOFC interamente costituita da materiali con caratteristiche molto simili: ciò dovrebbe conferire un alto grado di omogeneità e, conseguentemente, una buona stabilità del sistema. In questo lavoro di tesi la scelta di LCC come composto di studio è legata a risultati ottenuti in precedenti studi già effettuati su tale composto⁽²⁾; si era potuto osservare, infatti, come un analogo composto, ottenuto tuttavia trattando a temperature inferiori, fosse infatti risultato sufficientemente funzionale. Va però considerato che nei citati casi era stata confermata la presenza di specie inquinanti (in particolare ossido di rame). S'è quindi reso necessario, innanzitutto, l'approfondimento del metodo di sintesi finalizzato all'ottenimento di un prodotto puro. A tal fine, in particolare, è stato studiato l'effetto della temperatura. Il campione ottenuto, caratterizzato mediante spettroscopia di fotoelettroni (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* o XPS) e Diffrazione a raggi X (*X-Ray Diffraction* o XRD), è stato poi indagato onde conoscerne la reattività nei riguardi dell'ossidazione del metanolo ed etanolo ed i risultati conseguiti sono stati confrontati con quelli emersi da paralleli studi condotti sull'ossido di rame. Gli studi di reattività sono stati realizzati con l'impiego della spettroscopia IR e della spettrometria QMS (*Quadrupolar Mass Spectrometry*). La scelta di metanolo ed etanolo, infine, è da porre in relazione con quanto detto a proposito di un possibile impiego di tali alcoli come combustibili in celle SOFCs.

Nei cinque capitoli che compongono questo elaborato verrà, innanzitutto (Capitolo 1), portata una discussione generale sulle celle a combustibile al fine di esplicitarne alcune caratteristiche, soffermandosi in maniera leggermente più approfondita sulle celle di tipo SOFC. Successivamente (Capitolo 2), verranno illustrate le principali proprietà dei materiali perovskitici e le motivazioni per le quali sono stati presi in considerazione per applicazioni nelle celle a combustibile SOFC.

Nel Capitolo 3 verranno trattate le tecniche analitiche che hanno trovato utilizzo durante l'internato di tesi; verranno brevemente esposte le caratteristiche di tali metodologie e il loro impiego specifico nel lavoro svolto.

Ancora, nel Capitolo 4, verranno esplicitate le metodologie di sintesi impiegate e discussi i risultati delle caratterizzazioni effettuate sui campioni.

Nel Capitolo 5 verranno, invece, approfonditamente discussi i risultati delle prove di attività eseguite e le caratterizzazioni di alcuni campioni esausti.

Capitolo 1

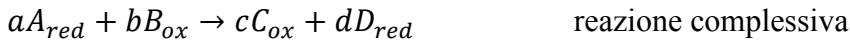
CELLE A COMBUSTIBILE

Le celle a combustibile⁽³⁾ (*Fuel Cells* - FC) sono sistemi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile (in genere idrogeno ma non solo) direttamente in energia elettrica, senza l'intervento intermedio di un ciclo termico, ottenendo pertanto rendimenti di conversione più elevati rispetto a quelli delle macchine termiche convenzionali.

La nascita delle celle a combustibile risale al 1839, anno in cui l'inglese William Grove riportò i risultati di un esperimento nel corso del quale era riuscito a generare energia elettrica in una cella contenente acido solforico, dove erano stati immersi due elettrodi, costituiti da sottili fogli di platino, sui quali arrivavano rispettivamente idrogeno ed ossigeno. Una cella a combustibile funziona in modo analogo ad una batteria, in quanto produce energia elettrica attraverso un processo elettrochimico; tuttavia, a differenza di quest'ultima, consuma sostanze provenienti dall'esterno ed è quindi in grado di funzionare senza interruzioni, finché al sistema vengono forniti combustibile (ad esempio idrogeno) e comburente (ossigeno o aria). La cella è composta da due elettrodi in materiale poroso, separati da un elettrolita. Gli elettrodi fungono da siti catalitici per le reazioni di cella che consumano fondamentalmente idrogeno ed ossigeno, con produzione di acqua e passaggio di corrente elettrica nel circuito esterno. L'elettrolita ha la funzione di condurre gli ioni prodotti da una reazione e consumati dall'altra, chiudendo il circuito elettrico all'interno della cella. La trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore, che è necessario estrarre per mantenere costante la temperatura di funzionamento della cella. Una rappresentazione schematica di una cella a combustibile è riportata in Figura 1.

E' possibile scrivere anche per una cella a combustibile, come per ogni sistema elettrolitico, le semireazioni di ossidazione (che avviene all'anodo), e di riduzione (al catodo) come segue:





dove a, b, c, d indicano i coefficienti stechiometrici, red e ox , rappresentano le forme ridotte e ossidate delle specie A, B, C, D .

Esistono diverse tecnologie di cella, con diverse caratteristiche e diverso grado di sviluppo. Normalmente le celle vengono classificate sulla base dell'elettrolita utilizzato (celle alcaline, ad elettrolita polimerico, ad acido fosforico, a carbonati fusi, ad ossidi solidi) o alla temperatura di funzionamento (celle a bassa e alta temperatura).

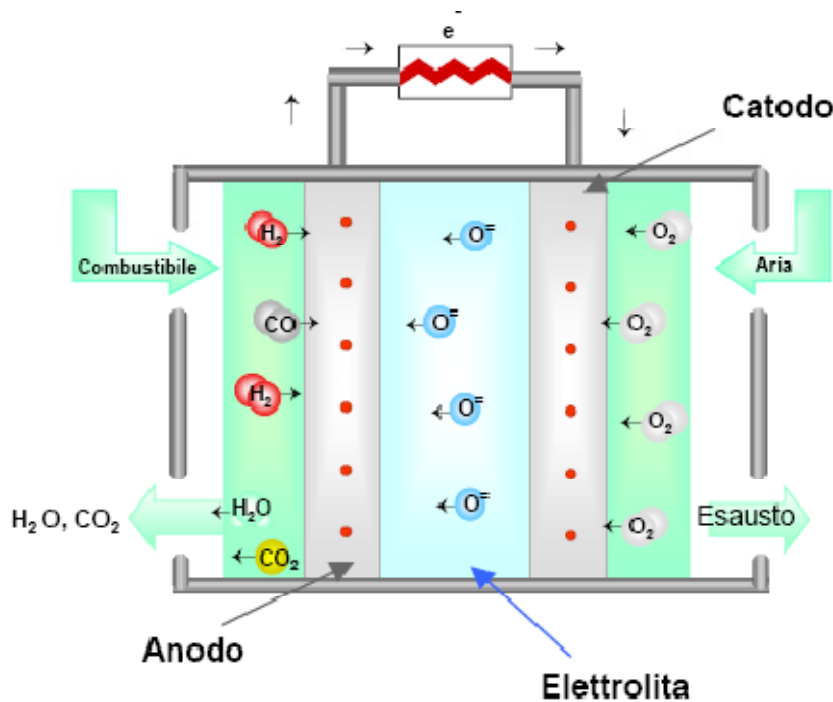


Figura 1: rappresentazione schematica di una cella a combustibile a ossido solido.

Pur diversificandosi sotto molti aspetti, i vari tipi di celle a combustibile sono accomunati dal comburente utilizzato: O₂. L'ossigeno viene normalmente fornito dall'aria e solo raramente viene impiegato gas puro. La reazione al catodo comporta la riduzione del comburente. Nel caso dell'ossigeno questa può avvenire in più modi, a seconda dell'ambiente di lavoro. Prendendo il caso delle celle di tipo SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) si ha riduzione dell'ossigeno con un meccanismo ancora non perfettamente chiarito, ma si ipotizza, comunque, che O₂ venga dapprima adsorbito sulla superficie del catalizzatore e quindi dissociato in 2O²⁻.

Qui in seguito verranno brevemente descritti i diversi tipi di cella a combustibile mentre si soffermerà maggiormente l'attenzione sulle celle a combustibile di tipo SOFC.

Principali tipi di celle

Celle alcaline

(AFC, *Alkaline Fuel Cell*), sono celle la cui storia inizia già nei primi anni del '900 e che hanno subito ulteriori sviluppi tecnologici intorno agli anni '50. Usano un elettrolita costituito da idrossido di potassio ed operano a temperature intorno a 120°C. Hanno raggiunto un buon grado di maturità tecnologica soprattutto per usi speciali (applicazioni militari e spaziali). Le loro caratteristiche però (richiedono gas di alimentazione estremamente puri) ne hanno limitato fortemente la diffusione, tanto che ad oggi non vi sono programmi di sviluppo in corso se non per applicazioni nel settore dei trasporti in quanto la bassa temperatura di funzionamento ne faciliterebbe notevolmente l'impiego in tale ambito.

Celle ad elettrolita polimerico

(PEFC, *Polymer Electrolyte Fuel Cell*), tali celle usano come elettrolita una membrana polimerica ad elevata conducibilità protonica e funzionano a temperature comprese tra 70 e 100°C; sono sviluppate soprattutto per la trazione e la generazione/cogenerazione di piccola dimensione (1-250 kW). Un punto su cui va però soffermata l'attenzione è dato dalla gestione dell'acqua all'interno della cella stessa. La membrana polimerica necessita, infatti, di costante idratazione in quanto una eccessiva secchezza porterebbe all'aumento della resistenza del mezzo mentre, per quanto concerne l'elettrodo, è da evitarsi una eccessiva idratazione per scongiurare la drastica diminuzione della velocità di reazione che diverrebbe funzione della capacità diffusiva dei gas in acqua.

Celle ad acido fosforico

(PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*), sono celle che operano a temperature prossime ai 200°C con un elettrolita costituito da una soluzione concentrata di acido fosforico in una matrice di carburo di silicio; rappresentano la tecnologia più matura per gli usi stazionari nonché, con tutta probabilità, il tipo di celle a combustibile maggiormente diffuse al mondo con commercializzazione già avviata per le applicazioni di cogenerazione nei settori residenziale e terziario (100-200 kW).

Celle a carbonati fusi

(MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*), anche lo sviluppo di questo tipo di celle ha avuto inizio, come per molte delle altre categorie, intorno alla metà del '900. Queste celle, che usano come elettrolita una soluzione di carbonati alcalini fusa alla temperatura di funzionamento della cella (650°C) e contenuta in una matrice ceramica porosa; sono promettenti soprattutto per la generazione di energia elettrica e la cogenerazione da qualche centinaio di kW ad alcune decine di MW. L'alta temperatura di esercizio permette inoltre lo svolgersi di reazioni di *reforming* portando alla possibilità di alimentare la cella con combustibili differenti da H₂.

Celle a metanolo diretto

(DMFC, *Direct Methanol Fuel Cell*), che operano a temperature tra 70 e 120°C e come le PEFC utilizzano come elettrolita una membrana polimerica. Sono ancora nello stadio di ricerca di laboratorio.

Celle ad ossidi solidi

(SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*), sono celle che funzionano a temperatura elevata con elettrolita costituito da materiale ceramico. Di queste celle verrà discusso in maniera più approfondita nel paragrafo successivo.

Celle ad ossidi solidi

Le celle ad ossidi solidi⁽³⁾ (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*) operano a temperatura elevata (circa 800-1200°C), per assicurare una sufficiente conducibilità all'elettrolita ceramico. Per le SOFC sono state proposte diverse configurazioni, che si differenziano per forma della cella, dimensioni e spessore dei componenti e geometria dei canali di flusso per i gas reagenti. Accanto alla cella classica a configurazione tubolare, abbiamo celle di tipo planare e monolitiche (che verranno descritte brevemente in seguito). I materiali costituenti i componenti di cella, così come i requisiti richiesti a questi ultimi, sono per lo più indipendenti dalla configurazione adottata: l'elettrolita è un materiale ceramico (normalmente ossido di

zirconio stabilizzato con ossido di ittrio), l'anodo è un *cermet* di nichel e ossido di zirconio ed il catodo un manganito di lantanio drogato con stronzio. Essendo tutti i componenti allo stato solido, vengono eliminati i problemi di resistenza alla corrosione e di evaporazione tipici delle celle con elettrolita liquido. Grazie all'elevata temperatura, non sono richiesti requisiti particolari per il combustibile, non è necessario un sistema di conversione del combustibile prima di alimentare la cella, avvenendo tale fenomeno all'interno dello *stack* stesso. Si possono così realizzare sistemi in cui, come nel caso delle celle a carbonati, il combustibile, che può essere gas naturale, ma anche biogas, o gas da carbone, è direttamente inviato in cella, giungendo così a notevoli semplificazioni impiantistiche. Con una temperatura di funzionamento dell'ordine dei 1000°C il calore di scarto che le celle ad ossidi solidi mettono a disposizione può essere utilizzato nell'ambito di cicli in combinazione con turbine a gas nella configurazione denominata «ciclo combinato avanzato», per i quali l'efficienza elettrica attesa è superiore al 60%, potendo raggiungere, così come indicato dal maggior produttore di celle ad ossidi solidi, la *Siemens Westinghouse*, addirittura il 70%. Sistemi ad alta efficienza, che combinano l'uso di SOFC e turbine a gas, possono essere realizzati nell'intervallo di potenza da 250 kW ad oltre 25 MW, e rappresentano la soluzione a più alta efficienza per la generazione distribuita di energia elettrica per i prossimi anni. Tra le varie tecnologie di cella, è l'unica che, in virtù sia della temperatura di funzionamento, che dei materiali utilizzati, possiede il potenziale per poter essere competitiva sul mercato nel campo delle applicazioni che vanno da piccole unità per uso residenziale della potenza di 2-3 kW, fino agli impianti da 15-20 MW ed oltre per la produzione distribuita di energia elettrica. Celle di questo tipo vengono indicate come adatte anche per applicazioni nel settore della trazione. I problemi che restano ancora da risolvere per questa tecnologia sono essenzialmente legati al degrado dei materiali ed al loro assemblaggio; questi problemi hanno finora impedito, tranne che per il già citato caso *Siemens Westinghouse*, la realizzazione di sistemi di potenza superiore a qualche kW. Un grosso sforzo, per diminuire le sollecitazioni ai materiali si sta inoltre compiendo, cercando di abbassare la temperatura di funzionamento di queste celle dagli attuali 1000°C a circa 700-800°C, senza con questo provocare sensibili degradi di prestazioni, ma sino ad oggi non sembrano essere stati raggiunti risultati soddisfacenti. In seguito verranno descritti i principali criteri di costruzione utilizzati per le celle a ossidi solidi.

- **Celle Tubolari:** I componenti di cella (catodo, interconnessione, elettrolita ed anodo) sono in forma di film sottili (50-100 μm) depositati uno sull'altro e sinterizzati a formare la struttura tubolare, come mostrato in Figura 2. Nelle celle di prima

generazione i vari componenti erano depositati sequenzialmente su un supporto tubolare poroso chiuso ad un'estremità, mentre attualmente è il catodo a fungere da supporto. Nello *stack*, le celle sono disposte in serie o in parallelo ed il contatto elettrico tra le stesse è realizzato mediante conduttori metallici (feltri di nichel). I limiti della tecnologia sono connessi ai costi di produzione ancora elevati e difficilmente riducibili con gli attuali complessi processi di fabbricazione (come la deposizione elettrochimica in fase vapore, oggi utilizzata solo per la deposizione dell'elettrolita).

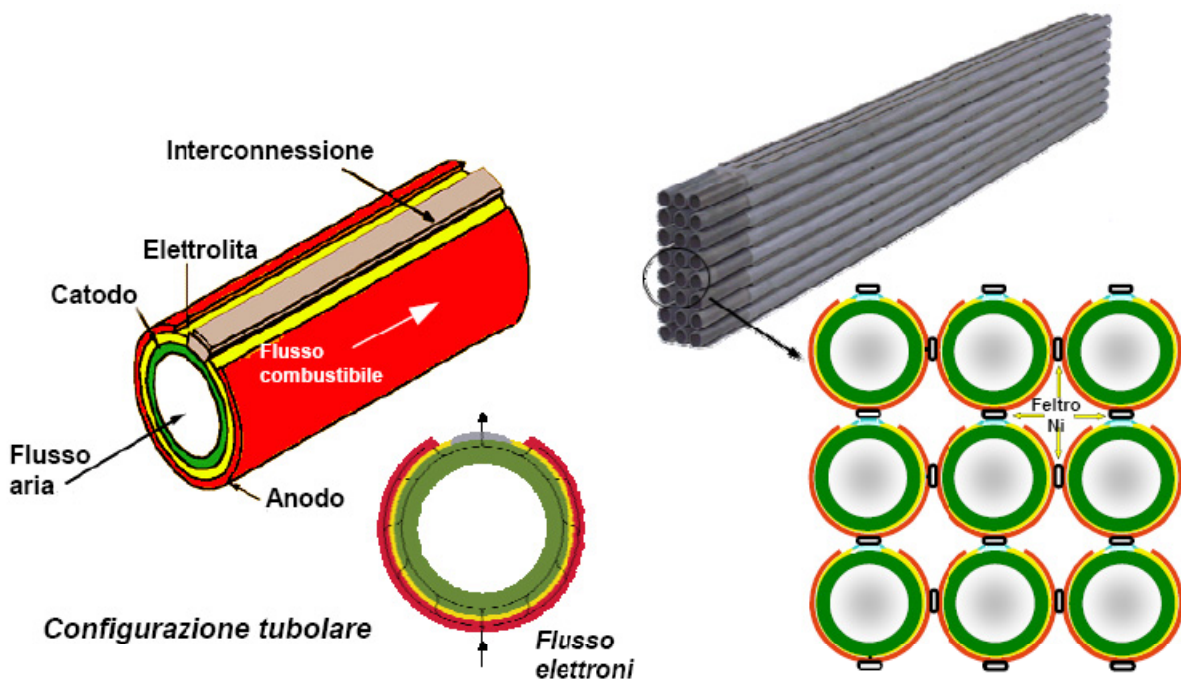


Figura 2: rappresentazione di SOFC a *design* tubolare.

- **Celle Planari:** La geometria è quella tipica degli *stack* di celle a combustibile di altra tecnologia, anche se presenta delle varianti connesse essenzialmente al materiale (ceramico o metallico) e alla configurazione in cui vengono realizzati i piatti bipolari. Le celle con configurazione planare sono potenzialmente molto promettenti, sia perché consentono di ottenere densità di potenza elevate (la trasmissione della corrente è più razionale che nelle altre configurazioni), sia perché sono ottenibili utilizzando diverse tecnologie di fabbricazioni. Un esempio di cella planare è riportato in Figura 3.

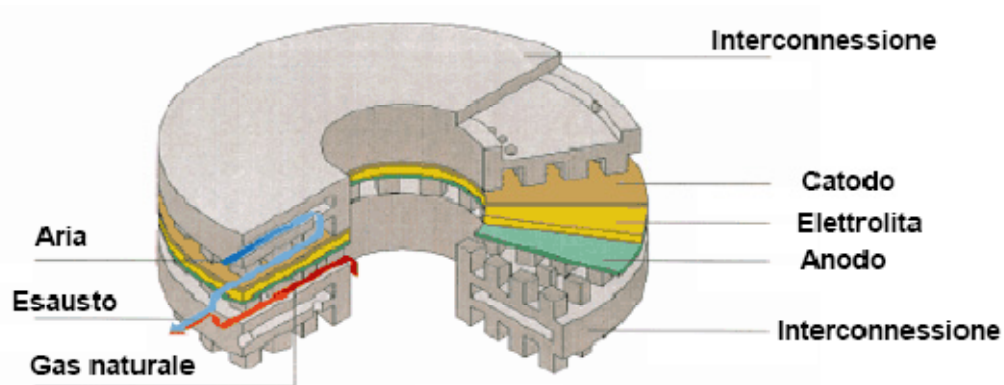


Figura 3: rappresentazione di SOFC a *design planare*.

- Celle monolitiche:** Questa configurazione, che è stata proposta da *Argonne National Laboratory* nel 1983, consiste di strati (25-100 μm) composti corrugati catodo/elettrolita/anodo alternati a strati piani anodo/interconnessione/catodo disposti come mostrato in Figura 4. Il combustibile e l'ossidante sono alimentati alternativamente nei canali che si vengono a creare. Le celle monolitiche presentano problemi legati essenzialmente alla tecnologia di fabbricazione ed all'ingegneria dello *stack*.

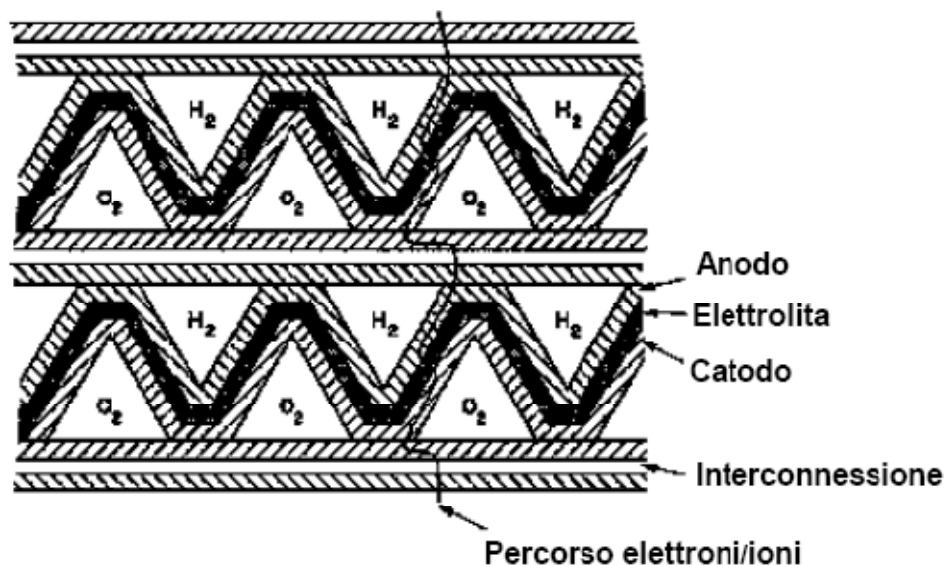


Figura 4: rappresentazione di SOFC a *design monolitico*.

Applicazioni e prospettive

Sono tuttora in corso in tutto il mondo estesi studi sulla tecnologia delle celle a combustibile che coinvolgono campi di ricerca sempre più vasti. Va osservato che al momento le FC

rappresentano ancora un affare poco vantaggioso dal punto di vista economico, specie se paragonato all'ormai consolidata struttura basata sui combustibili fossili. Sembra comunque prendere sempre più piede la consapevolezza che il ricorso alle celle a combustibile sia una valida soluzione al problema energetico che affligge il pianeta; molti Governi, e la stessa Unione Europea, stanno prendendo in considerazione l'ipotesi di stanziare finanziamenti pubblici al fine di coprire il divario di costi e favorire la diffusione delle FC, convinti che un tale investimento possa essere molto redditizio su tempi medio - lunghi.

Nel caso degli impianti energetici, le celle a combustibile garantiscono eccellenti prestazioni per sistemi di piccole dimensioni. Considerate le caratteristiche per le diverse categorie di FC si può intuire come queste siano in grado di soddisfare richieste applicative di diversa tipologia, a partire dai piccoli usi domestici per terminare con grandi applicazioni industriali. Le celle a combustibile a bassa temperatura, grazie ad una relativa rapidità di messa in opera (cioè ad un rapido *start-up*), sono adatte a piccole e medie applicazioni mentre per i grandi impianti stazionari centralizzati sono impiegabili le SOFC o le MCFC che invece garantiscono alti rendimenti, potendo quindi soddisfare le esigenze termiche (riscaldamento, acqua calda, ecc.) di grandi edifici come ospedali, aeroporti, centri commerciali. Con le dovute proporzioni, tali sistemi sono adattabili anche ad alcune categorie di trasporti quali, ad esempio, quelli su rotaia o via mare. Ben diverse risultano, invece, le pretese per il settore automobilistico. In tal caso è infatti necessario tenere conto dei ridotti spazi a disposizione e della necessità di un rapido avvio. Sembrerebbe, per tale ragione, preclusa la possibilità di utilizzo dei sistemi ad alta temperatura a favore, invece, delle celle *low temperature*. Infine nel campo dei dispositivi portatili, le FC incontrano ancora grandi difficoltà derivanti dagli spazi a disposizione, ancora più limitati che per il settore dei trasporti, della temperatura di esercizio e, non ultimo, della necessità di contenere anche il peso dell'unità. Per tali applicazioni, le celle a combustibile dovranno quindi superare i pregi offerti dalle batterie attualmente prodotte e capaci di garantire buone prestazioni a costi non eccessivi.

Capitolo 2

SISTEMI PEROVSKITICI, METANOLO ED ETANOLO

In questo lavoro di tesi si intende realizzare un sistema nano strutturato che possa essere utilizzato in maniera efficace come anodo in una cella di tipo SOFC. Lo scopo è di definire le capacità catalitiche di un composto ossidico a struttura perovskitica, modificato con droganti, e di confrontarne l'attività con quella di analoghi sistemi perovskitici ottenuti con trattamenti termici a temperature minori ed impuri, da un punto di vista strutturale, per la presenza di altre fasi come CuO.

In questo studio saranno presi in considerazione composti a struttura perovskitica. Questa categoria di sostanze presenta molte interessanti proprietà derivanti, nella maggioranza dei casi, dalla loro particolare struttura cristallografica; si osserva, inoltre, che molte grandezze caratteristiche possono essere modulate agendo sulla stechiometria dei composti e sulla natura dei droganti. Questo permette di modificare, anche profondamente, proprietà come la conducibilità elettrica o il coefficiente di espansione termica, grandezze fondamentali nell'ottica delle applicazioni nel settore delle celle a combustibile.

E' possibile in questo modo progettare e realizzare materiali dotati di specifiche proprietà, che possono essere proficuamente sfruttati per la costruzione di celle a combustibile.

In questo elaborato verrà focalizzata l'attenzione sulle capacità catalitiche di un particolare composto a base di cuprato⁽⁴⁻⁶⁾ di lantanio drogato con cationi di cobalto: $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ (LCC), dove con δ viene evidenziata la non stechiometria del composto.

La ricerca bibliografica ha evidenziato numerose applicazioni di sistemi a struttura perovskitica in ambito catodico, o in veste di elettrolita, ma pochi sono i riscontri di impiego come catalizzatori anodici⁽⁷⁾.

Come già affermato precedentemente, una delle complicazioni maggiori che riguardano l'impiego delle celle a combustibile di tipo SOFC è dovuta alle alte temperature di esercizio

(800÷1200°C), che porta spesso a forti dilatazioni termiche causa di rotture meccaniche o, dal punto di vista chimico, facilita reazioni tra i componenti del sistema con conseguente modificazione delle proprietà originarie.

Basandosi su queste considerazioni si è, quindi, pensato di studiare l'applicabilità di un materiale perovskitico anche nel compartimento anodico, al fine di creare i presupposti per una cella costruita interamente con composti aventi caratteristiche simili. Ciò garantirebbe un elevato grado di omogeneità e conseguentemente una maggior compatibilità tra le componenti. Un ulteriore aspetto positivo legato all'uso di tali materiali è relativo alla temperatura di esercizio. Si può osservare, infatti, come gli ossidi perovskitici mostrino una conducibilità ionica di gran lunga superiore a quella dei classici elettroliti solidi, come ad esempio ZrO_2/Y_2O_3 , il che permetterebbe, in linea teorica, di ottenere eguale prestazione ad una temperatura di esercizio inferiore di 250-300°C rispetto a quelle attuali.

Un parametro importante per l'utilizzo di una FC è dato dalla scelta del combustibile impiegato; ad oggi sono state evidenziate principalmente le caratteristiche positive offerte dall'uso di H_2 , va però considerato che tale combustibile ha altresì delle difficoltà di utilizzo ancora irrisolte che riguardano, ad esempio, il metodo di trasporto e conservazione. Il metanolo e l'etanolo, al contrario, non garantiscono le stesse prestazioni in termini di emissioni di scarico ma hanno a loro favore una buona facilità di reperimento, anche da fonti rinnovabili, unita alla possibilità di sfruttare le attuali strutture di trasporto e distribuzione disponibili.

Perovskiti⁽⁷⁾

Attualmente i catalizzatori maggiormente impiegati nella moderna industria chimica sono a base di metalli nobili quali Rh, Ru, Pt, Pd, ecc. Tuttavia, è di forte stimolo, per lo sviluppo della catalisi eterogenea, lo studio di nuovi materiali catalitici basati su ossidi. E' da circa metà degli anni '70, cioè da quando si è prospettato un loro impiego come catalizzatori nel trattamento di gas esausti, che i composti perovskitici sono divenuti oggetto di studio.

Attualmente l'uso delle perovskiti si sta diffondendo in vari e molteplici settori che vanno dalla catalisi (reazioni di ossidazione di monossido di carbonio o di idrocarburi, reazioni di riduzione,...) alla sensoristica, per non parlare del loro impiego come membrane selettive.

Altra importante considerazione è che le proprietà riscontrate in una perovskite sono funzione della composizione e che circa il 90% degli elementi metallici risulta stabile in tale struttura. Ancora, un ulteriore aspetto rilevante legato all'attività catalitica delle perovskiti è dato dalla capacità che queste hanno di stabilizzare gli stati di ossidazione degli elementi costituenti consentendo, al limite, valenze non comuni come, ad esempio, Cu(III) o Co (IV).

Un composto perovskitico viene normalmente indicato con la formula generale del tipo ABO_3 nella quale A e B rappresentano cationi metallici con A generalmente di dimensioni maggiori di B. In Figura 5 è riportata la cella elementare di una struttura perovskitica ABO_3 , nel reticolo cristallino B risulta essere esacoordinato, ed identifica una struttura ottaedrica, mentre A è circondato da dodici anioni ossido. Va però ricordato che anche altre classi di sostanze quali carburi, nitrucci e fluoruri (ad esempio $NaFeF_3$) possono cristallizzare nella stessa struttura

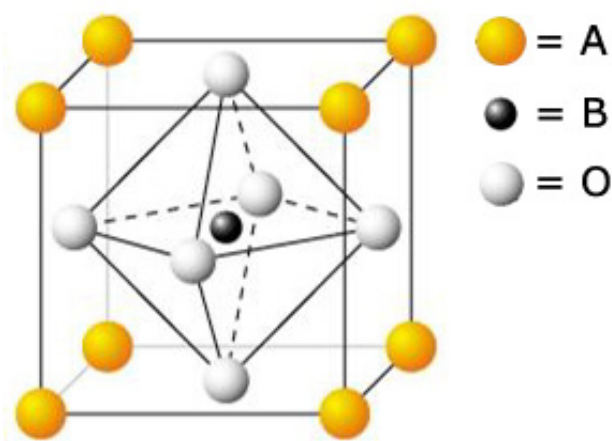


Figura 5: cella elementare di una perovskite di tipo ABO_3 .

Nella realtà, tale organizzazione è verificata solo in alcuni casi e in particolari condizioni di temperatura, mentre normalmente si hanno distorsioni più o meno marcate (ad esempio ortorombiche o romboedriche). Va inoltre specificato come la struttura perovskitica di tipo ABO_3 appartenga ad una più ampia categoria di composti⁽⁸⁾, le strutture di tipo Ruddelsden-Popper: $(AO)_m[ABO_3]_n$. Il composto trattato in questo studio, LCC, appartiene a questa categoria caratterizzata da una regolare periodicità tra piani perovskitici, n , e piani AO a struttura tipo NaCl, m . Nel caso specifico $n = m = 1$ e ciò comporta una struttura perovskitica finale di tipo A_2BO_4 .⁽⁹⁾

Tra le numerose proprietà che definiscono un sistema perovskitico vale la pena di menzionare quelle elettriche. Come per molte altre caratteristiche, anche la conducibilità elettrica mostra

notevoli variazioni. Alcuni composti sono sfruttati per le loro proprietà dielettriche, altri evidenziano conducibilità tipiche dei metalli ma la maggior parte delle perovskiti si comporta da semiconduttore. Grazie alla loro elevata conducibilità elettrica e ionica, alcune perovskiti, possono essere usate come membrane semipermeabili per O_2 senza ausilio di elettrodi o circuiti esterni; si è dimostrato che, inoltre, a parità di condizioni sperimentali, il flusso di ossigeno attraverso membrane perovskitiche è da due a quattro ordini di grandezza superiore rispetto a quanto riscontrato per ZrO_2/Y_2O_3 ^(7, 10, 11).

Se andiamo ad esaminare le applicazioni perovskitiche in una cella a combustibile di tipo SOFC tali caratteristiche acquistano ulteriore importanza, va infatti considerato come gli elettrodi di tipo classico siano normalmente dei buoni conduttori elettrici puri mentre sono, al contrario, dei buoni conduttori ionici i materiali elettrolitici. In queste condizioni la reazione di ossidazione avviene esclusivamente nel punto di contatto tra gas reagente, conduttore ionico ed elettronico, cioè in una zona trifasica di ridotte dimensioni, come mostrato in Figura 6.

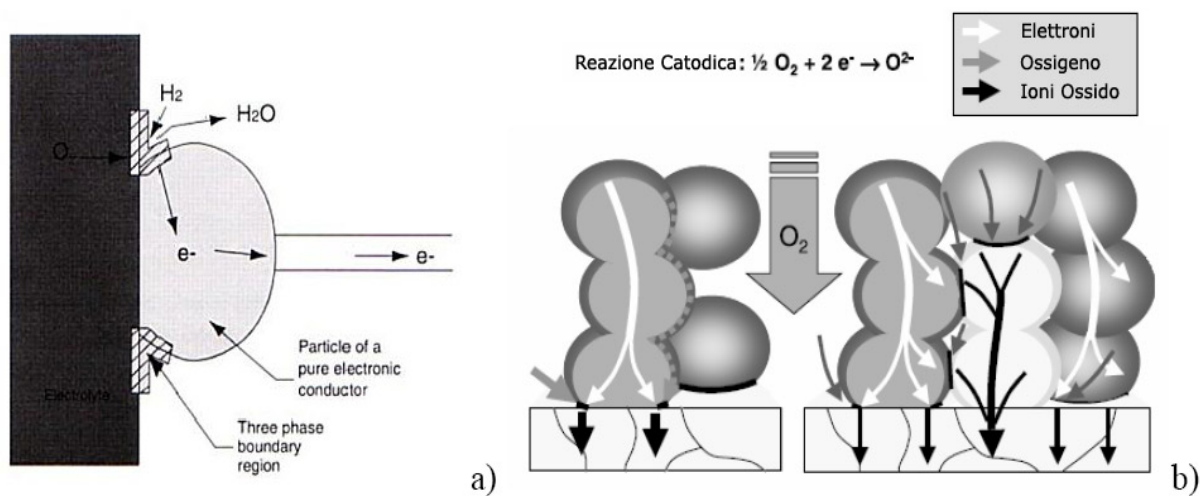


Figura 6: rappresentazione schematica della zona trifasica nell'anodo (a) e nel catodo (b) con conduttori elettrici puri (elettrodi) e conduttori ionici puri (elettrolita). Gli elettrodi sono rappresentati dalle sfere grigie, gli elettroliti sono invece rappresentati come rettangolo nero (a) o rettangolo e sfere bianche (b).

Un composto perovskitico invece può essere un buon conduttore sia elettrico che ionico portando così la reazione ad avvenire su tutta la superficie attiva, come riportato in Figura 7.

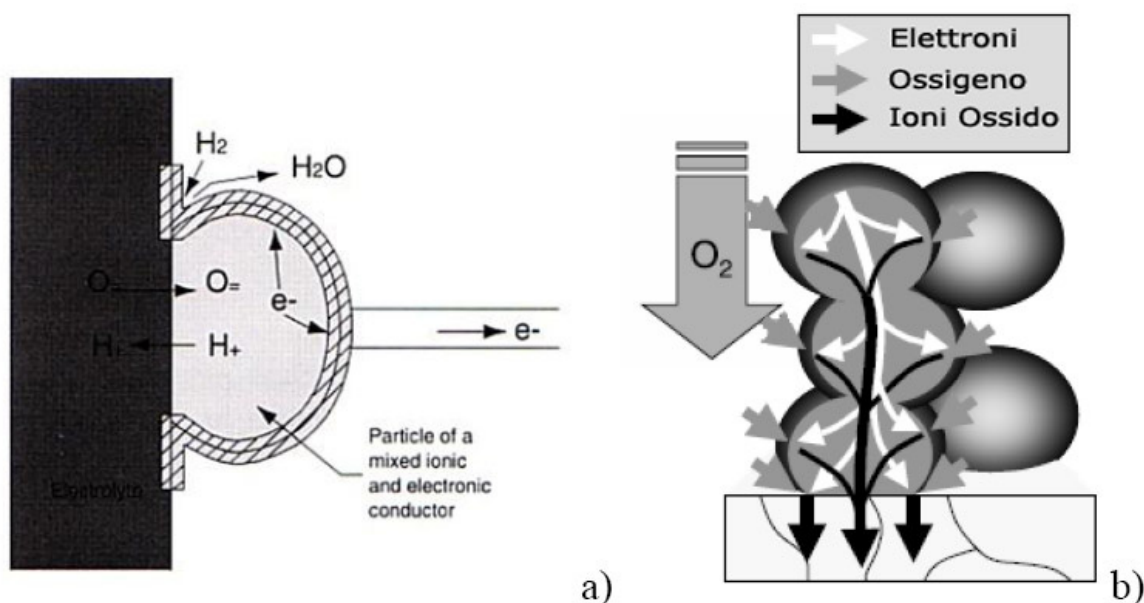


Figura 7: rappresentazione schematica della zona di contatto nell'anodo (a) e nel catodo (b) per conduttori misti elettrici e ionici. Gli elettrodi sono rappresentati dalle sfere grigie, gli elettroliti sono invece rappresentati come rettangolo nero (a) o rettangolo bianco (b).

Facendo una comparazione, anche solo qualitativa, tra le due immagini è possibile intuire quanto sia notevole il vantaggio offerto dall'uso di conduttori misti elettronici/ionici anche solo in termini di area superficiale attiva.

Alcoli

In questo studio sono stati utilizzati due alcoli, metanolo ed etanolo, come reagenti di riferimento per testare l'attività dei sistemi esaminati nei confronti dell'ossidazione. Tale lavoro risulta quindi utile alla luce di un eventuale impiego di tali alcoli come fonte energetica. In linea generale, l'interazione di CH_3OH e CH_3CH_2OH con un ossido, può essere di vario tipo e si possono identificare diversi meccanismi, riportati in Figura 8. Un meccanismo molecolare in cui l'alcool si adsorbe come molecola indissociata interagendo con siti acidi e basici di Lewis (modi 2 e 3 rispettivamente) o sostituendo un composto precedentemente coordinato (modo 4). Altra via che porta all'adsorbimento dell'alcool molecolare consiste nella formazione di legami ad idrogeno con gruppi ossidrilici superficiali (modi 5 e 6). L'alcool può altresì essere adsorbito in modo dissociativo, attraverso

l'interazione con siti acidi e basici di Lewis, per dare gruppi alcossido e ossidrili (modo 1). Sempre per via dissociativa, in seguito all'interazione con un gruppo ossidrile, può avvenire una condensazione superficiale, con conseguente liberazione di una molecola d'acqua e formazione di un gruppo alcossido (modo 7).

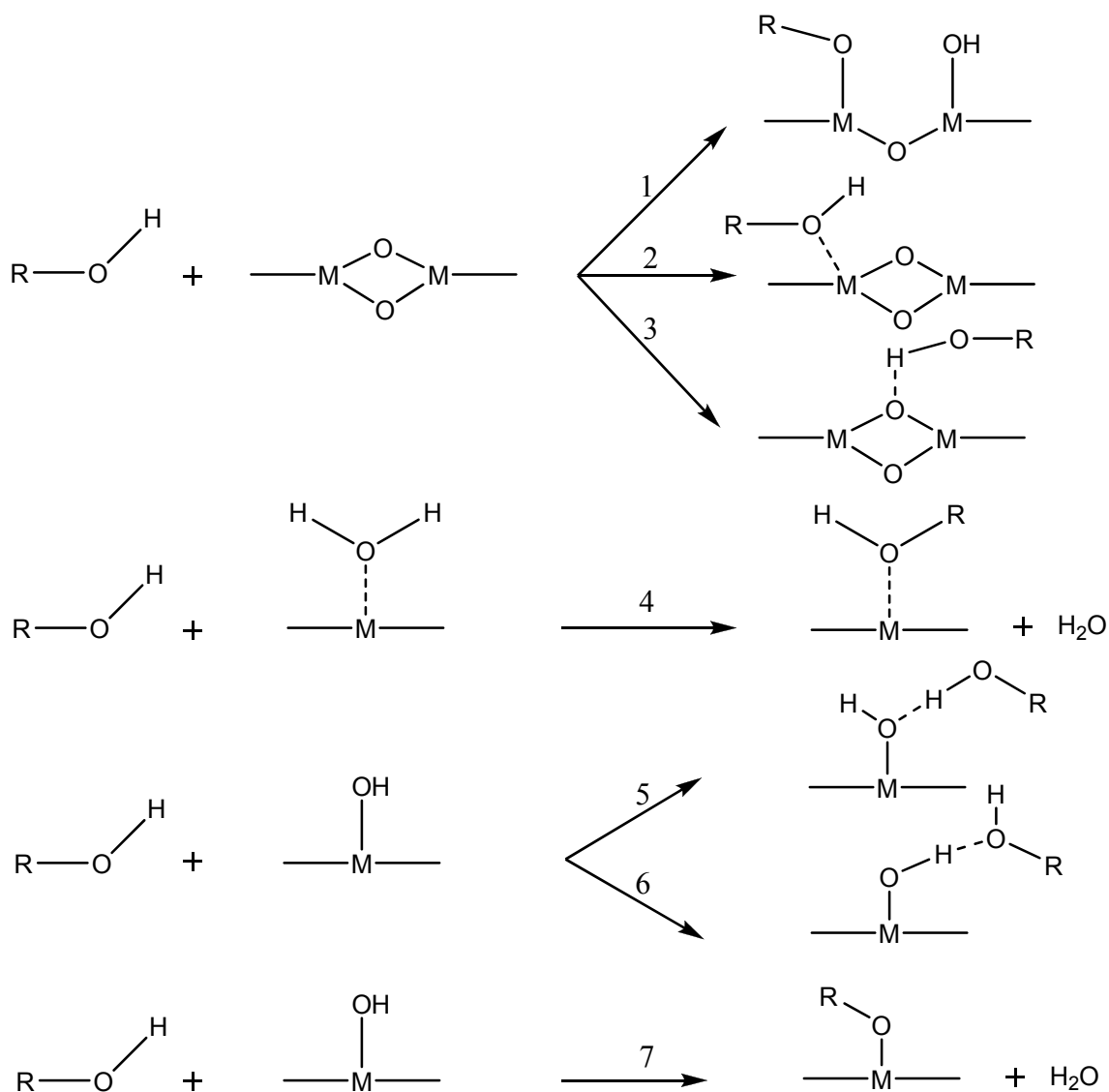


Figura 8: meccanismi di interazione tra gli alcoli e la superficie di un generico ossido.

Successivamente all'adsorbimento sono possibili, sia nel caso del metanolo sia dell'etanolo, diversi meccanismi di reazione. Per il metanolo, ad esempio, possono avvenire la reazione di deidrogenazione dell'alcool a metilformiato o formaldeide, in presenza di ossigeno le ossidazioni parziali o totali ed in presenza di acqua può avvenire invece la reazione di *steam-reforming*. Per l'etanolo la situazione risulta più complicata, sono infatti possibili un maggior numero di meccanismi, tra cui ad esempio la reazione di disidratazione che porta alla formazione di etilene.

Capitolo 3

TECNICHE ANALITICHE

Introduzione

Nel corso dell'internato di tesi è stato fatto uso di diverse tecniche sperimentali al fine di raccogliere i dati necessari che, adeguatamente elaborati, permettessero di giungere ad una adeguata conoscenza del campione sintetizzato. A tal scopo sono state effettuate prove di Spettroscopia Elettronica a raggi X e di Diffrazione a raggi X. Sono poi state effettuate prove con spettrometro di massa a quadrupolo (*Quadrupolar Mass Spectrometer* o QMS) e IR in fase gas per ottenere informazioni qualitative e quantitative relativamente alle prove di attività. Qui in seguito nel capitolo verranno descritte brevemente, al fine di permetterne la comprensione, le tecniche sperimentali utilizzate.

Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)^(12, 13)

Se un sistema viene colpito con un flusso di fotoni aventi sufficiente energia ($h\nu$) è possibile osservare un'emissione indotta di elettroni. Tale fenomeno è chiamato fotoemissione e gli elettroni prendono il nome di fotoelettroni. In tale processo fisico un fotone viene assorbito da un elettrone del sistema in esame e, se il fotone possiede energia superiore ad un dato valore, l'elettrone eccitato si troverà in uno stato non legato, fuoriuscendo dal sistema con una certa energia cinetica. Il bilancio energetico può venir scritto come

$$h\nu = E_l + E_k$$

dove $h\nu$ rappresenta l'energia del fotone, E_l è l'energia di legame dell'elettrone ed E_k è l'energia cinetica che avrà l'elettrone estratto. Per le analisi su fase solida, come il caso trattato in questo elaborato, è conveniente però correggere la formulazione precedente nella

maniera seguente $h\nu = BE + E_k + \phi_s$ dove l'acronimo BE indica l'energia di legame (*Binding Energy*) e ϕ_s la funzione lavoro del solido.

In generale un flusso di fotoni aventi energia sufficiente può estrarre elettroni da gusci atomici diversi e da atomi di diverse specie, ognuna delle quali avrà BE diverse, ciò implica che anche utilizzando una radiazione incidente monocromatica si avrà una fotoemissione a diverse energie. Poiché i livelli energetici occupati dagli elettroni sono quantizzati ciò si traduce in una distribuzione di energie consistenti in una serie di picchi.

La tecnica XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) utilizza una radiazione incidente avente energia dell'ordine dei KeV che permette quindi lo studio degli elettroni appartenenti ai gusci più interni degli elementi costituenti il campione. Questi elettroni avranno energie di legame caratteristiche per ogni elemento a cui appartengono e ne permettono quindi il riconoscimento, inoltre tutte le energie di legame sono influenzate da svariati fattori tra i quali riscontra notevole importanza lo stato chimico dell'elemento da cui il fotoelettrone viene emesso. La tecnica in esame permette quindi, oltre all'individuazione qualitativa delle specie appartenenti al campione e come vedremo poi, la loro valutazione in termini quantitativi, di ottenere informazioni sullo stato di ossidazione e su eventuali interazioni chimiche con l'intorno.

Come indicato precedentemente il processo di fotoemissione comporta la formazione di una lacuna elettronica nel livello da cui viene emesso il fotoelettrone. Si può parlare di decadimento di una lacuna quando questa viene riempita da parte di un elettrone, in stato legato, proveniente da livelli energetici superiori. Successivamente il processo può continuare con l'emissione di un altro elettrone se l'energia liberata dalla transizione di decadimento viene ceduta a quest'ultimo, tale fenomeno è denominato emissione *Auger*. Nel caso in cui, invece, l'energia liberata dalla transizione non venga ceduta ad un altro elettrone questa verrà liberata sotto forma di un fotone avente determinata energia (fluorescenza di raggi X). I due processi di decadimento della lacuna sono tra loro competitivi, in quanto entrambi avvengono a carico della stessa lacuna elettronica; è stato però osservato che l'emissione di fotoelettroni Auger è prevalente nel caso di atomi leggeri ($Z \leq 35$) mentre la fluorescenza è prevalente per gli atomi pesanti. Va notato che nel caso di emissione Auger i corrispondenti elettroni genereranno un segnale sullo spettro XPS. La presenza di picchi Auger, anch'essi caratteristici di un dato elemento e, usualmente, di un certo stato chimico, facilita l'interpretazione degli spettri XPS ed il riconoscimento delle specie presenti. Una schematizzazione dei processi XPS, Auger e di Fluorescenza è riportata in Figura 9.

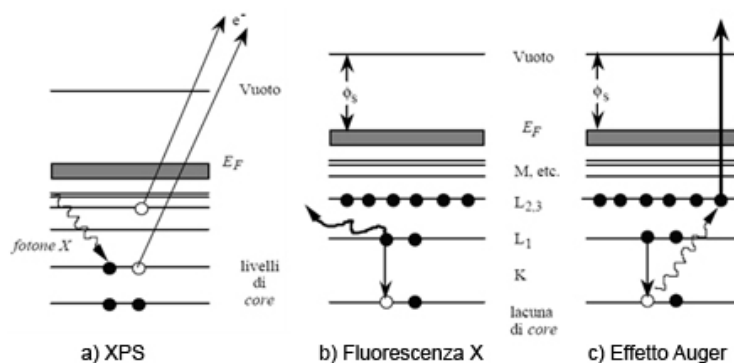


Figura 9: rappresentazioni dei fenomeni XPS (a), Fluorescenza X (b) e Auger (c).

Un fattore importante per la tecnica XPS riguarda la sua caratteristica di essere una tecnica così detta di “superficie”. Va infatti considerato che la profondità di assorbimento dei fotoni X è generalmente nell’ordine dei μm ; nel cammino di uscita dal campione, però, i fotoelettroni possono subire, oltre a degli urti elastici, anche delle interazioni di tipo anelastico che ne diminuiscono l’energia e attenuano il flusso in uscita. Tali processi sono particolarmente importanti in quanto limitano la profondità dalla quale i fotoelettroni possono giungere in superficie senza subire *scattering* garantendo alla tecnica XPS la sola risposta di superficie (da profondità non superiori a qualche nm). In ogni caso, in uno spettro XPS, tutti gli elettroni subiscono una certa diffusione dovuta ai fenomeni anelastici e danno origine, perdendo una parte della loro energia cinetica, ad un visibile segnale di fondo.

Analisi Qualitativa

In uno spettro XPS viene normalmente riportata una distribuzione di fotoelettroni in funzione del valore di BE (o più raramente di energia cinetica) e per un’analisi accurata vengono raccolti due tipi di spettri su cui procedere con l’indagine. In primo luogo si raccoglie quello che viene definito spettro di *Survey*, registrato a bassa risoluzione ma in tutto il campo di energie disponibili. Questo spettro risulta adatto ad una prima indagine di tipo qualitativo, rende possibile infatti un rapido riconoscimento delle specie presenti nel campione, tramite confronto delle BE dei picchi con spettri presenti in letteratura, e l’eventuale individuazione di specie contaminanti indesiderate. Successivamente vengono raccolti gli spettri di tipo *Multiplex* dei picchi giudicati più importanti che, raccolti ad alta risoluzione, permettono una più accurata analisi qualitativa e quantitativa. In Figura 10 viene riportato un esempio di uno spettro *survey* e di uno spettro di tipo *multiplex*.

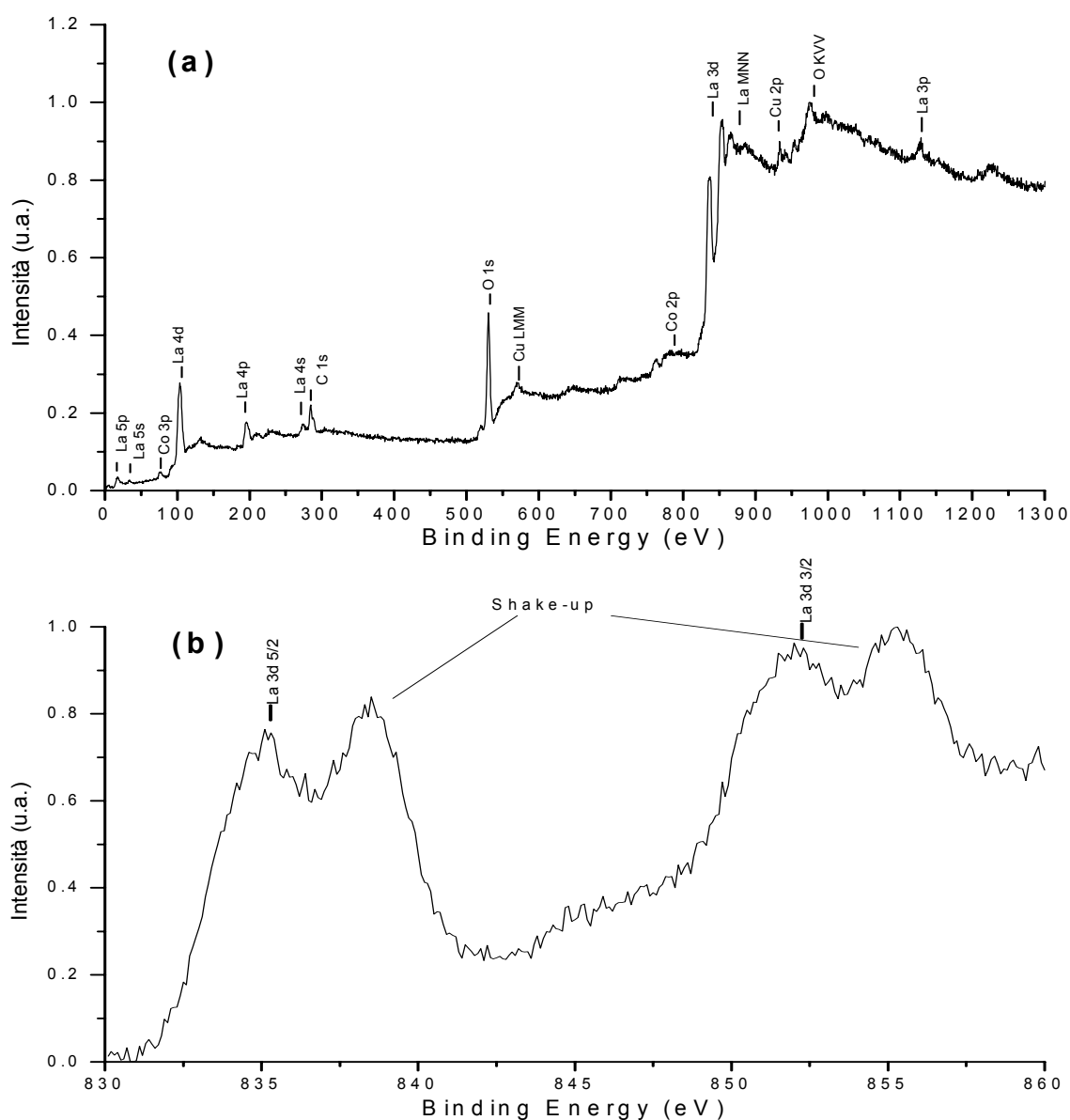


Figura 10: esempi di spettro *survey* (a) e *multiplex* (b) relativo all'elemento lantanio del campione oggetto di studio.

Nello spettro va innanzitutto riconosciuta la struttura “primaria”, composta dai picchi di origine fotoelettronica diretta e dei picchi dovuti al fenomeno Auger. Nel primo caso i picchi vengono indicati utilizzando una nomenclatura spettroscopica, che prevede inizialmente di riportare l'elemento a cui appartengono, seguito dalle indicazioni per risalire all'orbitale da cui l'elettrone viene espulso, cioè dal numero quantico principale e dalla lettera indicante il numero quantico secondario l (s,p,d,f... per $l=0,1,2,3...$) ed infine, al pedice, viene riportato il valore di j cioè il momento angolare totale. Nel caso invece di picchi Auger questi vengono indicati con la notazione classica dei raggi X secondo la quale il numero quantico principale va sostituito con le lettere K, L, M... maiuscole per $n=0, 1, 2...$ mentre le varie combinazioni possibili per l e j (numero quantico secondario e momento angolare totale) sono indicate con

1,2,3..., si arriva così ad avere una notazione costituita, oltre che dall'elemento che da origine al picco, da tre lettere che indicano rispettivamente il sottoguscio della lacuna iniziale, quello da cui deriva l'elettrone che va a colmare il vuoto e infine il livello di espulsione del secondo elettrone. Oltre ad una struttura primaria nello spettro XPS vi è anche una struttura detta "secondaria" composta da: picchi dovuti alla sorgente che vengono definiti *satellite* e picchi *fantasma*; picchi formati da processi multielettronici che danno origine a picchi di *shake-up* o *shake-off*; picchi relativi al fenomeno di *multiplet splitting*. In Tabella 1 è riportata una breve descrizione dei fenomeni che portano alla struttura secondaria in uno spettro XPS.

Tabella 1: fenomeni che portano alla formazione di una struttura secondaria nello spettro XPS e loro descrizione.

Fenomeno	Causa	Effetto
Picchi satellite	imputabili alla non monocromaticità della sorgente X	elettrone che da uno stesso livello energetico viene emesso con diverse energie cinetiche
Picchi fantasma	imputabili alla presenza di impurezze sulla sorgente	emissioni dalla sorgente anche alle frequenze degli inquinanti
Shake-up	il fotoelettrone trasferisce energia ad un elettrone di valenza provocandone l'eccitazione	darà origine a picchi con valore di BE più alta
Shake-off	il fotoelettrone trasferisce energia ad un elettrone di valenza provocandone la ionizzazione	darà origine a picchi con valore di BE più alta
Multiplet splitting	elettroni spaiati nei livelli di valenza interagiscono con elettroni di <i>core</i>	allargamento e deformazione asimmetrica dei picchi

La posizione del picco nella tecnica XPS, come già detto, non risulta di grande importanza solo in quanto caratteristica di un determinato elemento, ma anche perché è in grado di indicare la presenza di eventuali interazioni con l'intorno dell'elemento stesso. E' infatti possibile riscontrare delle piccole variazioni nella BE rilevata, ad esempio, prendendo in esame uno stesso elemento in diversi campioni, oppure studiando uno stesso elemento avente però atomi non equivalenti a causa ad esempio della diversa posizione nel reticolo in uno stesso composto o a causa del diverso stato di ossidazione in cui si trova l'elemento stesso nel

campione in esame. Tale fenomeno è chiamato *chemical shift* e permette in alcuni casi di ottenere utili informazioni. Per la corretta interpretazione dei dati di un'analisi XPS va però considerato anche un fenomeno non voluto che porta alla variazione dei valori rilevati di BE. La rimozione di una particella carica, come lo è un elettrone, dalla superficie, causata dall'impatto con un fascio di particelle neutre, porta alla formazione di cariche positive residue. Questo fenomeno può risultare un problema notevole ed inficiare i risultati dell'analisi. Infatti se consideriamo il formarsi di una superficie carica positivamente, dopo il rilascio di un fotoelettrone, questa sarà in grado di interagire con i fotoelettroni successivi diminuendone l'energia cinetica e conseguentemente aumentando la BE osservata. Tale fenomeno si ripete in egual modo per tutte le emissioni fotoelettroniche i cui segnali risulteranno quindi spostati di un'identica quantità. Sarà quindi necessario, per ovviare a questo inconveniente, scegliere un valore di riferimento in base al quale effettuare una calibrazione idonea. In questo elaborato si è ritenuto opportuno fare riferimento al picco 1s del carbonio, presente usualmente nei campioni sotto forma di carbonio avventizio al quale viene imposto un valore di BE pari a 285.0 eV.

I picchi XPS oltre che da una posizione sono caratterizzati anche da una larghezza misurata a metà altezza (FWHM - *Full Width at Half-Maximum*) diversa da zero. Questa è dovuta al contributo di più fattori e si può esprimere come segue:

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_f^2 + \Delta E_a^2)^{1/2}$$

dove ΔE_n è dipendente dal tempo di vita della lacuna di *core* formata con l'emissione dell'elettrone, ΔE_f è la larghezza di riga della radiazione X incidente sul campione, ΔE_a è infine la risoluzione energetica dell'analizzatore. Il primo parametro può variare da pochi decimi di eV a qualche eV in quanto il tempo di vita medio di una lacuna di *core* è compreso tra 10^{-14} e 10^{-15} secondi. Per gli altri due parametri, prettamente strumentali, si può avere una variazione compresa tra 0.7 e 1.0 eV, portando quindi ad una dimensione massima totale, nella larghezza del picco, di qualche eV.

Analisi Quantitativa

La tecnica XPS non permette un'analisi quantitativa in termini assoluti, ma permette altresì una'analisi quantitativa di tipo relativo. E' infatti possibile effettuare una misura di concentrazione relativa ad un atomo rispetto al numero totale di atomi presenti nel volume analizzato. Questo è dovuto al fatto che per avere un'analisi qualitativa assoluta sarebbe necessario avere il valore esatto di alcuni parametri strumentali che invece non sono

conosciuti, tali parametri però si possono ragionevolmente considerare costanti per una stessa analisi, a maggior ragione per picchi con BE non molto diverse tra loro, permettendo quindi l'analisi quantitativa di tipo relativo. Allo scopo di ottenere il valore di concentrazione relativa viene misurata l'area sottesa ai picchi elementari in esame e messa in relazione percentuale con l'area sottesa totale raccolta. Normalmente viene scelto il picco più intenso di ogni elemento, che va comunque corretto per un parametro empirico fornito dalla casa produttrice dello strumento.

Apparato Strumentale

La tecnica XPS richiede che si operi in condizioni di ultra alto vuoto (*Ultra High Vacuum*, $UHV \approx 10^{-7}$ Pa), sia per evitare interazioni tra fotoelettroni uscenti e molecole di gas residuo, sia per prevenire l'accumulo di contaminante sulla superficie del campione durante l'esecuzione dell'analisi.

In questo lavoro le analisi XPS sono state eseguite con uno spettrometro $\Phi 5600ci$ della Perkin-Elmer, rappresentato schematicamente in Figura 11.

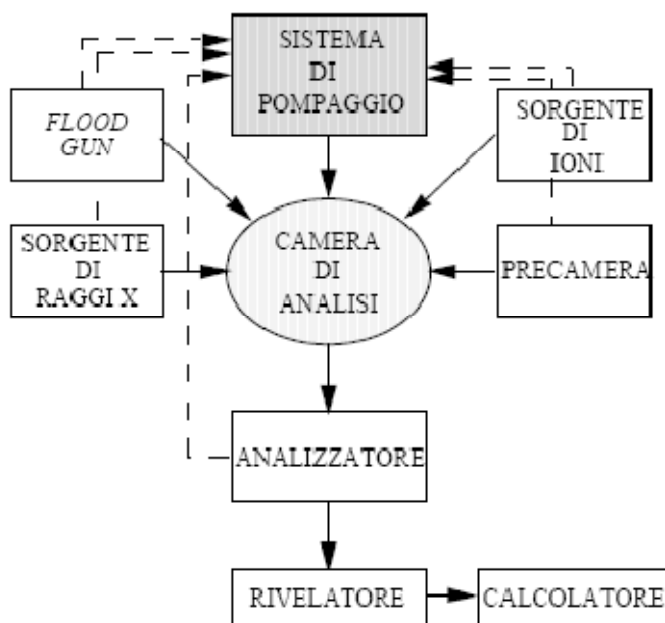


Figura 11: schema a blocchi dello spettrometro $\Phi 5600ci$ utilizzato.

La radiazione, prodotta dalla sorgente, colpisce il campione posto in camera di analisi, dando luogo al fenomeno di fotoemissione. Gli elettroni così espulsi raggiungono un analizzatore elettrostatico a superfici emisferiche concentriche (CHA) dove vengono separati in base alle

loro energie cinetiche. La corrente elettronica in uscita dall'analizzatore, dopo essere stata amplificata, viene registrata e porta all'acquisizione dello spettro.

La sorgente è normalmente costituita da un catodo che emette elettroni lenti, questi vengono accelerati e fatti collidere con un anodo, si vengono così a creare delle lacune elettroniche che, nel venir colmate da elettroni dei gusci più esterni, danno luogo ad emissione di radiazioni X. Gli anodi più comunemente usati come sorgenti sono in Alluminio e Magnesio. Nel caso specifico dello strumento utilizzato in questo elaborato erano presenti una sorgente a doppio anodo Al e Mg e una sorgente monocromatica con anodo di Al.

Per mantenere la condizione di UHV necessaria nella camera di analisi, nonché nella zona della sorgente, dell'analizzatore e del rivelatore, vengono sfruttate varie pompe di diversa natura. Innanzitutto una pompa rotativa genera un prevuoto portando la pressione a circa 10^{-1} Pa, successivamente si migliora il vuoto portandolo nella precamera di introduzione a circa 10^{-5} Pa (mediante una pompa turbo molecolare, cioè una turbina ruotante ad alta velocità) e nella camera d'analisi alla pressione di 10^{-7} Pa circa (utilizzando una pompa ionica, nella quale le molecole di gas reattivi vengono ionizzate e fatte reagire con atomi di titanio metallico in modo da produrre composti non volatili). Si può successivamente migliorare ulteriormente la qualità del vuoto nella camera d'analisi dello strumento tramite utilizzo di una pompa a sublimazione di titanio dove le molecole di ossigeno o umidità ancora presenti in camera vengono fatte reagire con atomi di titanio sublimati da un filamento attraversato da corrente elettrica.

Diffrazione a Raggi X (XRD)⁽¹²⁾

Molte delle proprietà dei composti perovskitici dipendono fortemente dalla conformazione del loro reticolo cristallino. La diffrazione di raggi X (*x-ray diffraction*; XRD) è una tecnica analitica non distruttiva che permette di studiare le caratteristiche strutturali della materia sia dal punto di vista qualitativo sia da quello quantitativo. Alla base dell'XRD vi è l'interazione di una radiazione X monocromatica con il reticolo di atomi della sostanza investigata. I raggi X sono radiazioni ad elevato potere penetrante che possono venir diffusi elasticamente dagli elettroni degli atomi nel cristallo. Le radiazioni diffratte daranno tra loro luogo a interazioni di tipo costruttivo o di tipo distruttivo.

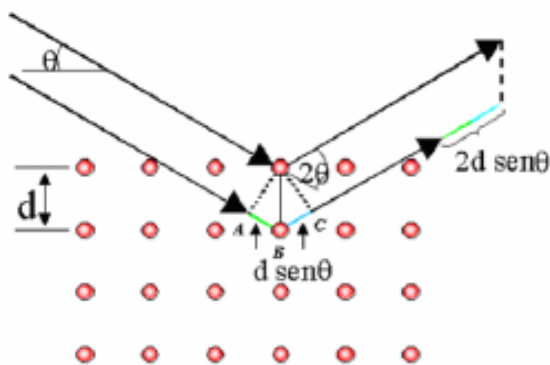


Figura 12: Condizione geometrica necessaria per avere onde in fase.

La legge fondamentale della diffrazione X da parte di materiali solidi cristallini, nota come legge di Bragg, si può ricavare considerando la Figura 12 dove è rappresentata una serie di piani atomici separati dalla distanza d . Se λ è lunghezza d'onda di un fascio di radiazione monocromatica, prossima a d , incidente su questi piani atomici e θ è l'angolo tra la direzione del fascio incidente ed i piani atomici, perché vi sia interferenza costruttiva è necessario che la differenza di cammino effettuato dai fasci riflessi da due piani atomici successivi sia uguale ad un multiplo intero n della lunghezza d'onda λ . La legge di Bragg può essere quindi scritta come segue:

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

Per gli angoli che non soddisfano la legge di Bragg si avrà, invece, interferenza distruttiva. In un cristallo perfetto i piani che contribuiscono al fascio diffratto di Bragg sono tra 10^3 e 10^5 . La tecnica XRD fornisce quindi informazioni sull'ordine cristallino. Tuttavia esso può essere usato anche per studiare ad esempio le qualità dei film sottili. Nell'apparecchiatura per XRD, un goniometro a grande raggio consente di determinare la posizione precisa del campione e del rivelatore e di effettuare la misura dell'angolo θ compreso tra la direzione della radiazione incidente e la superficie del campione. Una delle geometrie maggiormente impiegate è quella di Bragg-Brentano, dove il campione ruota con una velocità angolare ω al centro di una circonferenza sulla quale si trovano sia la sorgente che il rivelatore di raggi X. La sorgente rimane fissa, mentre il rivelatore viene fatto ruotare sulla circonferenza con una velocità angolare 2ω . In questo modo l'angolo tra il fascio primario e la normale alla superficie è mantenuto, in ogni istante, uguale all'angolo tra la normale alla superficie ed il rivelatore. L'apparecchiatura utilizzata in questo lavoro, un diffrattometro *Bruker D8 Advance*, ha questa geometria e impiega un tubo a raggi X che emette radiazione $\text{Cu K}\alpha$ a 40 V, 40 mA e $\lambda=0.154$ nm. Riportando su di un grafico le intensità dei picchi diffratti in funzione

dell'angolo 2θ si ottiene un diffrattogramma caratteristico del campione analizzato. L'interpretazione di uno spettro XRD avviene per confronto tra i valori degli angoli a cui sono osservati sperimentalmente i picchi di diffrazione e i valori degli stessi riportati, a seconda delle diverse radiazioni usate, nelle schede delle orientazioni cristalline dei diversi materiali. Ogni composto cristallino ha, infatti, la propria serie di distanze interplanari d raccolte in un archivio di dati internazionale sotto forma di schede ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). La larghezza a mezza altezza dei picchi (FWHM) permette inoltre di valutare le dimensioni medie dei cristalliti. La relazione che lega la dimensione del grano D , alla larghezza del picco $B(2\theta)$, è data dalla formula di Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{B(2\theta)\cos\theta}$$

Dove: D è la dimensione media dei cristalliti, k è una costante che per cristalliti sferici può essere approssimata a 1, λ è la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti, $B(2\theta)$ è l'ampiezza del picco a metà altezza espressa in radianti e θ è l'angolo del picco preso in considerazione.

Spettroscopia Infrarosso (IR)

Le analisi spettroscopiche che sfruttano radiazioni incidenti ad infrarosso restituiscono informazioni sui legami chimici e sulle proprietà geometriche delle molecole esaminate.

In questo lavoro di tesi sono state eseguite delle analisi FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*) dei gas in uscita dal reattore nelle prove di attività. Sono stati raccolti gli spettri della regione spettrale compresa tra 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} effettuando 32 acquisizioni a risoluzione di 1 cm^{-1} per tutte le prove eseguite; si sono andate ad esaminare, quindi, le bande vibrazionali o roto-vibrazionali ritenute maggiormente indicative per i prodotti ricercati.

Lo strumento utilizzato per le analisi è uno spettrofotometro *Bruker Tensor 27*, con cammino ottico della cella utilizzata pari a 10 cm.

Spettrometria di massa⁽¹²⁾

La spettrometria di massa è una tecnica analitica largamente impiegata in molti settori in quanto è in grado di restituire importanti informazioni qualitative e quantitative sulla composizione del campione, sulla struttura molecolare e sulla distribuzione isotopica. Uno spettrometro di massa converte il campione, che può essere solido, liquido o gassoso, in ioni gassosi e successivamente li separa in base al loro rapporto massa/carica.

In Figura 13 è riportato uno schema semplificato dei componenti che normalmente fanno parte di uno spettrometro di massa. Il campione da analizzare viene introdotto nello strumento tramite il passaggio in una camera dove viene convertito in forma di ioni e successivamente analizzato, nel caso specifico tramite filtro di massa al quadrupolo, ed infine i dati vengono raccolti ed elaborati. La procedura di ionizzazione può essere di vario genere, in quanto dipende dal campione da analizzare; una delle maggiormente utilizzate è la sorgente ad impatto elettronico. Tale sistema si basa sull'uso di un fascio elettronico per colpire il campione, l'impatto genera quindi diversi tipi di frammenti carichi che vengono poi analizzati.

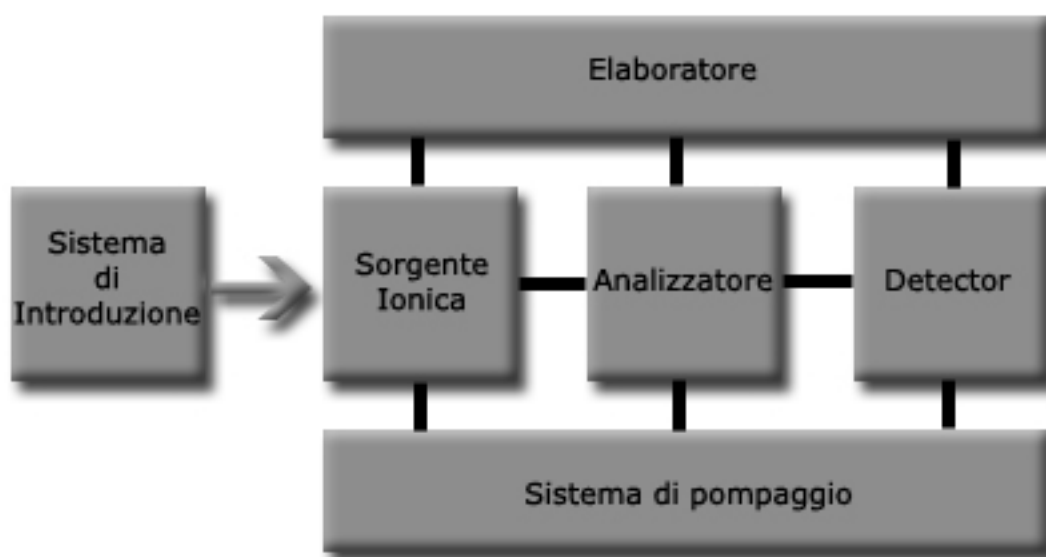


Figura 13: schema semplificato dei componenti normalmente presenti in uno spettrometro di massa.

Gli ioni così formati vengono fatti poi passare attraverso un analizzatore di massa e separati in base al loro rapporto massa/carica (m/z), questo componente è di notevole importanza per lo spettrometro di massa in quanto dalle sue caratteristiche dipende la risoluzione dello strumento, cioè la sua capacità di separare frammenti con rapporti m/z simili. Il filtro di massa al quadrupolo è un analizzatore comunemente utilizzato, in tale sistema i frammenti ionici vengono deviati da un campo elettrico variabile generato da quattro barre polarizzate, permettendo il passaggio, e conseguentemente l'arrivo al *detector*, solo dei frammenti con un determinato rapporto m/z . Infine il *detector* di massa consiste in un sistema che permette di trasformare segnali di corrente ionica in segnali di corrente elettrica ed è, solitamente, un elettromoltiplicatore o una coppa di Faraday. Tutto il sistema (sorgente, analizzatore e *detector*) è mantenuto in condizioni di vuoto in modo da ottenere una migliore risoluzione, in quanto molecole gassose residue nella camera di analisi, possono interferire con l'analisi del

campione. La spettrometria di massa con utilizzo del filtro a quadrupolo, come analizzatore, prende il nome di Spettrometria di Massa Quadrupolare (*Quadrupolar Mass Spectrometry - QMS*)

I dati QMS di questo lavoro di tesi sono stati ottenuti per mezzo di uno strumento *System Genesys I 200D* della *European Spectrometry Systems*, equipaggiato con uno ionizzatore ad impatto elettronico, con un filtro quadrupolare e da un detector formato da elettromoltiplicatore e coppa di Faraday.

Elaborazione dei dati QMS

In questo lavoro, la spettroscopia di massa al quadrupolo è stata impiegata per analizzare il gas in uscita dal reattore. I prodotti di reazione e i reagenti che non hanno reagito sono stati simultaneamente analizzati utilizzando sia QMS sia FTIR per identificarne in maniera più chiara la composizione.

A questo punto, è necessario specificare come il percorso di frammentazione, per uno specifico composto, dipenda fortemente dallo strumento impiegato per l'analisi. Per ottenere il percorso di frammentazione delle sostanze impiegate, ogni sostanza va analizzata separatamente. Questa operazione permette l'identificazione del frammento che restituisce il segnale più intenso per ogni composto e ne permette l'impiego per analisi di tipo quantitativo più accurate. Un altro importante aspetto da tenere in considerazione riguarda la possibilità di interferenza tra uguali frammenti derivanti da composti differenti. Un esempio è quello del frammento $m/z = 16$ che può derivare da O_2 ma anche da CH_4 o H_2O . L'accurata conoscenza dei percorsi di frammentazione permette quindi di calcolare il contributo corretto per una massa specifica e prevenire, nell'analisi del campione, di sovrastimare i dati.

In pratica sono stati monitorati, per una miglior comprensione della composizione dei prodotti di reazione, i seguenti frammenti: 2, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 27, 28, 29, 31, 32, 40, 44, 45, 46 e 60. Per quantificare, nei test di attività, quale fosse il maggior prodotto di reazione sono state costruite delle rette di calibrazione per CO , CO_2 e per una miscela H_2/Ar al 5%.

I dati ottenuti dalla misura QMS sono stati elaborati al fine di eliminare i contributi multipli ai vari frammenti. Successivamente i valori corretti delle intensità sono stati utilizzati per il calcolo della conversione e delle rese per i prodotti principali (H_2 , CO e CO_2). Inoltre, per permettere un miglior confronto dei risultati, le intensità dei vari frammenti, sono state normalizzate rispetto all'intensità del segnale del combustibile (metanolo o etanolo).

A questo punto è necessario osservare come i risultati diventino dipendenti dalla quantità di combustibile impiegato, di conseguenza, solo i test che impiegano quantitativi di combustibile simili possono essere tra loro confrontati. Per questa ragione solo i risultati ottenuti dalle analisi con metanolo e metanolo/O₂ possono essere tra loro confrontati, così come lo possono essere tra loro i risultati per le prove con etanolo ed etanolo/O₂. Infine, il comportamento osservato per le prove in condizioni di *steam-reforming* mostra segnali, per i prodotti di reazione, più intensi, in quanto il quantitativo effettivo di combustibile impiegato è minore.

Sistema sperimentale impiegato per le prove di attività

Le prove di attività sono state eseguite tramite il sistema sperimentale riportato in Figura 14 in cui il reattore è stato creato *ad hoc* e le prove seguite tramite FTIR e QMS.

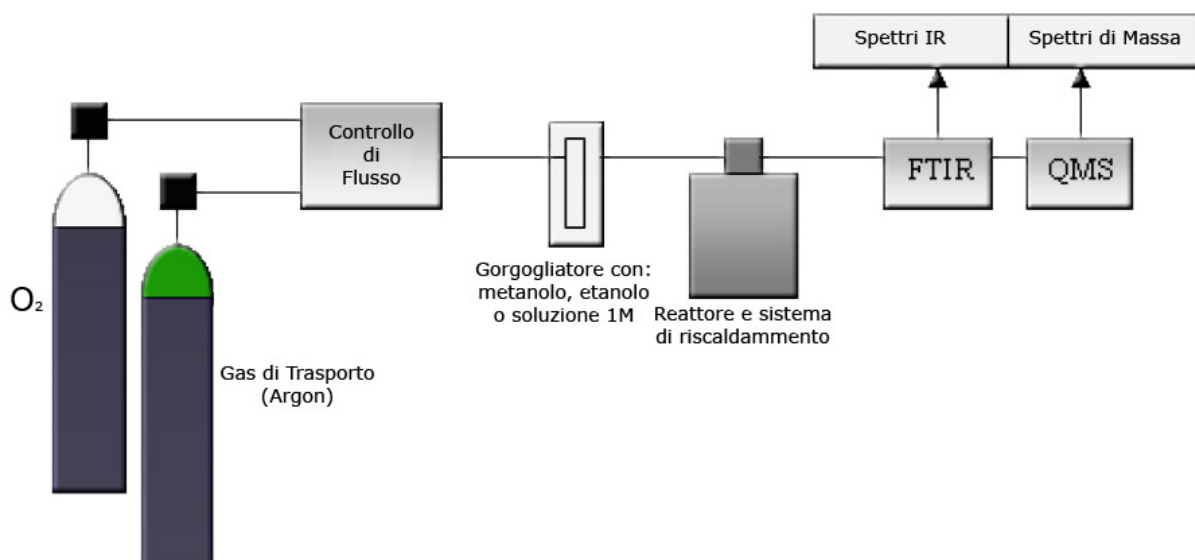


Figura 14: schema semplificato dell'apparato sperimentale utilizzato nei test di attività.

In ogni test un flusso di gas di trasporto (Argon puro), o di una miscela Argon/Ossigeno, è stato fatto gorgogliare attraverso l'alcool puro (metanolo o etanolo) o in una soluzione acquosa 1M dell'alcool. Uno schema delle prove condotte e relativi flussi utilizzati è riportato in Tabella 2.

Tabella 2: schema riassuntivo delle prove di attività eseguite per ogni campione e dei flussi di gas utilizzati.

Combustibile	GAS	Flussi (cm ³ /min)
CH ₃ OH	Ar	60
CH ₃ OH	Ar/O ₂	60/16
CH ₃ OH 1M	Ar	120
CH ₃ CH ₂ OH	Ar	120
CH ₃ CH ₂ OH	Ar/O ₂	120/21
CH ₃ CH ₂ OH 1M	Ar	120

Tali valori sono stati scelti in modo da ottenere dei flussi simili ai parametri utilizzati in lavori di letteratura e ottimali per questo genere di prove.

Il gas raggiunge quindi il reattore e, successivamente, viene analizzato tramite FTIR e QMS. I flussi di gas sono controllati da flussimetri collegati ad un sistema *MKS-mass flow controller*. In ogni condizione sono state eseguite, per i campioni, le prove a diverse temperature: temperatura ambiente, 100, 200, 250, 300, 350 e 400°C per le quali la reazione è stata seguita in funzione del tempo.

Le conversioni per i reagenti e le rese per i prodotti sono state calcolate, basandosi sulla reazione $n_a A \rightarrow n_b B$, tramite le seguenti equazioni:

$$\text{Conversione}_A = \frac{a_0 - a_f}{a_0} \cdot 100$$

$$\text{Res}_B = \frac{\frac{n_a}{n_b} \cdot (b_f - b_0)}{a_0} \cdot 100$$

Dove:

A, B = reagente, prodotto

n_a, n_b = coefficienti stechiometrici

a_0, a_f = numero di moli di A iniziali e finali

b_0, b_f = numero di moli di B iniziali e finali

Capitolo 4

SINTESI, TRATTAMENTI TERMICI E CARATTERIZZAZIONE DEI SISTEMI

La₂Cu_{0.8}Co_{0.2}O_{4+δ} E CuO

Introduzione sui metodi di sintesi

Sono molti gli ambiti di applicazione in cui l'utilizzo di un composto con determinate caratteristiche e funzionalità specifiche risulta essenziale per la facilitazione del processo. Al fine di ottenere il materiale adeguato è necessario, dal punto di vista del produttore, seguire determinate procedure, il che può comportare, tra l'altro, la scelta di determinati metodi di sintesi e di eventuali trattamenti a cui sottoporre successivamente il prodotto per ottimizzarne ulteriormente le caratteristiche.

Se consideriamo, a titolo d'esempio, l'uso del materiale come catalizzatore, la scelta del metodo di sintesi può fare, nella maggior parte dei casi, la differenza tra l'ottenimento di un composto che risulti attivo e funzionale o che sia completamente inutilizzabile.

Nel caso specifico di questo lavoro di tesi, il composto da ottenere era il sistema perovskitico La₂Cu_{0.8}Co_{0.2}O_{4+δ} (LCC), e risultava di estrema importanza, per verificarne l'effettiva reattività, l'ottenimento del composto puro facendo uso però nello stesso tempo di un metodo di sintesi e di trattamenti termici il più semplici e ripetibili possibile in vista di un possibile impiego futuro.

Va precisato, innanzitutto, che molto spesso in letteratura possono essere trovati riferimenti all'uso di materiali perovskitici in celle a combustibile di tipo SOFC, ma il loro impiego è, per lo più, limitato all'area catodica ed elettrolitica della cella.

I dati di letteratura indicano come esistano numerosi metodi adatti alla sintesi di materiali complessi da un punto di vista chimico e strutturale come il composto trattato in questo

elaborato⁽¹⁴⁻²⁰⁾. Tuttavia, alcuni tra i metodi riportati, sono stati considerati di difficile applicabilità ed è stato infine scelto, per i vantaggi che esso comportava, il metodo Pechini⁽²¹⁾. Tale procedura di sintesi risultava essere infatti la più facilmente applicabile, nonché dare ottimi risultati per quanto concerne l'omogeneità del campione. Si tratta di una sintesi definita per via umida che vede l'impiego, nelle quantità stechiometriche volute, dei nitrati dei vari cationi come sali precursori, glicole etilenico e acido citrico sono invece, rispettivamente, il polimerizzante ed il complessante.

Sintesi di $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ (LCC)

Tabella 3: reagenti utilizzati per la sintesi di $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ e loro caratteristiche.

Reagente	P.M.	Densità	Purezza (%)	Produttore
La_2O_3	325.8092		99.9	Acros
CuO	79.5454		99.999	Stream Chemicals
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.04		99	Acros
Ac. Nitrico	63.013	1.4	65	Carlo Erba
Ac.Citrico· H_2O	210.14		>99	Sigma Aldrich
Glicole Etilenico	62.07	1.113	>99	Acros

Per ottenere circa 6 g del composto desiderato sono state accuratamente pesate le opportune quantità di precursori. Nel caso del cobalto il precursore scelto è stato il corrispondente nitrato; negli altri casi non è stato possibile e si è reso necessario l'uso di ossidi, tali precursori sono stati trattati con una quantità minima sufficiente di acido nitrico in acqua deionizzata al fine di ottenere il nitrato. Tutti i sali sono stati portati a dissoluzione completa in acqua deionizzata ad una temperatura di circa 50°C e miscelati poi tra loro. A tale soluzione è stata aggiunta, sotto agitazione costante, una miscela di acido citrico e glicole etilenico in rapporto 1.5:1 rispetto alle moli dei cationi. Tale soluzione, limpida e di colore blu, è stata poi portata alla temperatura di 80°C e mantenuta ancora sotto costante agitazione per permettere un'evaporazione lenta del solvente e quindi la formazione del gel. Successivamente si è proceduto ad un ulteriore riscaldamento lento del gel, azzurro chiaro, fino alla temperatura di 100°C al fine di permettere la totale rimozione del solvente acquoso. Questa fase ha portato

allo sviluppo di vapori rosso-marroni ricondotti alla decomposizione dei nitrati presenti. Il solido ottenuto è stato successivamente frantumato manualmente e portato, sempre molto lentamente, alla temperatura di 400°C alla quale è stato mantenuto per 2 ore. Il composto ottenuto, una polvere di colore nero, è stato pestato con mortaio d'agata ottenendo così una polvere molto fine e impalpabile.

Per l'ottenimento del campione puro sono stati poi eseguiti alcuni trattamenti termici, ma, quelli utilizzati in letteratura risultavano essere eseguiti per tempi molto lunghi e a temperature elevate. Per verificare l'effettiva necessità di condizioni così drastiche e al fine di determinare le condizioni minime richieste per la calcinazione si è proceduto con trattamenti termici differenziati, variando le temperature e i tempi come riportato in Tabella 4.

Tabella 4: trattamenti termici a cui è stato sottoposto il campione di $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$.

Temperatura (°C)	Tempo (h)
1000	5
1000	15
1100	5
1200	5

Al termine di ogni trattamento il campione ottenuto è stato sottoposto ad analisi XPS e XRD per osservarne, rispettivamente, la composizione superficiale e la struttura cristallografica.

Caratterizzazione di $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$

Caratterizzazione XRD

Al fine di verificare lo stato raggiunto dal campione, e la sua effettiva purezza, dopo ogni trattamento termico si è proceduto con analisi XRD. I diffrattogrammi ottenuti sono riportati in Figura 15. Analizzando i diffrattogrammi è possibile verificare l'evoluzione del campione al variare della temperatura e della durata dei trattamenti termici. E' possibile notare come nei diffrattogrammi eseguiti sui campioni alle temperature di 1000 e di 1100°C siano presenti i segnali relativi a cobaltato di lantanio rombico, LaCoO_3 (*), e a cuprato di lantanio esagonale, LaCuO_3 (^). Tali segnali si possono riscontrare anche nel diffrattogramma eseguito per il campione trattato a 1000°C per 15 ore, che inoltre non risulta subire alcuna variazione degna di nota rispetto al campione trattato per 5 ore, questo può indicare che la durata del

trattamento non incide in maniera considerevole sulla purezza del campione se la temperatura non risulta sufficientemente elevata. Al contrario osservando il diffrattogramma acquisito a 1200°C i picchi precedentemente citati non risultano più essere presenti. E' opportuno precisare che in mancanza del corrispondente dato JCPDS (*Joint Commettee on Power Diffraction Standars*) di LCC l'interpretazione dei dati è stata compiuta facendo riferimento a dati di letteratura^(17, 19, 22) relativi a questo composto o altri simili e tenendo conto dei prodotti indesiderati.

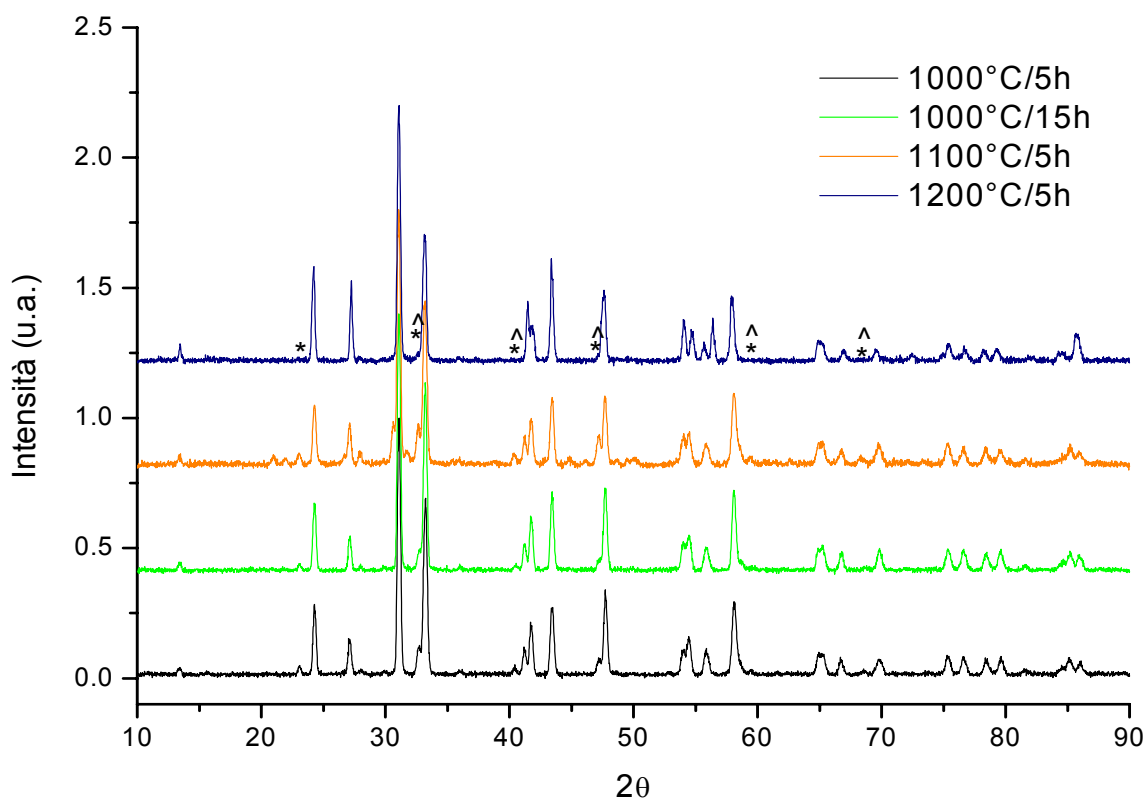


Figura 15: diffrattogrammi XRD del campione dopo i trattamenti termici eseguiti in diverse condizioni; (*) picchi riconducibili a LaCoO_3 , (^) picchi riconducibili a LaCuO_3 .

Altro parametro che è stato considerato è rappresentato dalla dimensione media dei cristalliti del campione, calcolata applicando la formula di Scherrer. Tale equazione prevede la conoscenza dei valori di ampiezza del picco a mezza altezza ($\Delta\omega$) e del valore di 2θ . Per il campione a 1200°C la dimensione media dei cristalliti è risultata essere pari a circa 30 nm.

La tabella seguente riporta i composti inquinanti riscontrati nei campioni e i riferimenti JCPDS utilizzati per il confronto dei picchi.

Tabella 5: composti inquinanti presenti nel campione LCC risultati dalle analisi XRD dopo i diversi trattamenti termici e loro riferimenti JCPDS.

	Riferimento JCPDS
Campione trattato a 1000°C per 5 ore	
LaCuO ₃	71-0872
LaCoO ₃	86-1663
Campione trattato a 1000°C per 15 ore	
LaCuO ₃	71-0872
LaCoO ₃	86-1663
Campione trattato a 1100°C per 5 ore	
LaCuO ₃	71-0872
LaCoO ₃	86-1663
Campione trattato a 1200°C per 5 ore nessun inquinante rilevabile	

Caratterizzazione XPS

Tabella 6: parametri utilizzati per la raccolta dello spettro *survey*.

Parametro	Valore
B.E. (eV)	0÷1300
Passo	0.5
Tempo Passo (s)	0.025
Pass Energy	187.85
N° acquisizioni	8

Come per le analisi XRD ogni campione è stato sottoposto dopo i trattamenti termici anche ad analisi XPS. Tali misure sono state utili nel verificare la composizione superficiale del campione in esame e la sua evoluzione in seguito ai trattamenti termici subiti. Inizialmente si è proceduto con la raccolta dello spettro *survey*, in grado di dare un'idea sugli elementi presenti nel sistema in esame; tale analisi è stata effettuata utilizzando i parametri riportati in Tabella 6 ed impiegando una sorgente standard di radiazioni X con anodo di alluminio. In Figura 16 sono riportati gli spettri *survey* raccolti per ogni campione dopo i trattamenti termici. E' possibile notare innanzitutto come i picchi presenti siano riconducibili esclusivamente agli elementi da noi attesi come costituenti del campione cioè La, Co, Cu e O, con in più un picco a circa 285 eV attribuito, invece, al carbonio avventizio. Non è stata evidenziata la presenza di ulteriori contaminanti.

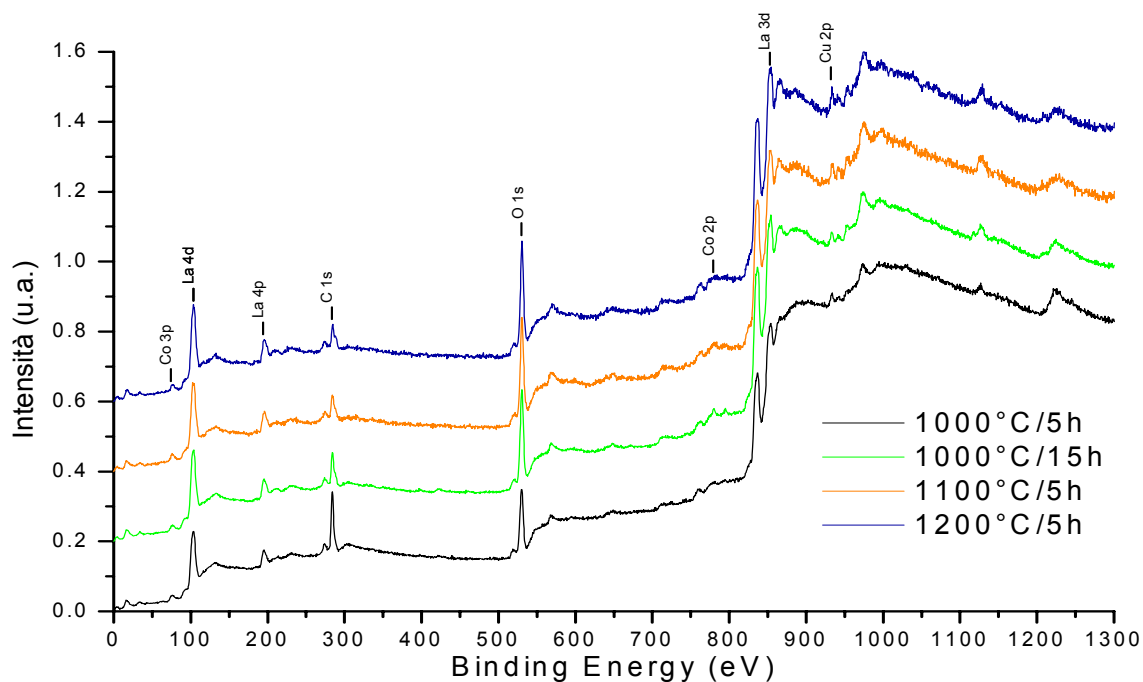


Figura 16: spettri survey del campione LCC trattato alle diverse temperature.

Sono stati successivamente raccolti i picchi *multiplex* dettagliati per La 3d, La 4d, Cu 2p, Co 2p, O 1s e C 1s. Tutti gli spettri sono stati corretti per i fenomeni di caricamento, imponendo al picco C 1s la BE di 285.0 eV. In Figura 17 è possibile osservare come evolve il picco relativo al La 3d al variare del trattamento subito.

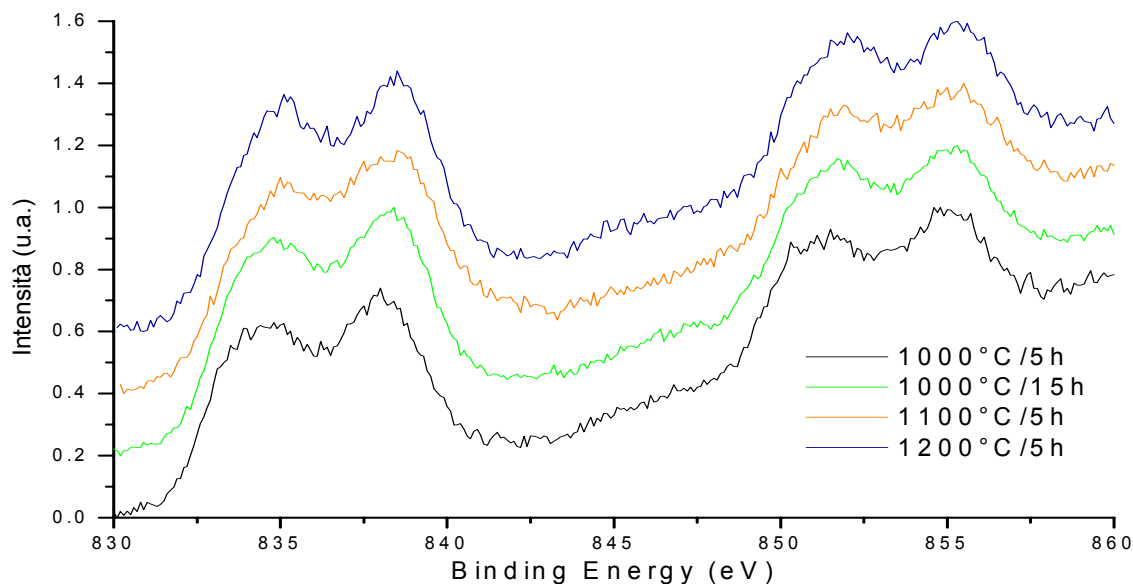


Figura 17: spettri *multiplex* del picco 3d del lantano (La 3d) ottenuti sul campione LCC sottoposto ai diversi trattamenti termici.

Vi sono due coppie di segnali visibili, quella a *binding energies* inferiori è relativa al livello $3d_{5/2}$ mentre quella a valori maggiori è relativa al livello $3d_{3/2}$. Questa forma di banda è

riconducibile alla presenza del lantano allo stato di ossidazione (III); la particolare conformazione dei picchi è dovuta oltre ai fenomeni di *spin-coupling* anche ai contributi di *shake-up* (i picchi a ~ 838 e ~ 855 eV) tipici di questo stato di ossidazione del Co. Si può osservare come per i trattamenti termici condotti a temperature superiori a 1000°C o per tempi superiori alle 5 ore vi sia uno spostamento seppur molto lieve verso BE maggiori, indice questo di un possibile riarrangiamento strutturale. Il valore di riferimento del picco La $3d_{5/2}$ è risultato pari a 834.8 eV che, se confrontato con i dati in letteratura^(13, 23), conferma la forma perovskitica del composto ottenuto in quanto valore caratteristico di questo elemento in tali materiali.

In Figura 18 sono stati riportati gli spettri raccolti per il picco La 4d dopo i diversi trattamenti termici effettuati sul campione.

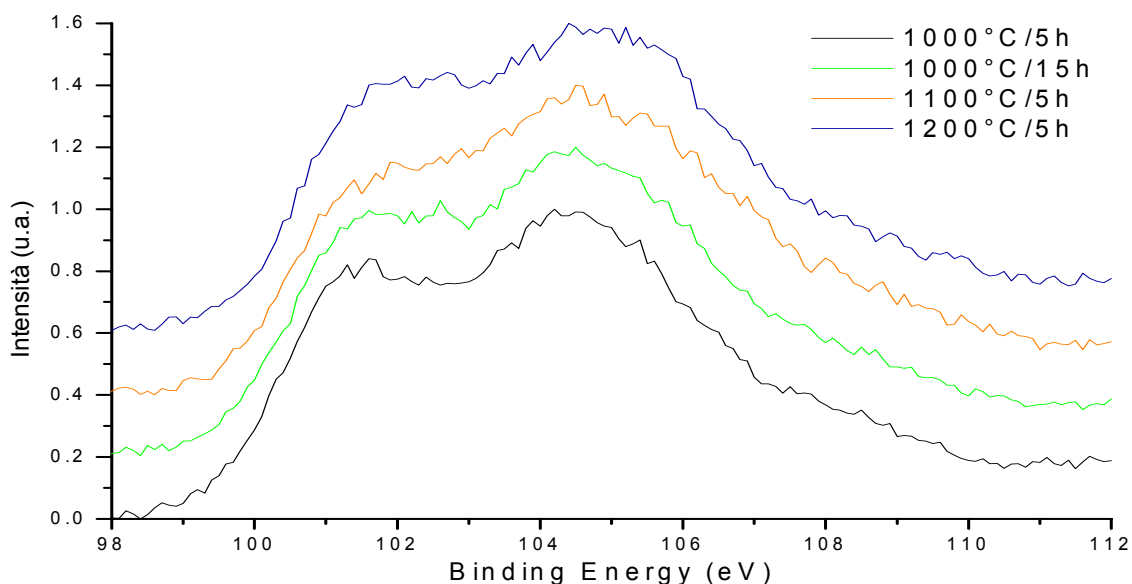


Figura 18: spettri *multiplex* del picco 4d del lantano (La 4d) ottenuti per il campione di LCC sottoposto ai diversi trattamenti termici.

Anche in questo caso il confronto tra le posizioni dei picchi ed i dati di letteratura ha confermato la forma perovskitica del composto in esame. E' necessario portare però l'attenzione sulla forma del picco, è infatti visibile come essa sia dovuta alla presenza di due contributi a 101.8 eV e a 104.8 eV rispettivamente corrispondenti al doppietto $4d_{5/2} - 4d_{3/2}$ indotto dall'accoppiamento spin-orbitale. In Figura 19 è riportato il profilo relativo alla raccolta del picco 2p per il rame.

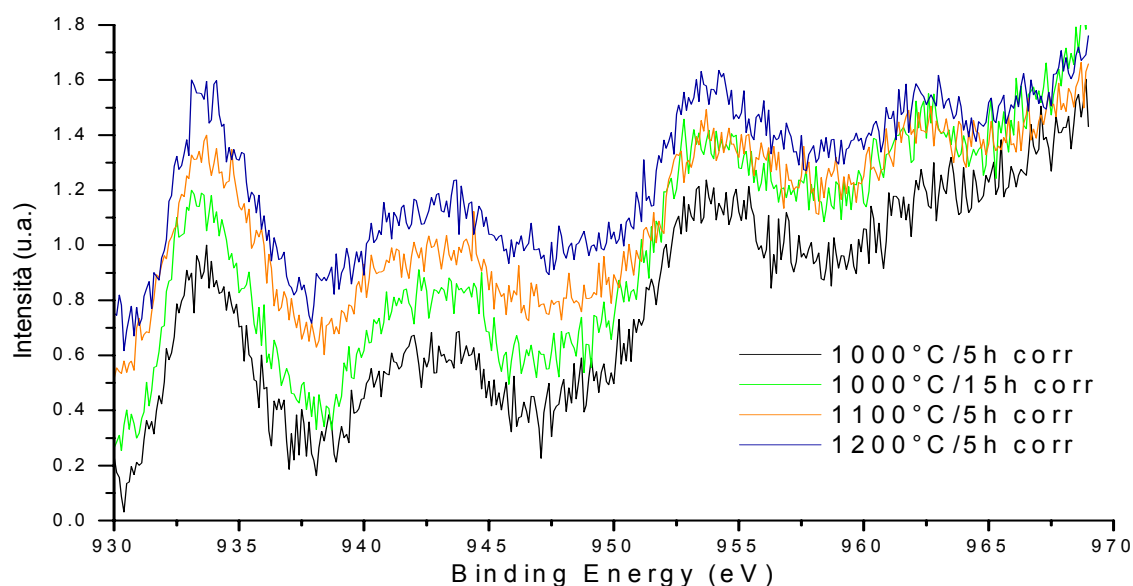


Figura 19: spettri *multiplex* del picco 2p del rame (Cu 2p) ottenuti per il campione di LCC sottoposto ai diversi trattamenti termici.

Come per il caso del lantanio 3d è possibile notare il fenomeno di *spin-coupling* accompagnato da picchi (a ~ 943 eV e a ~ 963 eV) di *shake-up* tipici, per il caso del rame, dello stato di ossidazione (II). Nel picco del cobalto riportato in Figura 20, il cui basso valore del rapporto segnale-rumore è dovuto alla sua modesta concentrazione, i valori di BE ancora una volta risultano essere compatibili con la forma perovskitica del composto e l'assenza dei picchi di *shake-up*, che dovrebbero altrimenti dare dei contributi alle BE di circa 787 e 805 eV, indica la presenza dell'elemento sotto forma di cobalto (III).

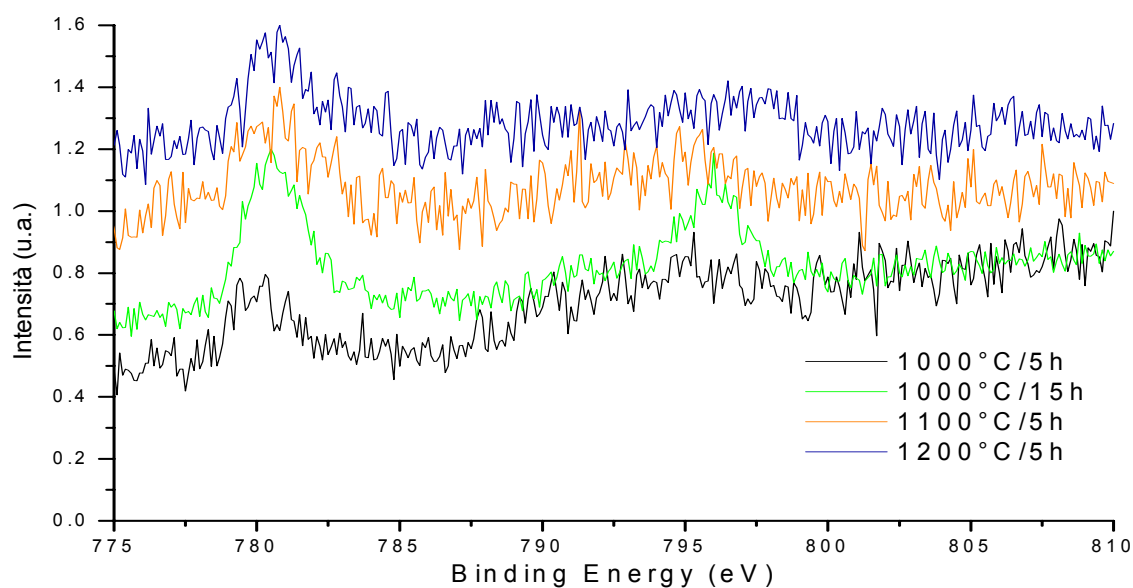


Figura 20: spettri *multiplex* del picco 2p del cobalto (Co 2p) ottenuti per il campione di LCC sottoposto ai diversi trattamenti termici.

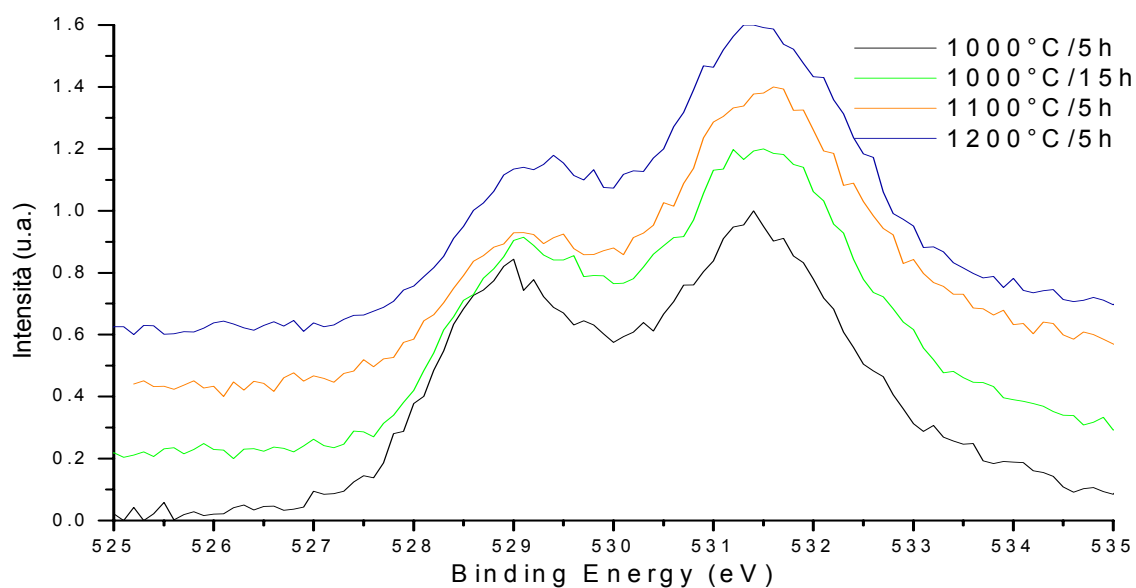


Figura 21: spettri multiplex del picco 1s dell'ossigeno (O 1s) ottenuti per il campione di LCC sottoposto ai diversi trattamenti termici.

La Figura 21 riporta gli spettri raccolti per il picco 1s dell'ossigeno. Un esame approfondito di quanto raccolto indica la presenza di almeno due contributi che definiscono la forma del picco. I componenti sono risultati, dopo *fitting* dei dati, essere centrati, nel primo caso, a 529.3 eV, posizione riconducibile all'ossigeno reticolare della perovskite, e nel secondo caso a circa 531.4 eV, valore che suggerisce la presenza di gruppi ossidrilici e carbonato.

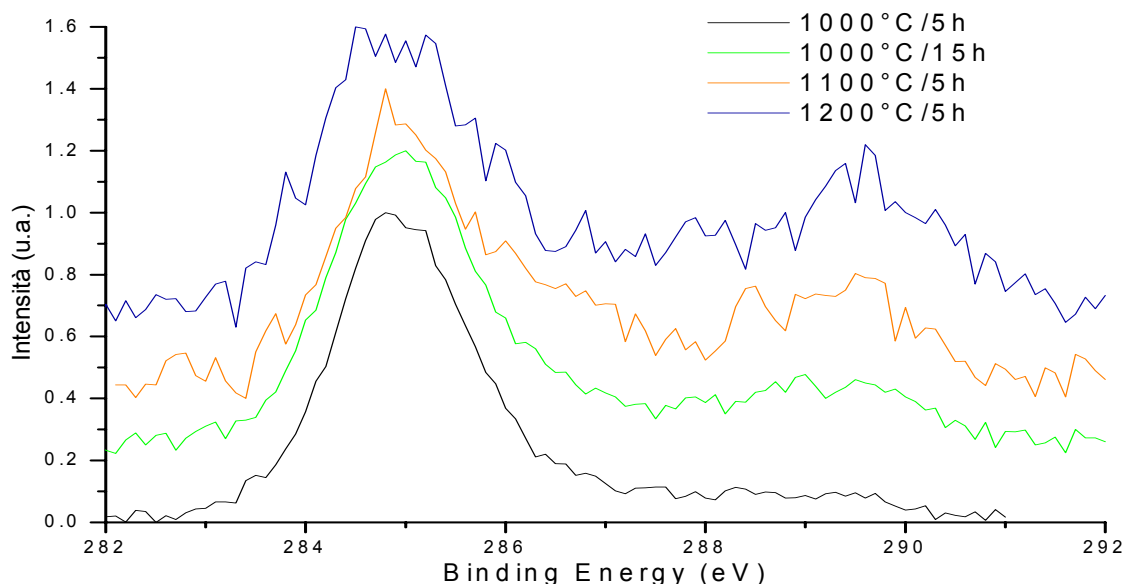


Figura 22: spettri multiplex del picco 1s del carbonio (C 1s) ottenuti per il campione di LCC sottoposto ai diversi trattamenti termici.

In Figura 22 è riportato, infine, lo spettro relativo ai picchi del carbonio 1s. Anche in questo caso è possibile notare la presenza di due contributi. Il primo, a minor BE, è relativo al

carbonio di tipo idrocarburico, dovuto alle impurezze presenti nell'atmosfera; tale picco è stato utilizzato come riferimento per la correzione del caricamento superficiale del campione (per fare ciò il suo valore è stato imposto essere pari a 285.0 eV e tutti gli altri valori di BE raccolti sono stati corretti conseguentemente). Il secondo contributo, a circa 289.5 eV, può essere invece ricondotto alla presenza di gruppi carbonato, formatisi a causa di probabili reazioni chimiche tra il campione e la CO₂ atmosferica. Va notato come l'intensità dei contributi dovuti al C, e in particolare al carbonio idrocarburico, all'aumentare della temperatura di trattamento, diminuisca; come verificato tramite analisi quantitativa (Tabella 7) si osserva, infatti, come la percentuale di carbonio e di carbonati presenti dopo i trattamenti termici risulti diminuita.

Tabella 7: quantitativa (% atomica) determinata mediante XPS per i campioni LCC trattati alle diverse temperature e confronto con i corrispondenti valori nominali determinati dalle quantità pesate.

Elemento	1000°C/5ore			1000°C/15ore			Nominale	
	Ossidi	Cationi	C	Ossidi	Cationi	C	Ossidi	Cationi
La	27	79	12	25	81	18	29	66
Cu	4	16	2	4	13	3	11	27
Co	3	5	1	2	6	2	3	7
O	66		34	69		47	57	
C			51			30		
Elemento	1100°C/5ore			1200°C/5ore			Nominale	
	Ossidi	Cationi	C	Ossidi	Cationi	C	Ossidi	Cationi
La	25	80	18	28	80	22	29	66
Cu	4	14	3	5	14	4	11	27
Co	2	6	1	2	6	2	3	7
O	69		49	65		50	57	
C			28			22		

Per i campioni sottoposti ai trattamenti termici è stato inoltre eseguito uno studio quantitativo atto a verificare eventuali modifiche nelle proporzioni degli elementi superficiali in seguito all'aumento della temperatura o della durata del trattamento. I risultati sono riportati in Tabella 7. Le composizioni osservate per i vari campioni sono molto simili ad indicare che il trattamento termico non comporta variazioni quantitative considerevoli sulla composizione della superficie. Osservando i dati va innanzitutto notato come per il rame ed il cobalto la percentuale osservata risulti inferiore a quella attesa (valore nominale), mentre il lantanio è

presente in quantità leggermente maggiori rispetto al previsto. Questi dati suggeriscono la segregazione superficiale del lantanio. Infine si può osservare come la percentuale dell'ossigeno risulti ben più alta di quella attesa, fenomeno che potrebbe essere spiegato considerando le reazioni superficiali del campione con l'ossigeno atmosferico.

Tabella 8: riassunto dati XPS per i campioni di LCC dopo i diversi trattamenti termici e dati riscontrati in letteratura per composti con caratteristiche simili.

Campioni	B.E. (eV)						
	La3d _{3/2}	La3d _{5/2}	La4d _{3/2}	Cu2p _{1/2}	Cu2p _{3/2}	Co2p _{3/2}	O1s _(OH, CO3)
LCC 1000°C/5h	851.1	834.6	104.3	954.0	933.5	779.9	528.9
LCC 1000°C/15h	851.9	835.0	104.5	954.0	933.5	780.4	529.2
LCC 1100°C/5h	851.9	835.0	104.7	954.0	933.9	780.4	529.2
LCC 1200°C/5h	851.9	835.0	104.7	954.0	933.9	780.4	529.3
LCC2 Pec ⁽²⁾	851.3	834.7		953.1	933.4	779.9	529.0
LCC2 Gel ⁽²⁾	851.4	834.6		954.0	933.5	779.9	529.0
La _{1.8} Sr _{0.2} CuO ₄ ⁽⁴⁾				952.8	933.2		
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ ⁽²⁴⁾		834.4			933.2		529.7
LaCuO ₃ ⁽²⁵⁾							
La ₂ O ₃ ⁽²³⁾		833.7	106.0				530.1
Co ₂ O ₃ ⁽²³⁾						780.7	529.9
CuO ⁽²³⁾					933.6		
Co ₂ O ₃ ⁽²⁶⁾						779.9	
La(OH) ₃ ⁽²⁷⁾		835.0					
CuO ⁽²⁸⁾					933.8		529.5
La ₂ CuO ₄ ⁽²⁸⁾		833.6			932.6		
La ₂ CuO ₄ ⁽²⁹⁾					933.0		
La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃ ⁽³⁰⁾		833.4					
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ ⁽³¹⁾		833.7					

In Tabella 8 sono, infine, riportate le posizioni dei picchi *multiplex* dei campioni esaminati e, per confronto, i valori di BE degli stessi picchi in composti simili riscontrati in letteratura.

Sintesi di CuO

L'ossido di rame è stato sintetizzato utilizzando le stesse condizioni sperimentali scelte per LCC. Si è infatti proceduto con una sintesi seguendo il metodo Pechini. Per ottenere circa 3 g di CuO è stata pesata una opportuna quantità di precursore, in questo caso CuO puro. Tale precursore è stato trattato con una quantità minima di acido nitrico in acqua deionizzata al fine di ottenere il nitrato. L'ossido è stato portato a dissoluzione completa in acqua deionizzata ad una temperatura di circa 50°C. Alla soluzione è stata successivamente aggiunta una miscela di acido citrico e glicole etilenico in rapporto 1.5:1 rispetto alle moli dei cationi del composto, mantenendo il tutto sotto costante agitazione. Per dar luogo alla formazione del gel la temperatura è stata portata a circa 80°C in modo da permettere la lenta evaporazione del solvente acquoso. Successivamente, un ulteriore riscaldamento lento del gel fino alla temperatura di 100°C, ne ha permesso la totale rimozione. Quest'ultima fase ha dato luogo allo sviluppo di vapori rosso-marroni ricondotti alla decomposizione dei nitrati presenti. Si è ottenuto un solido che è stato frantumato manualmente e lentamente portato alla temperatura di 400°C alla quale è stato poi mantenuto per 2 ore. Il composto finale ottenuto è stato finemente pestato al fine di ottenerne una polvere. Nel caso dell'ossido di rame sul campione è stato eseguito un solo trattamento termico della durata di cinque ore e alla temperatura di 900°C.

Il campione così ottenuto è stato successivamente analizzato tramite XRD per verificare l'effettiva riuscita della sintesi e la struttura cristallografica ottenuta.

Caratterizzazione di CuO

Caratterizzazione XRD

Al fine di verificare l'effettiva purezza del campione ottenuto, e di conoscerne la struttura cristallografica è stata eseguita un'analisi XRD. Il diffrattogramma ottenuto è riportato in Figura 23. Il confronto dello spettro ottenuto con i dati JCPDS ha permesso di verificare la

presenza di una sola fase cristallina di CuO (cartellino di riferimento 45-937) e l'assenza di picchi dovuti a sostanze inquinanti. Ciò permette di considerare il campione ottenuto come puro. Tramite l'utilizzo della formula di Scherrer è stata successivamente calcolata la dimensione media dei cristalliti, che è risultata essere pari a circa 26 nm.

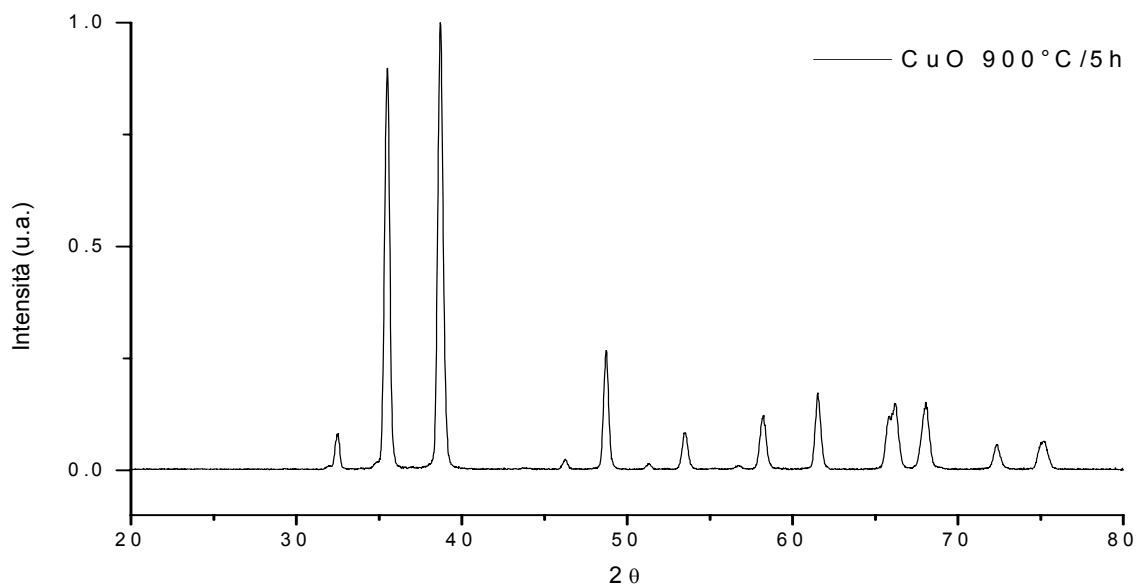


Figura 23: diffrattogramma del campione di CuO dopo il trattamento termico a 900°C per 5 ore.

Capitolo 5

STUDI DI REATTIVITÀ

Introduzione

Come precedentemente già discusso uno degli scopi di questa tesi è la verifica della funzionalità come anodo per celle a combustibile del composto LCC. Si era potuto osservare da lavori precedenti⁽²⁾ come tale composto fosse infatti risultato sufficientemente funzionale, va però considerato che nei citati casi il composto non fosse da considerarsi puro, era stata infatti confermata la presenza di specie inquinanti che inficiavano quindi il risultato dell'analisi rendendo necessarie ulteriori verifiche. A tale scopo si è resa necessaria la sintesi del composto puro e lo studio della sua reale reattività, inoltre, per verifica, è stata altresì studiata la reattività dell'impurezza presente in maggiore quantità negli studi precedenti, cioè dell'ossido di rame II (CuO).

Attività catalitica di $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ (LCC)

Attività con vapori di Metanolo ed Etanolo

L'attività catalitica di LCC con i soli vapori di metanolo ed etanolo puri è stata verificata tramite l'utilizzo delle tecniche QMS e IR, descritte nel capitolo 3. Tutti i dati risultanti dalle analisi QMS sono stati normalizzati per semplicità di consultazione portando i valori di intensità del segnale relativo agli alcoli (metanolo ed etanolo) ad 1.

In Figura 24 sono riportati i risultati ottenuti tramite QMS per la prova con metanolo, in relazione alla temperatura di esercizio. Sono indicati i valori di intensità relativa ai

componenti: metanolo ($m/z = 29$), idrogeno ($m/z = 2$), monossido di carbonio ($m/z = 28$) e anidride carbonica ($m/z = 44$).

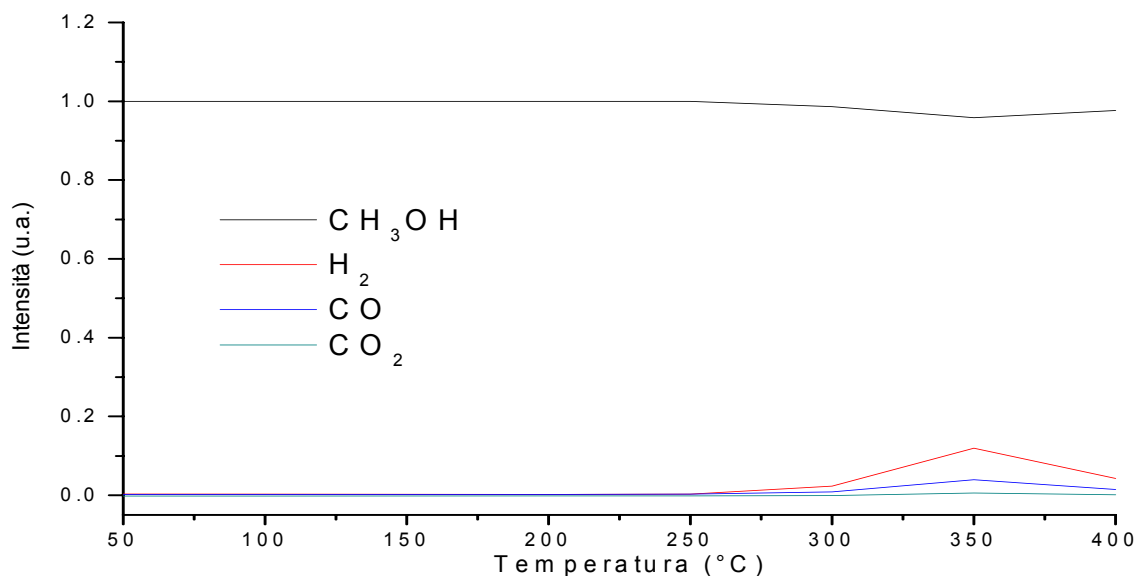


Figura 24: risultati QMS ottenuti per metanolo ($m/z = 29$), idrogeno ($m/z = 2$), monossido di carbonio ($m/z = 28$), anidride carbonica ($m/z = 44$) alle diverse temperature durante il test eseguito con vapori di metanolo puro su LCC.

E' possibile osservare come l'attività catalitica generale nei confronti del metanolo puro risulti particolarmente bassa. Il primo accenno di attività è riscontrabile alla temperatura di 300°C ed un leggero incremento si rileva a 350°C; va notato tuttavia come a temperature superiori l'attività torni a peggiorare. I dati ottenuti tramite QMS sono confermati dagli spettri IR raccolti.

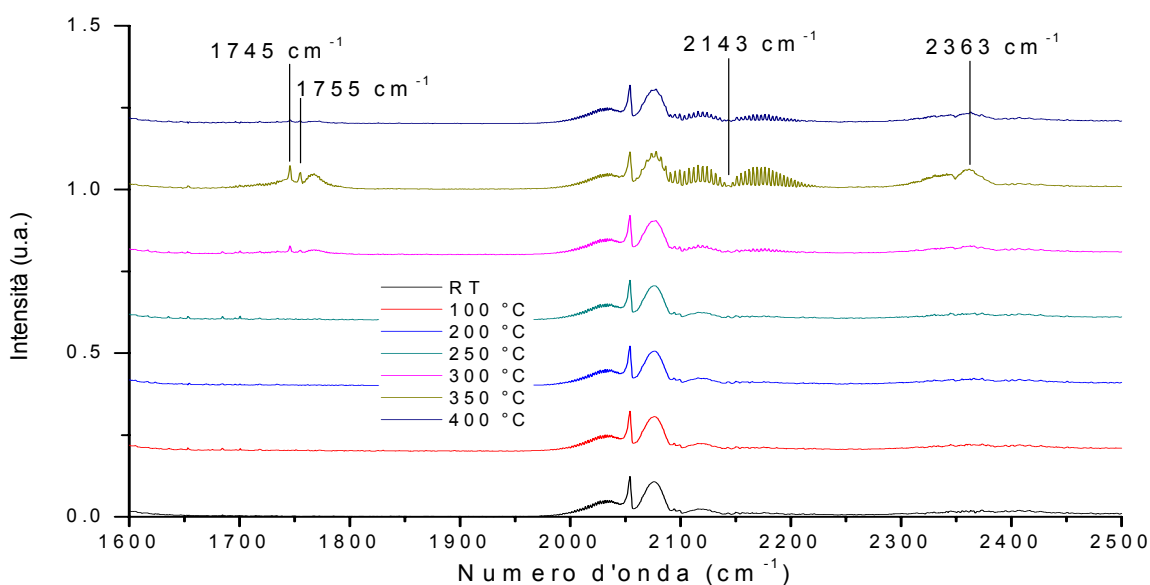


Figura 25: spettri IR della regione tra 1600 e 2500 cm^{-1} ottenuti durante l'esposizione di LCC a metanolo puro alle diverse temperature.

In Figura 25 si può osservare come siano infatti riscontrabili i picchi relativi ad alcuni prodotti alla temperatura di 350°C, tali picchi sono caratterizzati da bassa intensità alle temperature di 300 e 400°C. In particolare sono visibili i segnali dovuti all'acido formico (1745 cm⁻¹), al metilformiato (1755 cm⁻¹)⁽³²⁾ e quelli indicativi della formazione di CO e CO₂ (rispettivamente a 2143 cm⁻¹ e 2363 cm⁻¹).

L'attività di LCC è stata poi studiata nei confronti di vapori di etanolo puri. In Figura 26 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi al quadrupolo.

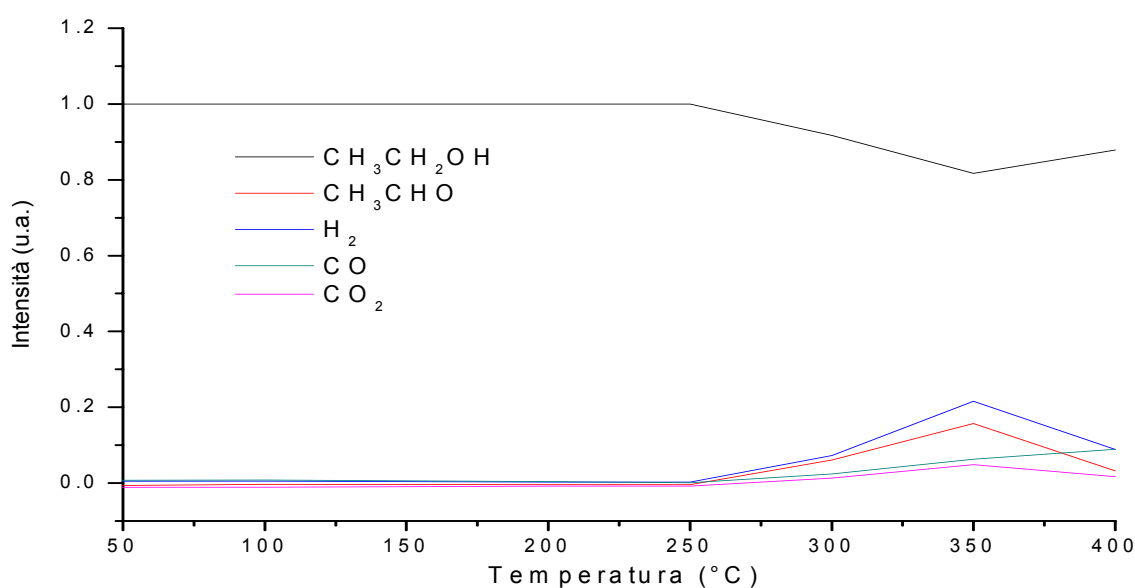
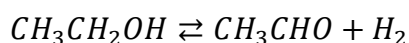


Figura 26: risultati QMS ottenuti per etanolo ($m/z = 31$), acetaldeide ($m/z = 29$), idrogeno ($m/z = 2$), monossido di carbonio ($m/z = 28$), anidride carbonica ($m/z = 44$) alle diverse temperature durante il test eseguito con vapori di etanolo puro su LCC.

Si può osservare come l'attività si possa riscontrare a partire dalla temperatura di 300°C ed abbia un massimo a 350°C per poi tornare a diminuire a 400°C. Come nel caso precedente con il metanolo, anche in questo caso l'attività generale non può considerarsi elevata. Facendo un confronto con i dati ottenuti dall'analisi IR i cui risultati sono riportati in Figura 27, si può osservare come anche in questo caso i dati vengano confermati. E' possibile, infatti, notare come l'intensità del picco a 1745 cm⁻¹ relativo all'acetaldeide⁽³²⁾ raggiunga la massima intensità a 350°C e sia invece meno intenso alle temperature di 300 e 400°C. L'incremento di acetaldeide è accompagnato da quello di idrogeno. Questi prodotti possono essere ricondotti alla reazione di deidrogenazione dell'alcol etilico⁽³³⁾



Unico altro prodotto osservabile si può riscontrare alla temperatura di 400°C, il picco osservabile a 950 cm⁻¹ sullo spettro IR in Figura 27 è infatti riconducibile all'etilene la cui formazione è dovuta alla reazione di disidratazione dell'alcool⁽³³⁻³⁶⁾.

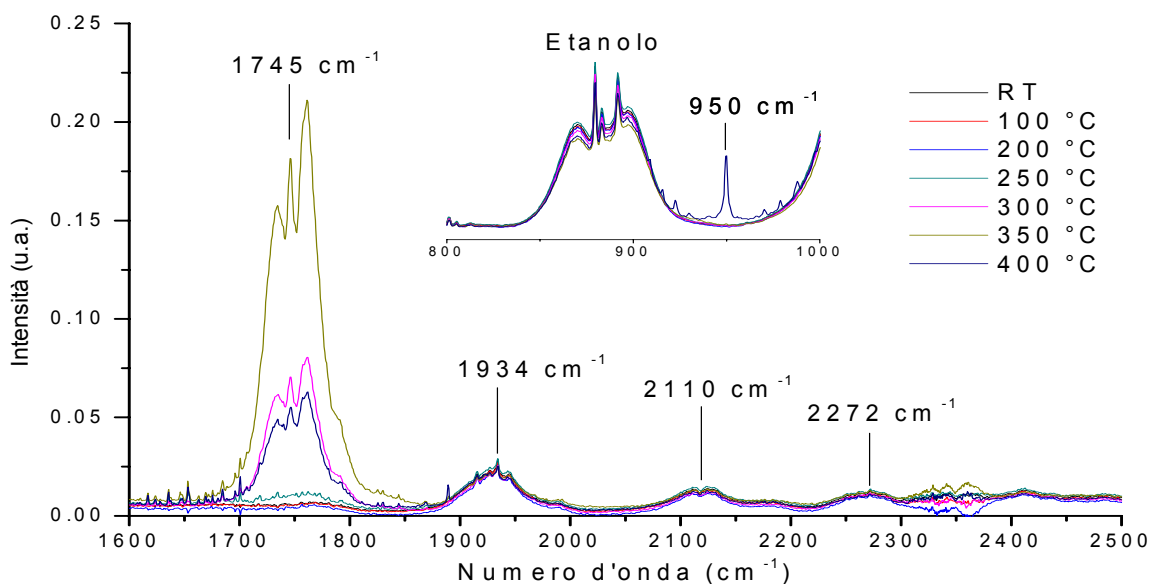


Figura 27: spettri IR della regione tra 1600 e 2500 cm⁻¹ ottenuti durante l'esposizione di LCC a etanolo puro. Nel riquadro è riportata la regione tra 800 e 1000 cm⁻¹.

In Tabella 9 sono stati riportati i valori calcolati di conversione del combustibile, sia metanolo che etanolo, e di resa per l'idrogeno ed il monossido di carbonio per le reazioni con gli alcoli puri. Come detto precedentemente i valori ottenuti indicano in generale una bassa attività. E' possibile comunque notare come questa sia maggiore per la reazione con etanolo rispetto al metanolo e come sia eguale nei due casi la temperatura di massima reattività (350°C).

Tabella 9: dati di resa per l'idrogeno e di conversione ottenuti dalla reazione di metanolo ed etanolo puri su LCC. I valori sono stati calcolati utilizzando le misure QMS.

	Temperatura massima reattività (°C)	Conv. (%)	Resa H ₂ (%)	Resa CO (%)
LCC + CH ₃ OH	350	4	1	< 1
LCC + CH ₃ CH ₂ OH	350	18	3	N.D. [†]

[†] N.D.= non dichiarata in quanto non rilevabile

Attività nell'ossidazione di Metanolo ed Etanolo in flusso di O₂

L'attività di LCC è stata studiata anche per la reazione di ossidazione di metanolo ed etanolo, condotta aggiungendo al gas di trasporto (argon) ossigeno puro in largo eccesso rispetto al combustibile.

Come per le misure precedenti sono stati raccolti i dati al quadrupolo e gli spettri IR alle diverse temperature. In Figura 28 sono riportati i risultati dell'analisi QMS relativa alla reazione con ossigeno del metanolo.

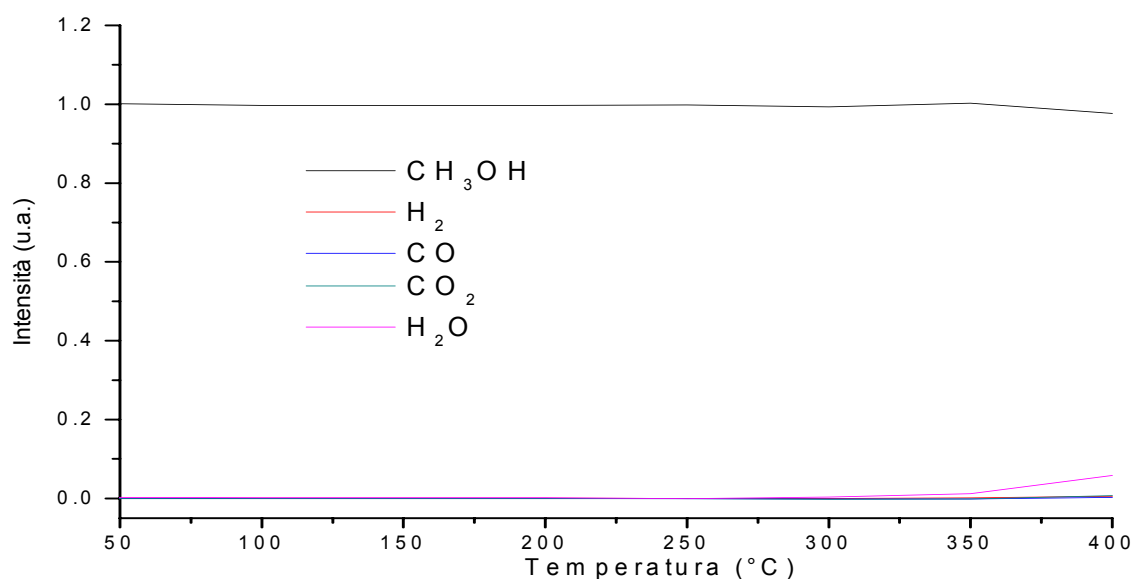


Figura 28: risultati QMS ottenuti durante la reazione di ossidazione in flusso di ossigeno del metanolo su LCC alle diverse temperature; sono riportati i valori di metanolo ($m/z = 29$), idrogeno ($m/z = 2$), monossido di carbonio ($m/z = 28$), anidride carbonica ($m/z = 44$) e acqua ($m/z = 18$).

L'attività risulta essere estremamente bassa e non trascurabile solo alla temperatura di 400°C dove si nota un leggero aumento nell'intensità del segnale relativo all'acqua. Questi dati vengono confermati anche dallo studio degli spettri IR riportati in Figura 29.

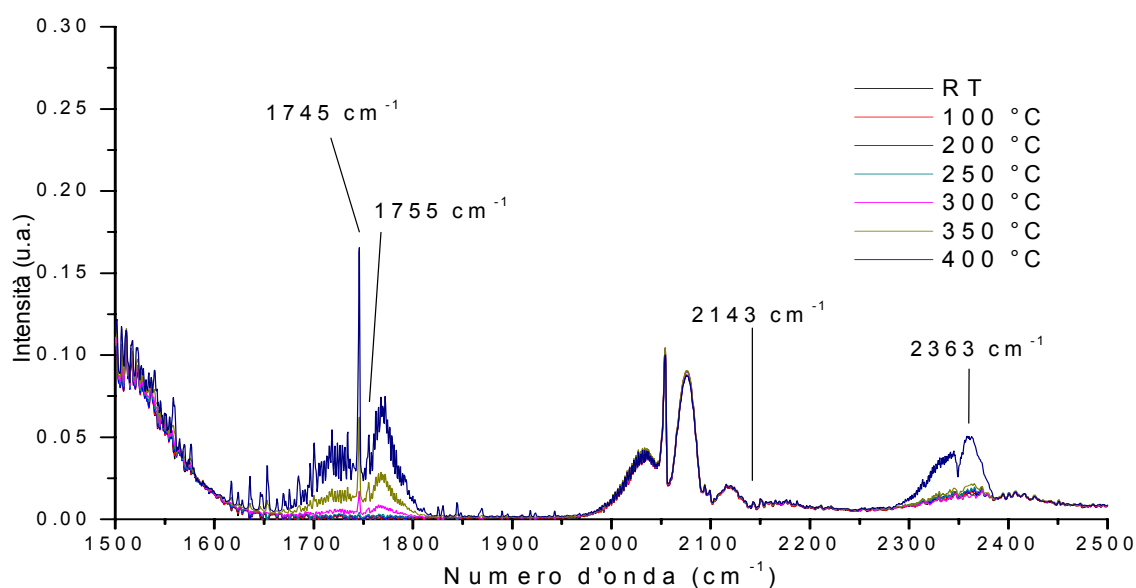
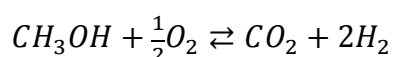


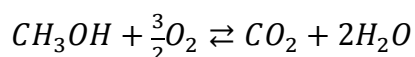
Figura 29: spettri IR ottenuti durante la reazione di ossidazione in flusso di ossigeno del metanolo su LCC alle diverse temperature. E' riportato l'intervallo spettrale tra 1500 e 2500 cm^{-1} .

E' possibile osservare come solo alla temperatura di 400°C sia visibile un debole picco a 1745 cm^{-1} relativo all'acido formico⁽³²⁾. Altro picco visibile a 400°C è quello dovuto alla CO_2 (2363 cm^{-1}) mentre non sono osservabili picchi che suggeriscono la formazione di CO (a 2143 cm^{-1}).

La presenza di questi prodotti può essere spiegata dalla reazione di ossidazione parziale del metanolo qui in seguito riportata



questa reazione descrive l'ossidazione parziale del metanolo per dare anidride carbonica e idrogeno e avviene per quantità stechiometricamente insufficienti di ossigeno. Dato l'eccesso di tale gas utilizzato nella prova ciò può essere dovuto ad un tempo di contatto troppo breve del gas con il campione. La formazione di acqua come prodotto porta ad affermare che abbia luogo anche la reazione di ossidazione completa del metanolo



e il picco dell'acido formico, infine, essere spiegato con la reazione di deidrogenazione a formaldeide e immediata ossidazione ad acido.

Per quanto riguarda invece le analisi eseguite per la reazione di ossidazione in flusso di O_2 dell'etanolo i risultati QMS sono riportati in Figura 30.

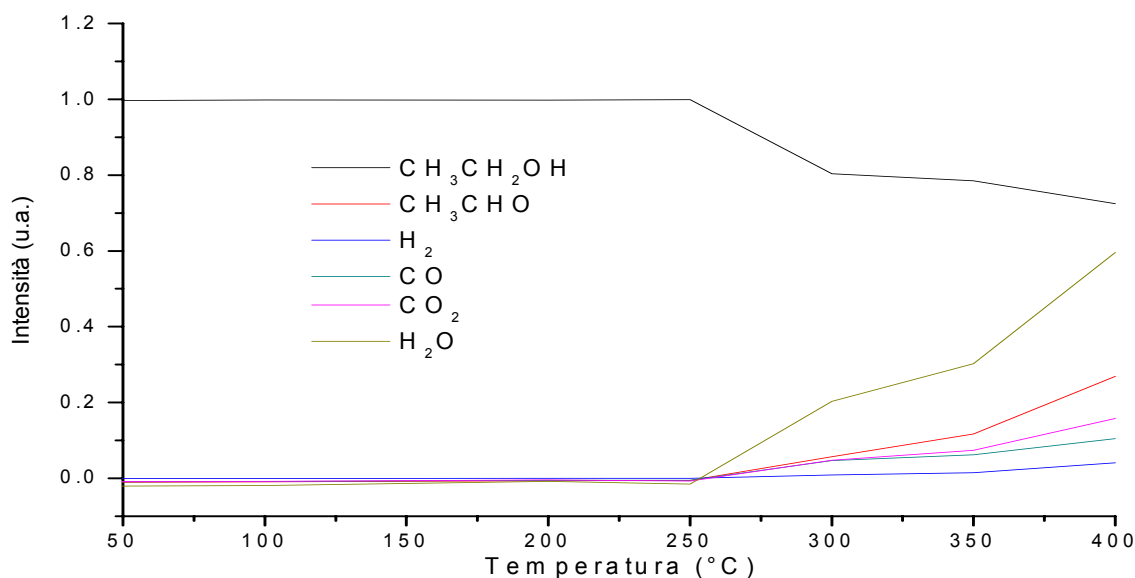


Figura 30: risultati QMS ottenuti durante la reazione di ossidazione dell'etanolo su LCC alle diverse temperature; sono riportati i valori di etanolo ($m/z = 31$), acetaldeide ($m/z = 29$), idrogeno ($m/z = 2$), monossido di carbonio ($m/z = 28$), anidride carbonica ($m/z = 44$) e acqua ($m/z = 18$).

In questo caso è rilevabile una reattività maggiore rispetto al caso precedente a partire dalla temperatura di 300°C, reattività che aumenta poi fino alla temperatura di 400°C. Gli spettri IR raccolti hanno confermato questa tendenza come mostrato in Figura 31. Si può osservare, in questo caso, come sia visibile il picco relativo all'acetaldeide a 1745 cm^{-1} a partire dalla temperatura di 300°C sino al massimo di intensità a 400°C, temperatura alla quale risulta visibile anche il picco relativo alla formazione di CO_2 a 2363 cm^{-1} che invece non era riscontrabile a temperature inferiori. Inoltre, sempre alla temperatura di massima reattività, si può notare la banda roto-vibrazionale dell'acqua con il minimo centrato a 1595 cm^{-1} .

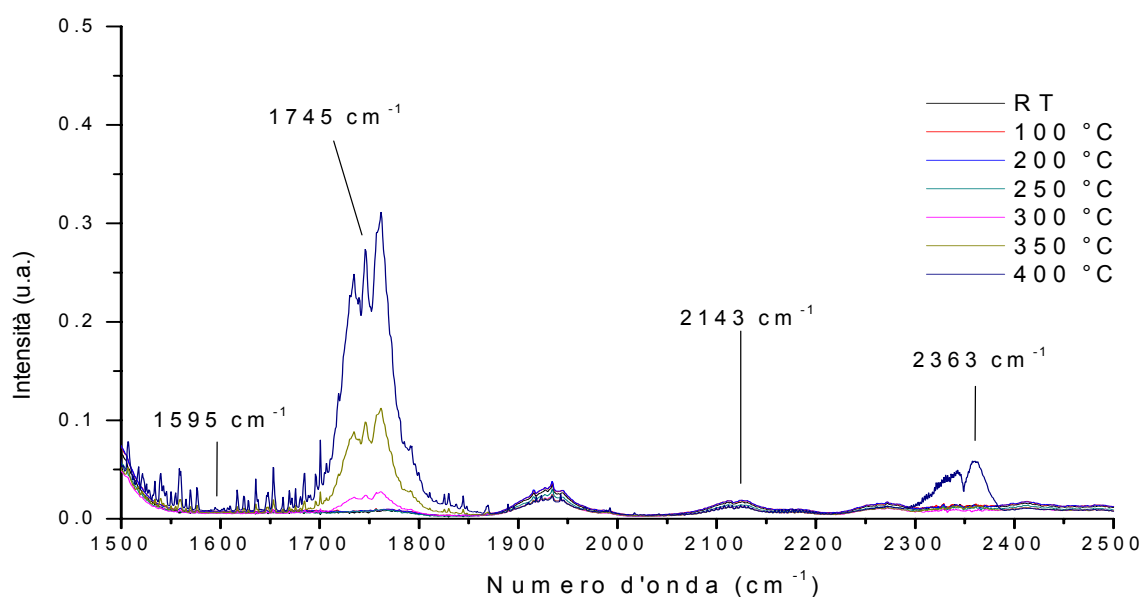


Figura 31: spettri IR ottenuti durante la reazione di ossidazione in flusso di O_2 dell'etanolo su LCC alle diverse temperature. E' riportato l'intervallo spettrale tra 1500 e 2500 cm^{-1} .

Sono riportati anche in questo caso in Tabella 10 i risultati di conversione e resa per l'idrogeno calcolati a partire dai dati QMS. I dati di conversione ottenuti confermano una maggiore attività nella reazione con etanolo.

Tabella 10: dati di resa per l'idrogeno e di conversione ottenuti per la reazione di ossidazione in flusso di O_2 di metanolo ed etanolo su LCC. I valori sono stati calcolati utilizzando le misure QMS.

	Temperatura massima reattività ($^{\circ}C$)	Conv. (%)	Resa H_2 (%)
LCC+ CH_3OH+O_2	400	2	N.D.
LCC+ $CH_3CH_2OH+O_2$	400	28	N.D.

Attività nella reazione di *steam-reforming* di Metanolo ed Etanolo

L'ultimo tipo di esperimento svolto su LCC consiste nella reazione di *steam-reforming* degli alcoli, per eseguire tale prova il gas di trasporto è stato fatto fluire attraverso una soluzione 1M in acqua di metanolo e di etanolo.

Sono stati riportati in Figura 32 i risultati QMS ottenuti per la prova con metanolo. E' possibile notare come si sia registrata attività catalitica già a partire dalla temperatura di 350 $^{\circ}C$ per arrivare poi ad osservare un'alta attività alla temperatura di 400 $^{\circ}C$ con formazione

di idrogeno in quantità elevate. E' possibile comunque notare anche la presenza di monossido di carbonio e anidride carbonica in quantità considerevoli.

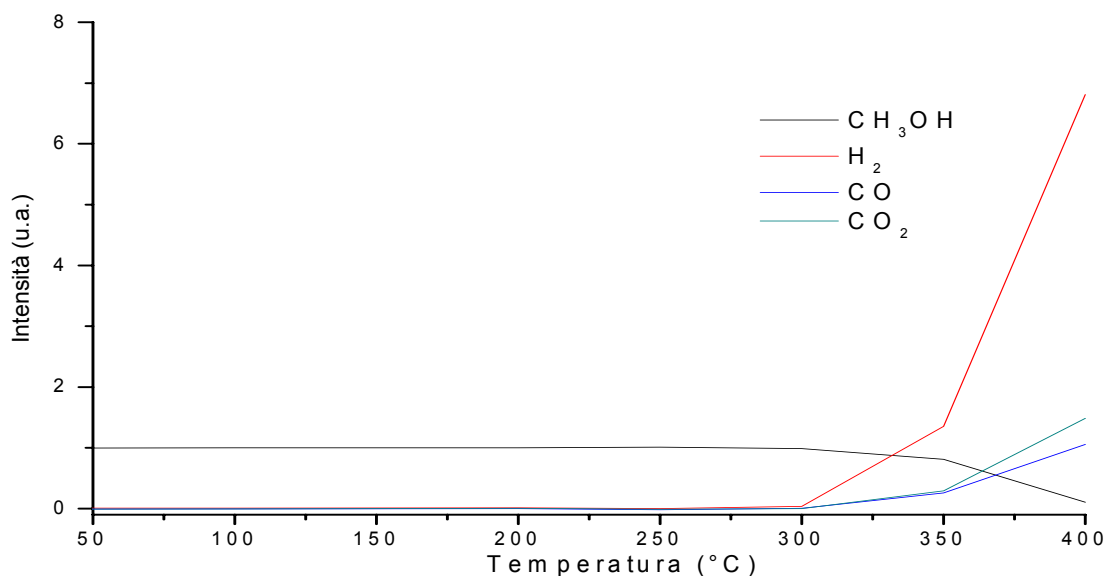


Figura 32: risultati QMS ottenuti durante metanolo ($m/z = 29$), idrogeno ($m/z = 2$), monossido di carbonio ($m/z = 28$), anidride carbonica ($m/z = 44$) alle diverse temperature per le misure di attività di LCC nella reazione di *steam-reforming* con soluzione acquosa di Metanolo 1M.

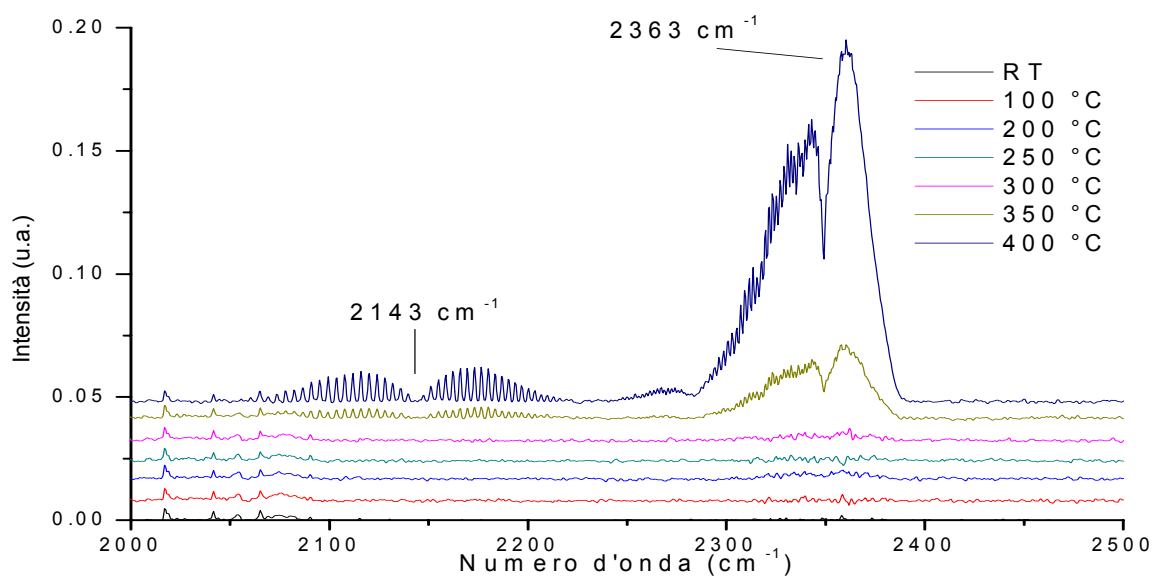
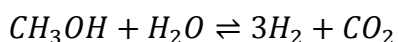


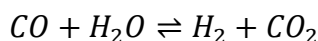
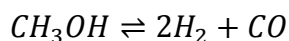
Figura 33: spettri IR della regione spettrale tra 2000 e 2500 cm^{-1} ottenuti durante l'esposizione di LCC a vapori di metanolo 1M in acqua.

In Figura 33 sono riportati gli spettri IR ottenuti per la reazione considerata; anche in questo caso è possibile notare come i risultati IR confermino i dati ottenuti dall'analisi al quadrupolo. Sono evidenti, infatti, i picchi appartenenti al monossido di carbonio a 2143 cm^{-1} e all'anidride carbonica a 2363 cm^{-1} entrambi i picchi, già presenti alla temperatura di 350°C , aumentano di intensità alla temperatura di 400°C .

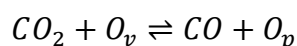
L'H₂ e la CO₂ sono prodotti dalla reazione di *steam-reforming*.^(37, 38)



È possibile invece spiegare⁽³⁹⁾ la presenza di monossido di carbonio, come prodotto intermedio, se la reazione precedente viene rappresentata come somma delle due reazioni di decomposizione del metanolo e di *water-gas-shift-reaction*:



non è possibile però trascurare la possibilità che avvenga il recupero di ossigeno da parte del sistema perovskitico sottraendolo a CO₂⁽⁴⁰⁾



dove O_v e O_p rappresentano rispettivamente una vacanza di ossigeno sulla perovskite e l'ossigeno perovskitico.

Per quanto riguarda le prove effettuate impiegando etanolo i dati raccolti con il quadrupolo sono riportati in Figura 34.

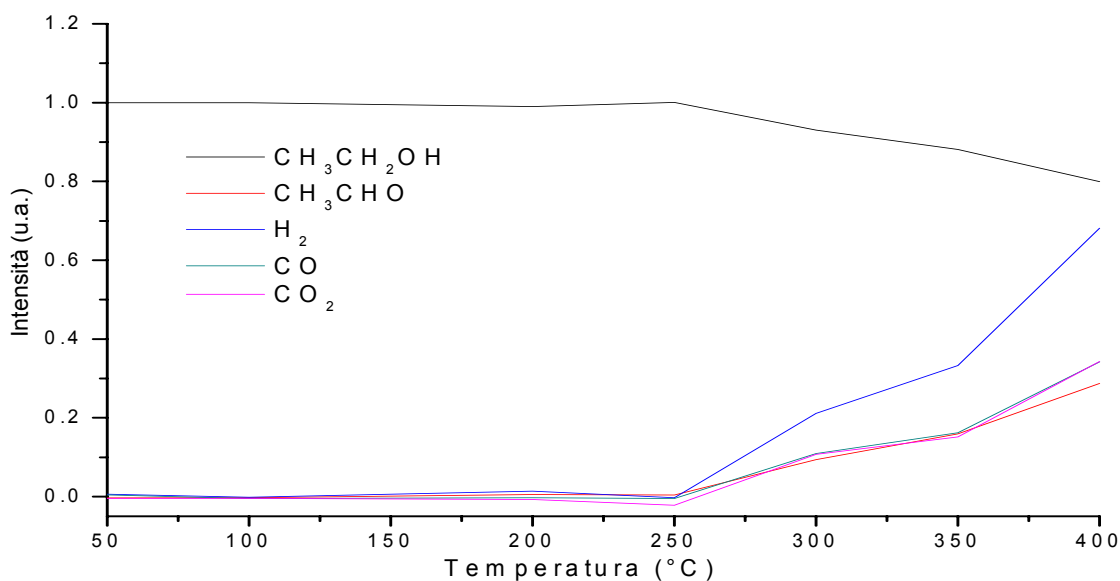


Figura 34: risultati QMS ottenuti durante la reazione di *steam-reforming* dell'etanolo su LCC alle diverse temperature; sono riportati i valori di etanolo ($m/z = 31$), acetaldeide ($m/z = 29$), idrogeno ($m/z = 2$), monossido di carbonio ($m/z = 28$) e anidride carbonica ($m/z = 44$).

In questo caso è possibile osservare attività a partire dalla temperatura di 300°C sino al massimo osservato alla temperatura di 400°C. Comparando i risultati ottenuti con il caso precedentemente esaminato è possibile notare come la reattività risulti notevolmente inferiore. I principali prodotti osservati sono, anche in questo, caso idrogeno, CO e CO₂, con in aggiunta acetaldeide. Gli spettri IR sono riportati, per le diverse temperature, in Figura 35.

E' importante notare come non siano in questo caso evidenti i picchi appartenenti a CO e CO₂ rispettivamente a 2143 e 2363 cm⁻¹.

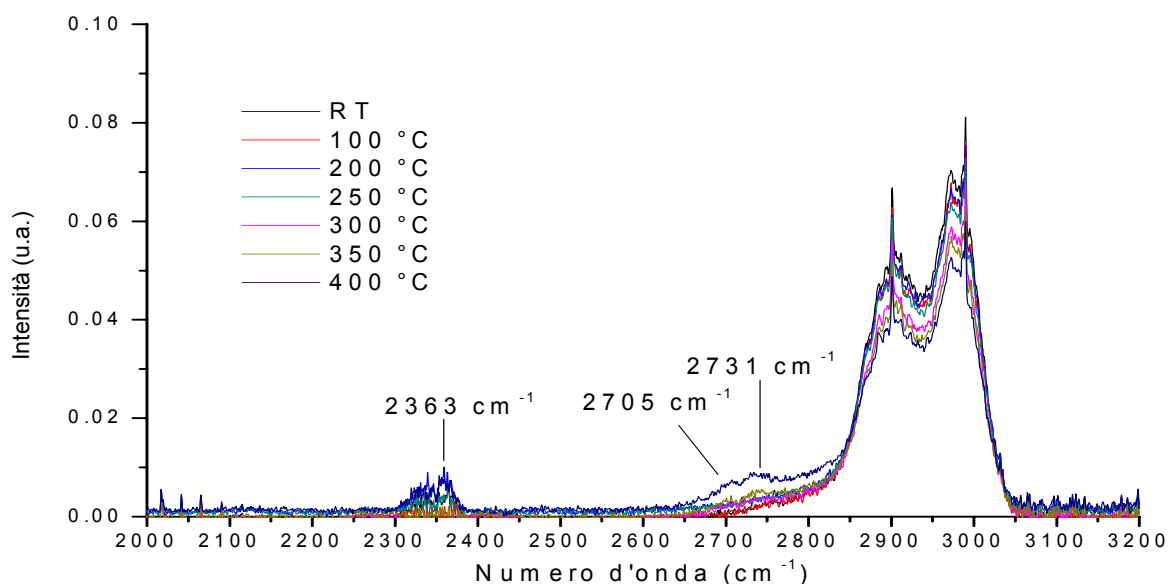


Figura 35: spettri IR della regione tra 2000 e 3200 cm⁻¹ ottenuti durante l'esposizione di LCC a vapori di etanolo 1M in acqua.

I picchi a 2705 e 2731 cm⁻¹, comunque molto poco intensi e riscontrati solo alla temperatura di massima attività a 400°C, sono riconducibili all'acetaldeide⁽³²⁾ e quindi alla reazione di deidrogenazione dell'alcool.

Il calcolo delle conversioni nei casi di reazione con metanolo ed etanolo sono riportati in Tabella 11. E' stato possibile in questo caso calcolare le rese per H₂, CO e CO₂ solo nel caso dello *steam-reforming* con metanolo.

Tabella 11: dati di resa per H₂, CO e CO₂ e di conversione ottenuti per la reazione *steam-reforming* di metanolo ed etanolo su LCC. I valori sono stati calcolati utilizzando le misure QMS.

	Temperatura massima reattività (°C)	Conv. (%)	Resa H ₂ (%)	Resa CO (%)	Resa CO ₂ (%)
LCC + CH ₃ OH 1M	400	90	40	14	41
LCC + CH ₃ CH ₂ OH 1M	400	20	N.D.	N.D.	N.D.

Innanzitutto è da notare come l'attività sia risultata molto maggiore nel caso della reazione con metanolo, diversamente dai casi precedenti, il valore di conversione in questo caso risulta infatti notevolmente più alto.

Attività catalitica di CuO

Le prove effettuate per il campione LCC sono state ripetute nelle stesse condizioni sperimentali anche per CuO che, va ripetuto, risultava essere il contaminante principale negli studi preliminari di reattività della perovskite trattata a minore temperatura, già citata in questo elaborato per la sua buona attività catalitica.

Attività con vapori di Metanolo ed Etanolo

I risultati ottenuti dall'elaborazione dei dati QMS nella prova di attività con metanolo sono riportati in Figura 36.

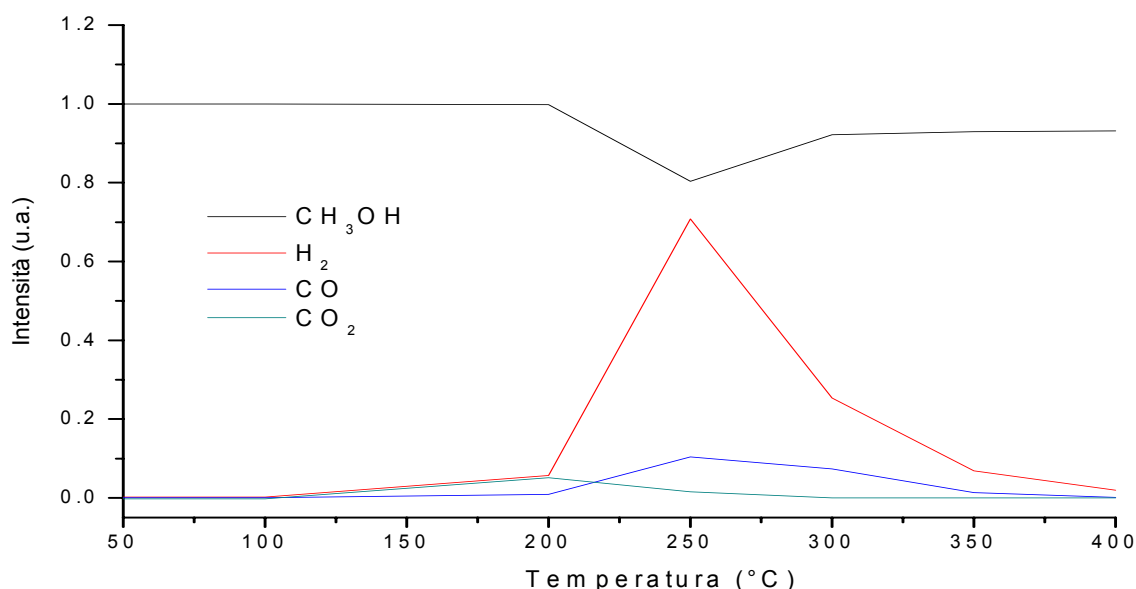


Figura 36: risultati QMS ottenuti per metanolo ($m/z = 29$), idrogeno ($m/z = 2$), monossido di carbonio ($m/z = 28$), anidride carbonica ($m/z = 44$) alle diverse temperature, durante il test eseguito con vapori di metanolo puro su CuO.

L'attività minima si riscontra alla temperatura di 200°C e si nota un picco di massima attività alla temperatura di 250°C mentre a temperature più elevate l'intensità dei segnali dei prodotti torna a decrescere sino a tornare prossima a zero. I prodotti principali rilevati si osservano essere H₂ e CO. Tali risultati vengono confermati dallo studio degli spettri IR riportati in Figura 37.

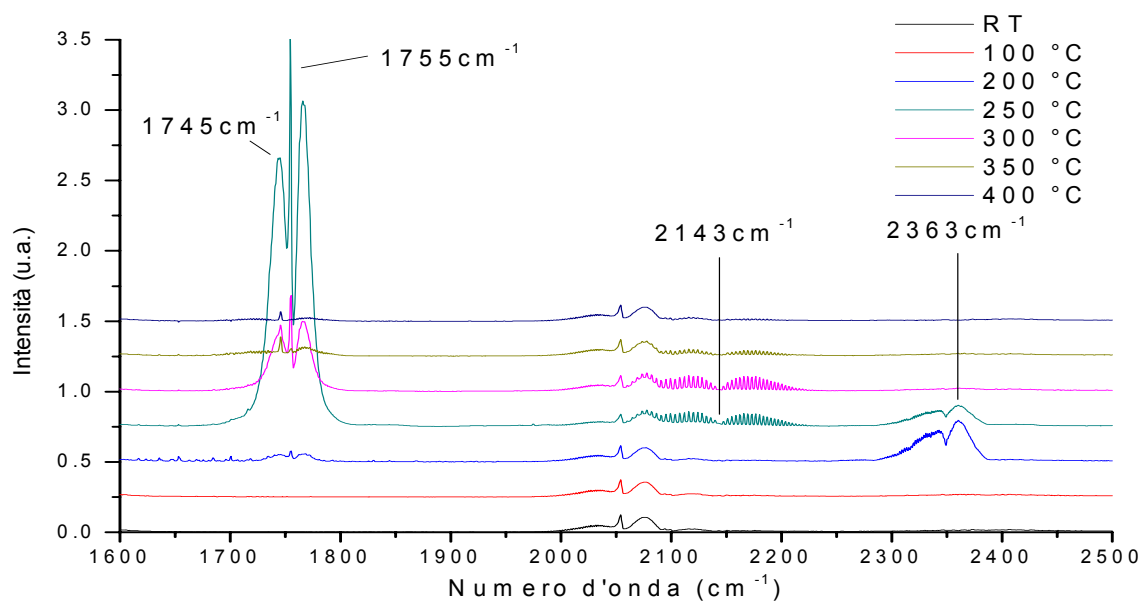


Figura 37: spettri IR della regione spettrale tra 1600 e 2500 cm^{-1} , ottenuti durante l'esposizione di CuO a metanolo puro.

Osservando in dettaglio gli spettri si può vedere come alla temperatura di 200°C sia visibile il picco più intenso dell'anidride carbonica (2363 cm^{-1}) che diminuisce di intensità con l'incremento della temperatura di reazione. A 250°C è possibile osservare la massima intensità dei picchi dovuti ad acido formico e metilformiato⁽³²⁾ rispettivamente a 1745 e 1755 cm^{-1} e del picco roto-vibrazionale di CO (2143 cm^{-1}). Alla temperatura successiva, 300°C, si nota un abbassamento generale nella formazione dei prodotti, il picco della CO_2 scompare mentre i picchi di CO, acido formico e metilformiato diminuiscono di intensità per poi divenire anch'essi trascurabili alla temperatura di 400°C. I risultati ottenuti suggeriscono che intorno a 200°C il CuO divenga attivo nella completa ossidazione dell'alcool ma che già a 250°C divengano prevalenti le reazioni di parziale ossidazione che portano alla formazione di CO, acido formico, metilformiato. Ciò potrebbe essere dovuto ad un processo di riduzione della superficie del catalizzatore. Va anche notato come anche nel caso del campione LCC l'attività nei confronti del solo metanolo presenti un andamento a massimo (temperatura di massima attività a 350°C) ed i prodotti siano sostanzialmente gli stessi. A differenza di quanto osservato per CuO, tuttavia, nel caso di LCC i prodotti di ossidazione totale e parziale paiono formarsi contemporaneamente.

La stessa prova eseguita per etanolo ha restituito i risultati riportati in Figura 38 per quanto riguarda il QMS e in Figura 39 per quanto relativo ai dati IR. L'attività, se confrontata con il caso del metanolo, risulta generalmente superiore ma si osserva uno spostamento della massima attività a temperature più alte (massimo a 300°C) pur mantenendo lo stesso

andamento a massimo. I prodotti osservati risultano essere idrogeno e acetaldeide e in misura minore CO e CO₂. Analizzando gli spettri IR raccolti e riportati in Figura 39 si può infatti osservare come siano presenti i picchi relativi alla formazione di acetaldeide (1745, 2705 e 2731 cm⁻¹)⁽³²⁾. Non sono però visibili i picchi riferibili a CO e CO₂. In questo caso, dunque, a differenza di quanto osservato nel caso del metanolo, la reazione di ossidazione parziale risulta prevalente da subito suggerendo un diverso meccanismo di interazione. Vale altresì la pena di ricordare che la reazione di deidrogenazione è stato osservato essere la reazione prevalente anche nel caso di LCC.

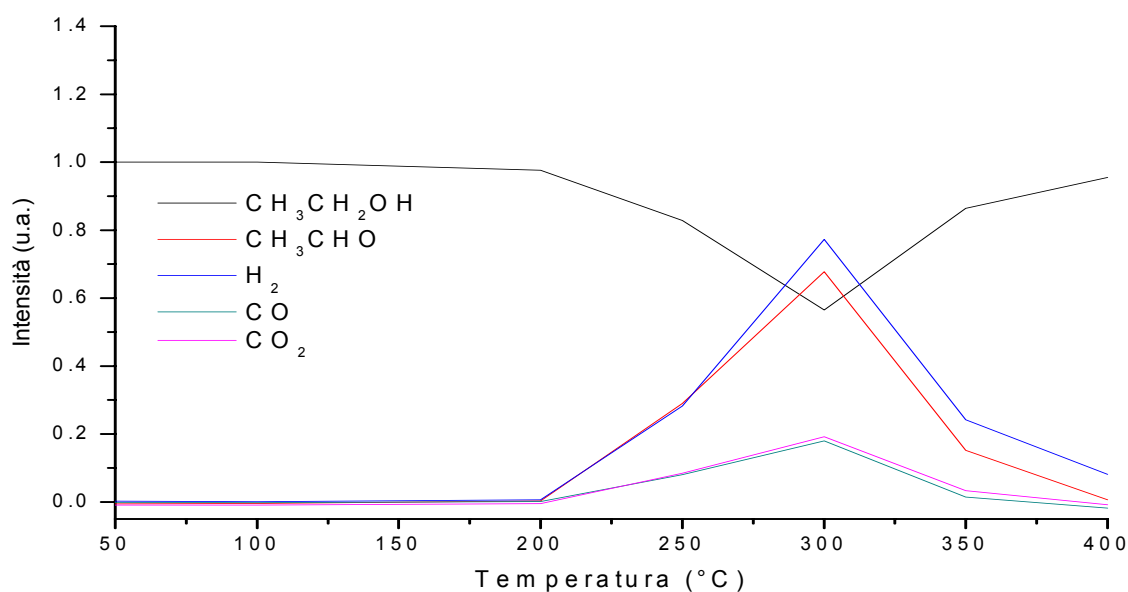


Figura 38: risultati QMS ottenuti per etanolo ($m/z = 31$), acetaldeide ($m/z = 29$), idrogeno ($m/z = 2$), monossido di carbonio ($m/z = 28$), anidride carbonica ($m/z = 44$) alle diverse temperature, durante il test eseguito con vapori di etanolo puro su CuO.

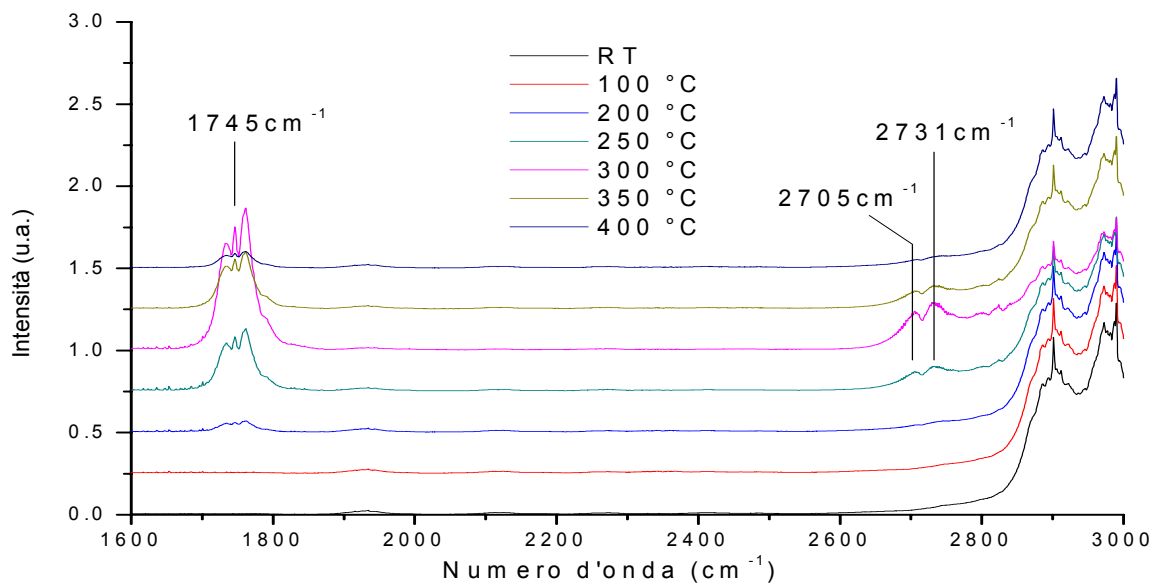


Figura 39: spettri IR della regione spettrale tra 1600 e 2500 cm⁻¹ ottenuti durante l'esposizione di LCC a etanolo puro.

I valori calcolati di conversione e resa per le reazioni prese in esame sono stati riportati in Tabella 12. E' possibile osservare come l'attività sia risultata maggiore nella reazione con etanolo, che in quella con metanolo (come indicato dalla conversione maggiore), e come venga confermata la formazione di idrogeno come prodotto principale originato, essenzialmente, dalla deidrogenazione dell'alcool ad aldeide. E', infine, interessante il confronto con i dati equivalenti ottenuti per LCC: anche in questo caso, infatti, la conversione è maggiore per l'etanolo che per il metanolo ma le rese sono inferiori (vedi Tabella 9).

Tabella 12: dati di resa per H₂ CO e CO₂ e di conversione ottenuti per la reazione di metanolo ed etanolo su CuO. I valori sono stati calcolati utilizzando le misure QMS.

	Temperatura massima reattività (°C)	Conv. (%)	Resa H ₂ (%)	Resa CO (%)	Resa CO ₂ (%)
CuO + CH ₃ OH	250	20	8	3	< 1
CuO + CH ₃ CH ₂ OH	300	44	13	N.D.	N.D.

Attività nell'ossidazione di Metanolo ed Etanolo in flusso di O₂

Sono stati riportati in Figura 40 i dati QMS raccolti per la prova di attività nella reazione di ossidazione con metanolo. In questo caso va osservato come la reattività, che si può notare a partire dalla temperatura di 300°C, aumenti considerevolmente alla temperatura di 350°C e si mantenga poi pressoché costante alla temperatura di 400°C. I prodotti formati sono prevalentemente CO₂ e H₂O mentre solo in minore quantità è possibile osservare la formazione di CO.

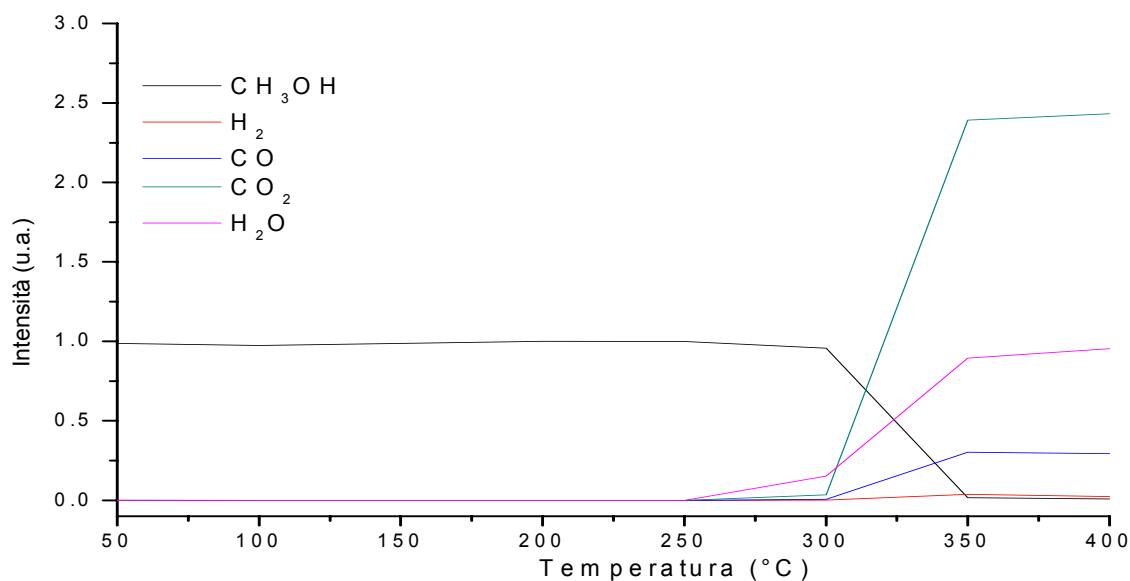


Figura 40: risultati QMS ottenuti nella reazione di ossidazione in flusso di O_2 del metanolo su CuO alle diverse temperature; sono riportati i valori di metanolo ($m/z = 29$), idrogeno ($m/z = 2$), monossido di carbonio ($m/z = 28$), anidride carbonica ($m/z = 44$) e acqua ($m/z = 18$).

Osservando, inoltre, gli spettri IR riportati in Figura 41, sono chiaramente visibili i picchi riconducibili a CO_2 (a 2363 cm^{-1} ; estremamente intenso), e all'acqua (minimo centrato a 1595 cm^{-1} ⁽³²⁾). La banda roto-vibrazionale del monossido del carbonio, normalmente centrata a 2143 cm^{-1} non risulta invece osservabile negli spettri raccolti.

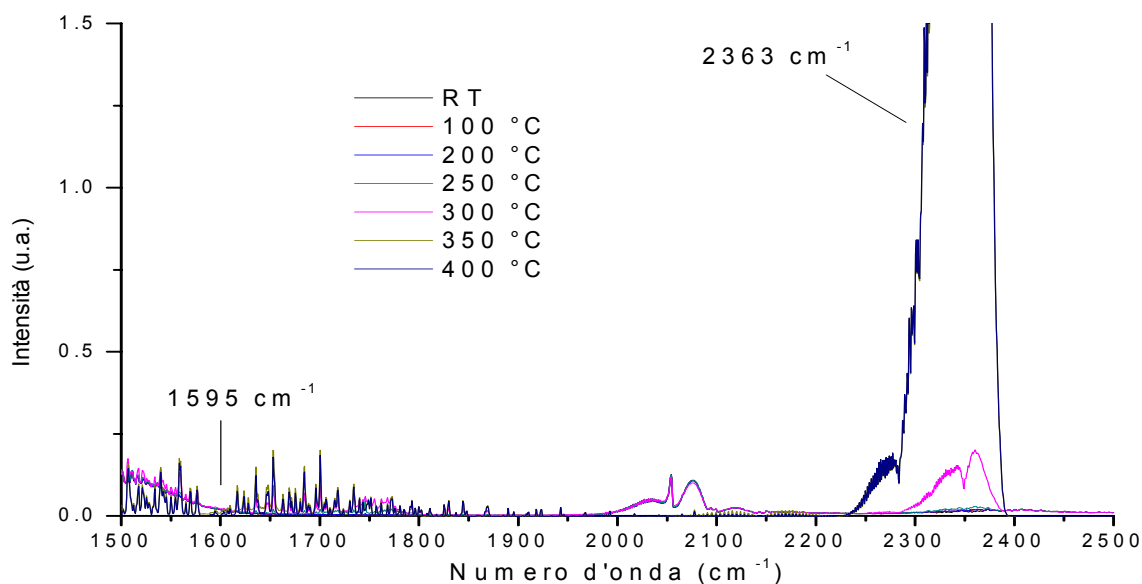
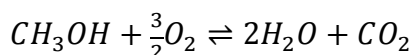


Figura 41: spettri IR ottenuti nella reazione di ossidazione in flusso di O_2 del metanolo su CuO alle diverse temperature. E' riportato l'intervallo spettrale tra 1500 e 2500 cm^{-1} .

La formazione dei prodotti osservati può facilmente essere spiegata osservando la reazione di ossidazione completa del metanolo:



mentre le reazioni di ossidazione parziale risulterebbero in questo caso delle vie di reazione minoritarie. Vale la pena sottolineare come, nel caso di LCC, non solo l'attività sia risultata nettamente inferiore ma si siano anche osservate tracce di prodotti di ossidazione parziale. Questi ultimi prodotti che non sono risultati evidenti nel caso del CuO.

Esaminando l'attività con etanolo sono stati invece ottenuti i risultati riportati Figura 42.

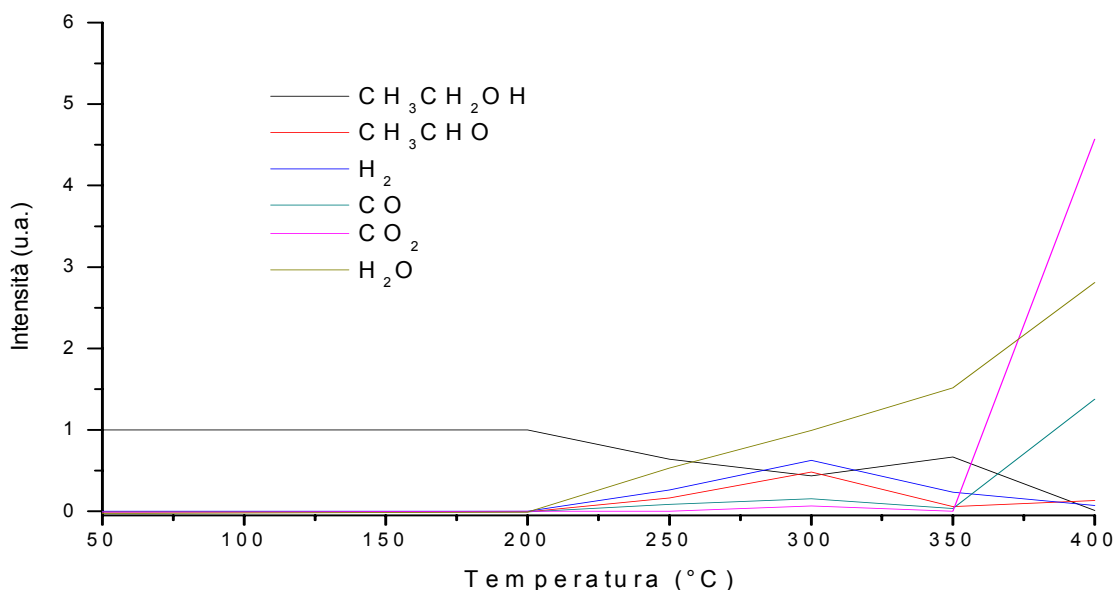


Figura 42: risultati QMS ottenuti nella reazione di ossidazione in flusso di O₂ dell'etanolo su CuO alle diverse temperature; sono riportati i valori di etanolo (m/z = 31), acetaldeide (m/z = 29), idrogeno (m/z = 2), monossido di carbonio (m/z = 28), anidride carbonica (m/z = 44) e acqua (m/z = 18).

In questo caso i dati indicano una situazione leggermente più complicata delle precedenti. L'attività ha inizio alla temperatura di 250°C con la formazione principalmente di acqua, idrogeno e acetaldeide. La reattività aumenta poi, arrivando ad un picco, alla temperatura successiva, anche in questo caso i prodotti principali risultano essere quelli precedentemente elencati. La tendenza però non continua alla temperatura di 350°C ove si nota una diminuzione, seppur lieve, dell'attività, un ulteriore aumento nella formazione di H₂O ma una diminuzione notevole nella formazione di H₂ ed acetaldeide. Infine alla temperatura di 400°C l'attività torna ad aumentare in maniera notevole, la formazione di acqua continua ad accrescere ma si ha anche un aumento considerevole nella formazione dei due prodotti fino ad ora non osservati CO ed in particolar modo CO₂. Gli spettri IR raccolti indicano risultati leggermente differenti. Innanzitutto va notato infatti come siano visibili i picchi appartenenti a CO e CO₂ (2143 e 2363 cm⁻¹ rispettivamente) già alla temperatura di 350°C, temperatura alla quale i dati QMS non ne indicavano la presenza. Sono poi visibili, a conferma dei dati raccolti

al quadrupolo, i picchi roto-vibrazionali centrati a 1595 cm^{-1} dell'acqua e il picco a 1745 cm^{-1} riconducibile all'acetaldeide.

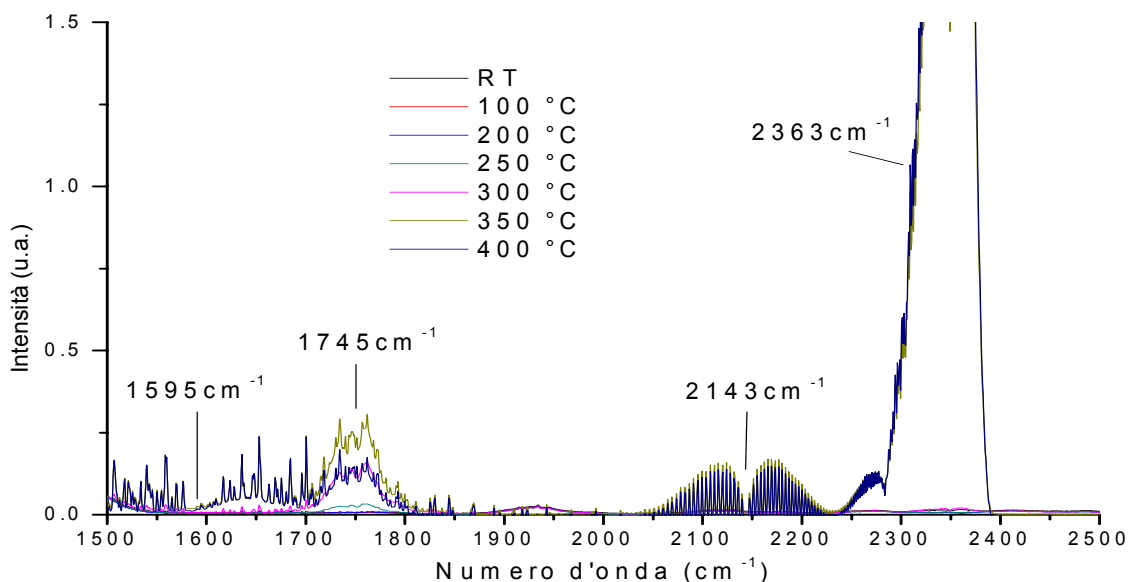


Figura 43: spettri IR per la reazione di ossidazione in flusso di O_2 dell'etanolo su CuO alle diverse temperature. E' riportato il settore tra 1500 e 2500 cm^{-1} .

Il comportamento inusuale osservato al quadrupolo alla temperatura di 350°C può essere facilmente spiegato tenendo in considerazione che in queste condizioni sperimentali il mantenere la temperatura costante durante la misura risultava estremamente complesso e, proprio alla temperatura di 350°C si sono riscontrate delle forti oscillazioni anche di 20°C . Tale incostanza nella temperatura implica una variazione accentuata dell'attività registrata e permette quindi di spiegare il valore insolito riscontrato. I dati IR e QMS, nel loro insieme, permettono, tuttavia, di affermare che a $200\text{-}250^\circ\text{C}$ divenga evidente la reazione di deidrogenazione dell'etanolo ad acetaldeide ed H_2 . A temperature maggiori di 350°C , tuttavia questa reazione diviene assai meno evidente mentre l'ossidazione totale a CO_2 e H_2O prevale. La presenza di CO permette comunque di escludere che tale reazione sia esclusiva. Un risultato simile è stato osservato anche nel caso di LCC. Anche nel caso di LCC la reazione di deidrogenazione precede quella di formazione di CO_2 .

Le rese e la conversione per le reazioni di ossidazione catalizzate da CuO sono riportate in Tabella 13. Le conversioni risultano in questo caso estremamente elevate, ad indice di una elevata attività catalitica dell'ossido di rame. E' inoltre possibile osservare come il prodotto principale risulti essere l'anidride carbonica, la cui resa è infatti molto elevata, mentre per quanto concerne la formazione di idrogeno si abbiano valori trascurabili.

Tabella 13: dati di resa per H₂, CO e CO₂ e di conversione ottenuti per la reazione ossidazione in flusso di O₂ di metanolo ed etanolo su CuO. I valori sono stati calcolati utilizzando le misure QMS.

	Temperatura massima reattività (°C)	Conv. (%)	Resa H ₂ (%)	Resa CO (%)	Resa CO ₂ (%)
CuO + CH ₃ OH + O ₂	400	99	N.D.	7	68
CuO + CH ₃ CH ₂ OH + O ₂	400 (350) [‡]	99	N.D.	12	52

Attività nella reazione di *steam-reforming* di Metanolo ed Etanolo

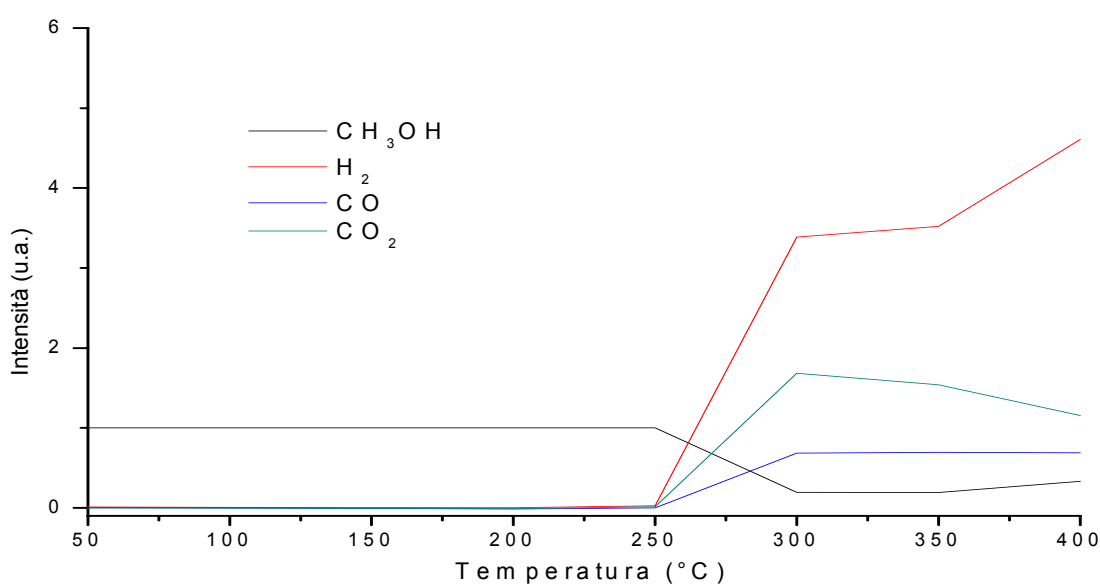


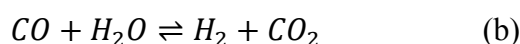
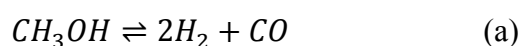
Figura 44: risultati QMS ottenuti per metanolo ($m/z = 29$), idrogeno ($m/z = 2$), monossido di carbonio ($m/z = 28$), anidride carbonica ($m/z = 44$) alle diverse temperature per le misure di attività di CuO nella reazione di *steam-reforming* con soluzione acquosa di Metanolo 1M.

I dati ottenuti al quadrupolo per l'attività catalitica nella reazione di *steam-reforming* del metanolo sono riportati in Figura 44. L'attività si osserva dalla temperatura di 300°C, temperatura alla quale risulta essere inoltre massima. A 350°C si ha una lieve diminuzione nell'intensità del segnale appartenente a CO₂ mentre si mantengono pressoché costanti gli altri segnali, infine alla temperatura massima studiata di 400°C è stata osservata una ulteriore diminuzione nella formazione di anidride carbonica, accompagnata però da un aumento di intensità nel segnale appartenente all'idrogeno.

[‡] E' indicata la temperatura di massima attività riscontrata dallo studio dei dati QMS, tra parentesi la massima temperatura ricavata dagli spettri IR

Osservando gli spettri IR riportati in Figura 45 si ha conferma dei dati precedenti: focalizzando l'attenzione sul picco a 2363 cm^{-1} appartenente alla CO_2 si osserva, infatti, come questo abbia un massimo alla temperatura di 300°C per poi diminuire di intensità alle temperature successive. Alla temperatura di 400°C si può osservare anche la banda, seppur di bassa intensità, relativa ai moti roto-vibrazionali del CO centrata a 2143 cm^{-1} .

Questo comportamento può essere spiegato osservando nuovamente la reazione di *steam-reforming* considerata come somma delle due reazioni:



E' possibile ipotizzare come alla temperatura di 300°C la reazione "b" porti alla quasi totale scomparsa del CO come prodotto intermedio rendendo rilevabili quindi solo i segnali relativi a idrogeno e anidride carbonica. Alla temperatura di 350°C la lieve diminuzione del segnale relativo a CO_2 accompagnato però da una non evidente variazione del segnale del combustibile si può interpretare come relativo ad una diminuzione nella formazione di questo prodotto ad opera della reazione "b". Tale ipotesi può considerarsi confermata osservando come alla temperatura di 400°C si noti all'IR la comparsa della banda roto-vibrazionale del monossido di carbonio. Questo fenomeno sarebbe compatibile con una non completa conversione ad opera della reazione "b" di CO a CO_2 che rende quindi osservabile il prodotto intermedio formato da "a".

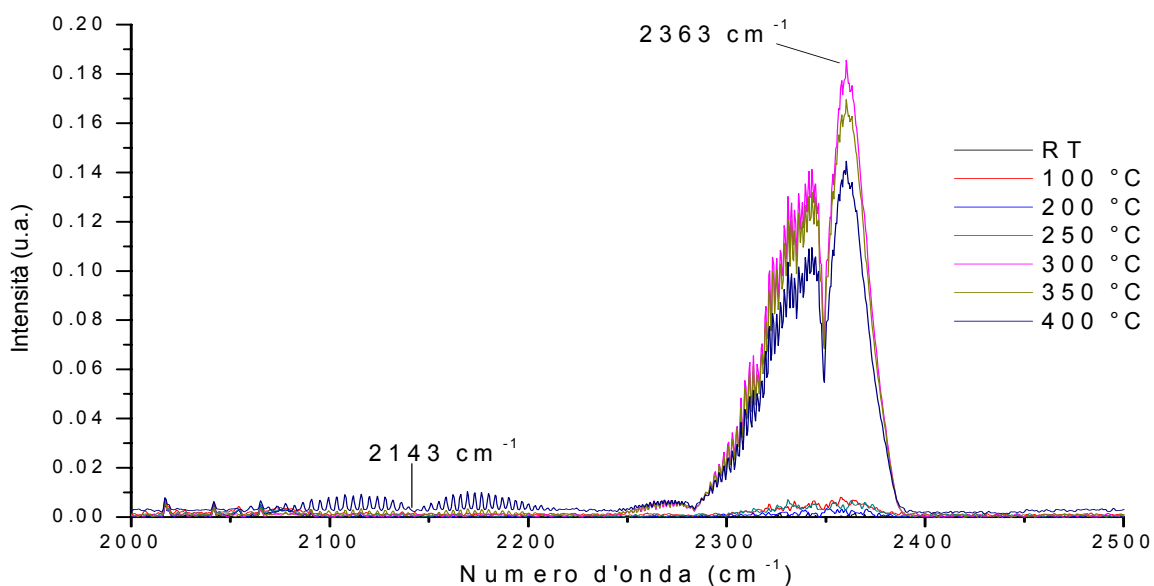


Figura 45: spettri IR della regione tra 2000 e 2500 cm^{-1} ottenuti dopo l'esposizione di CuO a vapori di metanolo 1M in acqua.

Lo studio della reazione con etanolo ha prodotto i risultati riportati in Figura 46 per il QMS. L'attività risulta essere già notevole alla temperatura di 300°C e crescere fino ad un massimo alla temperatura di 350°C con formazione maggioritaria di H₂ e CO₂ ma anche di quantità abbastanza elevate di CO e acetaldeide. Alla temperatura di 400°C l'attività risulta invece diminuire almeno per quanto concerne la formazione di CO, CO₂ e H₂.

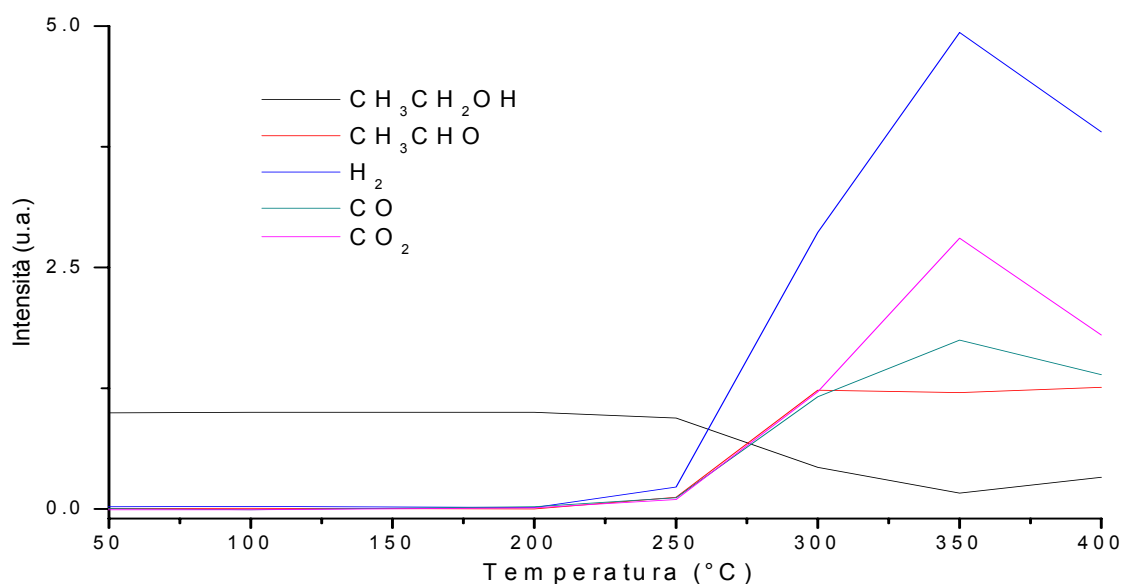


Figura 46: risultati QMS ottenuti nella reazione di *steam-reforming* dell'etanolo su LCC alle diverse temperature; sono riportati i valori di etanolo ($m/z = 31$), acetaldeide ($m/z = 29$), idrogeno ($m/z = 2$), monossido di carbonio ($m/z = 28$) e anidride carbonica ($m/z = 44$).

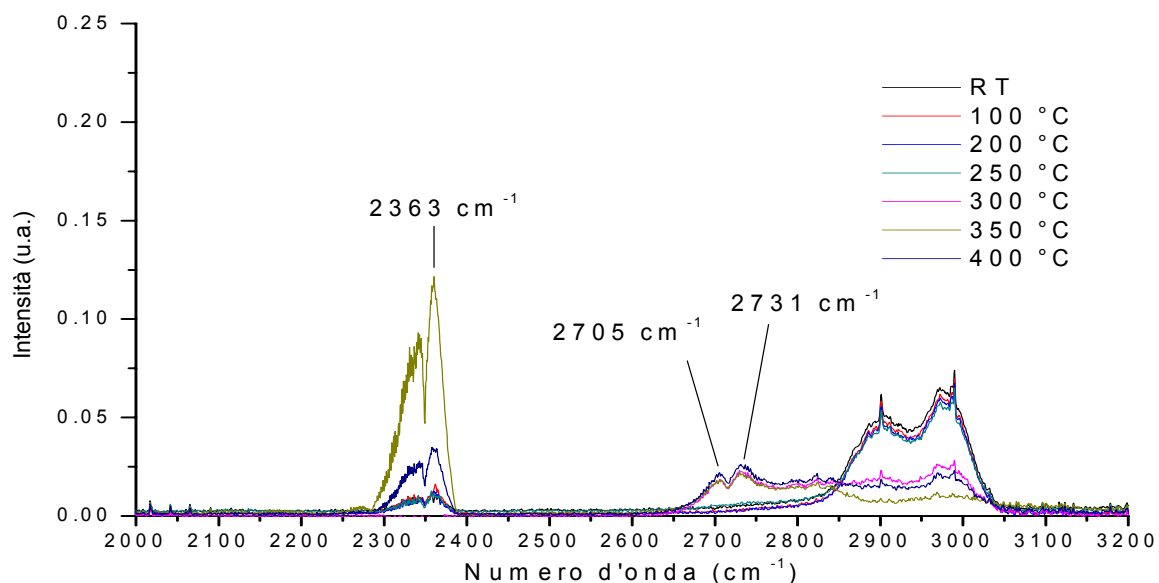


Figura 47: spettri IR della regione spettrale tra 2000 e 3200 cm^{-1} ottenuti dopo l'esposizione di LCC a vapori di etanolo 1M in acqua.

Se questi dati vengono confrontati con gli spettri IR raccolti e riportati in Figura 47 si ha una conferma di tale tendenza. E' infatti possibile osservare come il picco relativo all'anidride carbonica, a 2363 cm^{-1} , abbia il massimo alla temperatura di 350°C e successivamente cali alla temperatura di 400°C , sono inoltre riscontrabili, uguali in intensità a tutte le temperature, i picchi relativi alla formazione di acetaldeide a 2705 e $2731\text{ cm}^{-1(32)}$. Vale la pena osservare come nel caso di LCC l'attività non mostrasse andamenti a massimo e come i segnali dell'acetaldeide risultassero significativi principalmente alle temperature maggiori. I dati relativi alla conversione e alle rese per i principali prodotti nelle reazioni di *steam-reforming* con metanolo ed etanolo sono riportati in Tabella 14. Le conversioni risultano superiori all'80% in entrambi i casi considerati mentre per quanto riguarda le rese queste risultano superiori per la reazione di metanolo per tutti i prodotti ricercati.

Tabella 14: dati di resa per H_2 , CO e CO_2 e di conversione ottenuti per la reazione *steam-reforming* di metanolo ed etanolo su CuO. I valori sono stati calcolati utilizzando le misure QMS.

	Temperatura massima reattività ($^\circ\text{C}$)	Conv. (%)	Resa H_2 (%)	Resa CO (%)	Resa CO_2 (%)
CuO + CH_3OH 1M	300	81	20	6	50
CuO + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1M	350	84	7	N.D.	21

Studi XPS dei campioni esausti

Successivamente alle prove di attività, sono stati raccolti gli spettri XPS dei campioni esausti considerati più significativi, quelli cioè in cui si è potuta osservare una maggiore attività o che potevano risultare utili a fini comparativi.

A tale scopo sono state eseguite le analisi per tutti gli esausti del rame, per gli esausti dell'LCC dopo le prove di *steam-reforming* e, per confronto con questi ultimi, dell'esausto di LCC dopo la prova con metanolo puro.

Gli spettri *survey*, riportati in Figura 48 per tutti gli esausti di CuO, non hanno mostrato la presenza di particolari inquinanti presenti. Si è proceduto successivamente a raccogliere gli spettri *multiplex* per i picchi di maggiore interesse, cioè il Cu 2p, l'Auger LMM del Cu, ed infine i picchi O 1s e C 1s. In Tabella 15 sono riassunti i dati di riferimento riportati in letteratura.

In Figura 49 è riportato lo spettro multiplex per il picco Cu 2p.

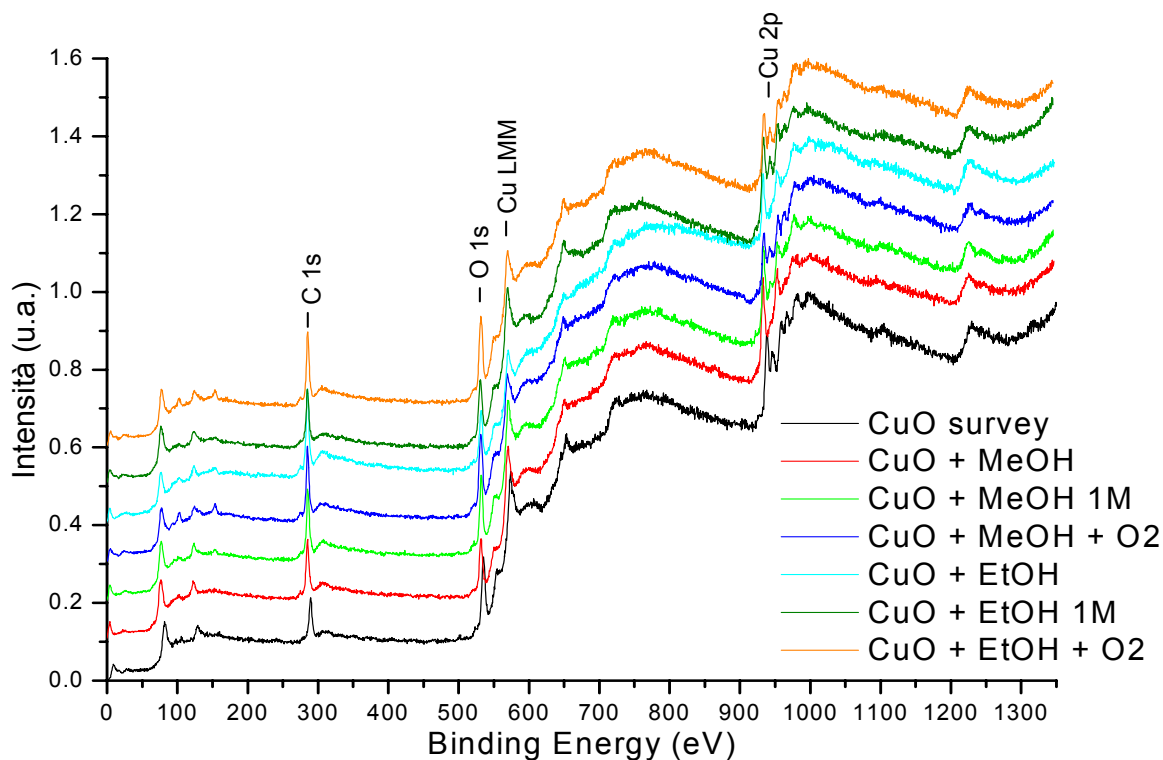


Figura 48: spettri *survey* dei campioni esausti di CuO e, per confronto, del campione di CuO prima delle prove.

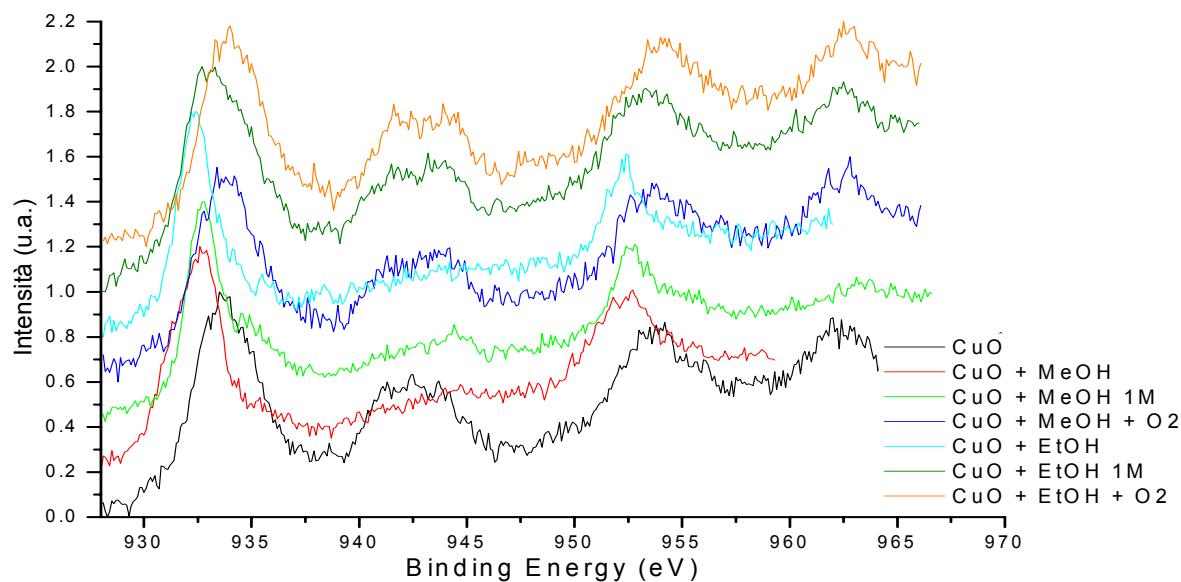


Figura 49: spettri *multiplex* del picco 2p del rame (Cu 2p) ottenuti per i campioni esausti di CuO e per il campione prima delle prove.

E' possibile osservare negli spettri raccolti come vi sia un evidente spostamento nella BE dei picchi riferiti al Cu $2p_{3/2}$ e Cu $2p_{1/2}$ al variare della prova eseguita. Paragonando i valori di BE dei picchi dei campioni esausti con il picco del CuO di partenza si osserva, infatti, come tali valori subiscano uno spostamento verso valori inferiori per le prove con gli alcol puri e con le

soluzioni acquose 1M. Confrontando tali risultati con dati di letteratura^(23, 26) viene evidenziata la riduzione del rame II (picchi a 933.8 eV) a rame I (picchi Cu₂O a 932.5 eV) negli esausti delle prove con gli alcoli puri; va però osservato come il valore di 932.5 eV possa anche indicare la presenza di rame nello stato di ossidazione zero. Per quanto riguarda gli esausti delle prove in condizione di *steam-reforming* si può invece osservare un segnale a BE di 932 eV per il campione che ha interagito con metanolo 1M. Tale posizione è riconducibile ad una prevalente riduzione del rame, accompagnato da una spalla a 935 eV attribuita alla presenza della specie Cu(OH)₂; per il campione con etanolo 1M il picco è localizzato a BE di 933 eV leggermente allargato, tale forma può essere ricondotta alla copresenza degli stati di ossidazione (I) e (II) del rame, anche in questo caso si nota la presenza di una spalla a BE 935 eV riconducibile alle specie idrossido^(23, 26). La riduzione del rame nei casi sopracitati viene inoltre confermata dalla scomparsa dei picchi di *shake-up* (a 942.5 e 962.5 eV) tipica dello stato di ossidazione (II).

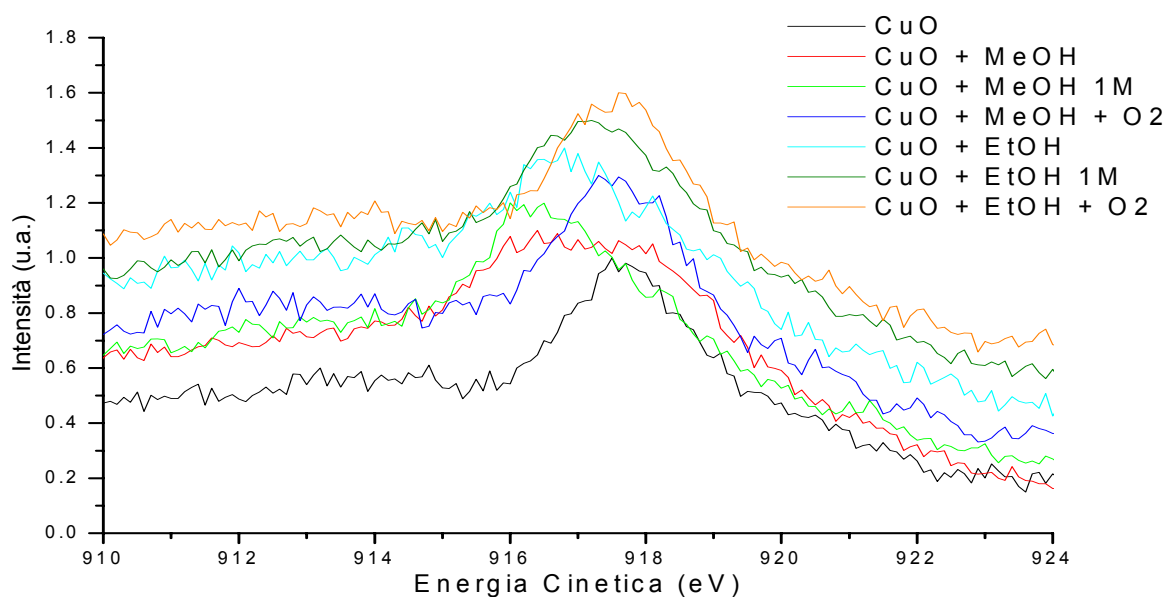


Figura 50: spettri *multiplex* del picco Auger LMM del rame ottenuti per i campioni esausti di CuO e per il campione prima delle prove.

Le considerazioni precedenti sono confermate anche dallo studio del picco Auger LMM del Cu riportati in Figura 50. I picchi riconducibili al rame (II) sono situati a 917.7 eV e sono riscontrabili per le prove eseguite con gli alcoli in presenza di ossigeno. Per le prove con le soluzioni 1M è possibile osservare, invece, un picco situato a 917 eV, valore intermedio tra quelli caratteristici del picco del rame in stato di ossidazione (I) e (II), per il caso dell'etanolo, mentre per il metanolo 1M il picco è spostato a valori più bassi di energia cinetica (916.3 eV), valori compatibili con la formazione di idrossidi. Per la prova con etanolo puro il picco,

situato a 916.7 eV, è riconducibile allo stato di ossidazione (I) del rame; risulterebbe invece evidente, dall'allargamento notevole del picco in esame, come nel caso di metanolo puro vi sia una possibile copresenza tra due stati di ossidazione, ma l'assenza dei picchi di *shake-up* nel picco 2p va ad escludere la presenza di rame (II). E' possibile quindi giungere alla conclusione che vi sia possibile copresenza dei picchi riconducibili a rame (I) e rame 0 (918.5 eV).

Esaminando il picco *multiplex* di O 1s riportato in Figura 51 tale supposizione è confermata, è possibile ricondurre il picco del campione esausto nella prova con metanolo puro al picco del rame (I).

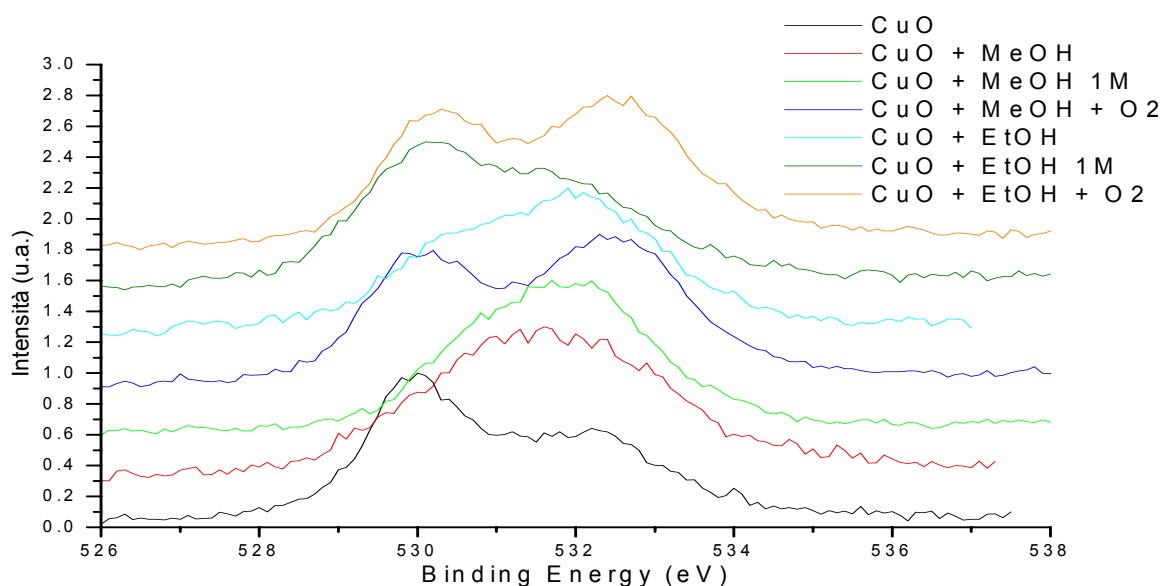


Figura 51: spettri *multiplex* del picco 1s dell'ossigeno (O 1s) ottenuti per i campioni di CuO esausti e per il campione prima delle prove.

Per le prove in presenza di ossigeno si osserva un valore di BE riconducibile alla presenza di rame (II) ossido (a circa 530.0 eV) e a valori di BE maggiori (532.5 eV) i picchi riconducibili alla presenza di specie ossigeno attive⁽⁴¹⁾, probabilmente formati data la presenza abbondante di ossigeno. Per le prove con etanolo puro e con metanolo 1M il valore è riconducibile alla presenza di Cu allo stato di ossidazione I (530.5 eV) e alla presenza di idrossidi di rame I (531.8 eV). Infine, per la prova con etanolo 1M, è possibile osservare un picco probabilmente composto dai contributi degli ossidi e idrossidi sia di rame (I) sia di rame (II) ma con una prevalenza di stato di ossidazione (II).

Tabella 15: riassunto dati XPS per i campioni di CuO esausti e dati riscontrati in letteratura.

	BE (eV)		Energia Cinetica (eV)
	Cu 2p _{3/2}	O 1s	Cu LMM
CuO	933.7	529.9	917.7
CuO + MeOH	932.6	531.6	916.3-918.2
CuO + MeOH 1M	932.7	531.8	916.3
CuO + MeOH + O₂	933.7	529.9	917.6
CuO + EtOH	932.3	532.0	916.7
CuO + EtOH 1M	933.0	530.0	917.0
CuO + EtOH + O₂	933.9	530.0	917.6
CuO⁽²⁶⁾	933.8	530.0	917.7
Cu₂O⁽²⁶⁾	932.5	530.5	916.7
Cu(OH)₂⁽²⁶⁾	934.8	531.0	916.3
Cu⁽²³⁾	932.5	//	918.5

Sui campioni in esame sono state eseguite anche le analisi quantitative. I risultati sono riportati in Tabella 16. Paragonando i dati ottenuti per l'ossido di rame di partenza con i dati degli esausti è possibile osservare come questi ultimi presentino un quantitativo di carbonio maggiore. Questo può essere dovuto all'interazione tra i prodotti di reazione e il campione. Inoltre per le prove eseguite con flusso di ossigeno è possibile notare anche un incremento dell'ammontare relativo di ossigeno in accordo con quanto suggerito circa la formazione di specie ossigeno attive.

Tabella 16: analisi quantitative eseguite tramite XPS per i campioni di CuO esausti e CuO.

CuO +			MeOH		MeOH 1M		MeOH + O ₂	
	O	C	O	C	O	C	O	C
Cu	30	15	31	12	30	12	23	11
O	70	36	69	25	70	29	77	37
C		49		63		59		52
CuO +			EtOH		EtOH 1M		EtOH + O ₂	
			O	C	O	C	O	C
Cu			29	9	31	15	23	10
O			71	22	69	33	77	34
C				69		52		56

Anche per quanto riguarda le analisi XPS effettuate sui campioni esausti di LCC sono stati raccolti gli spettri *survey*, riportati in Figura 52. Dall'esame di tali spettri non sono stati rilevati segnali di inquinanti evidenti e non si osservano variazioni degne di nota rispetto al campione LCC prima delle prove di attività. L'esame dei picchi *multiplex* relativi a Cu 2p e al picco Auger LMM del rame sono riportati rispettivamente in Figura 53 e in Figura 54.

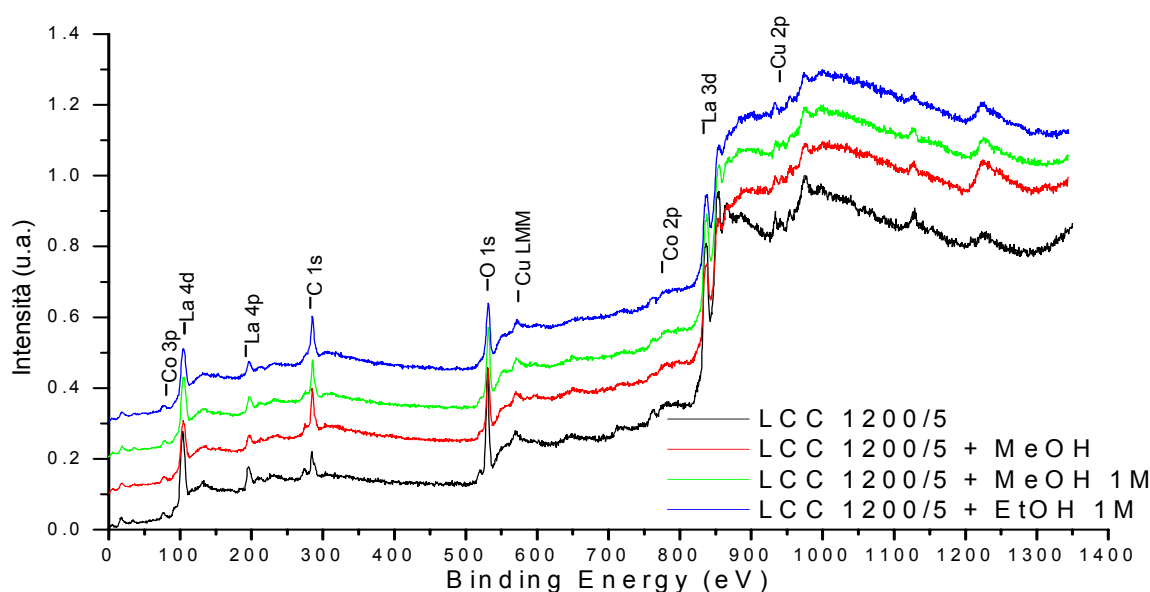


Figura 52: spettri *survey* dei campioni esausti di LCC dopo le reazioni di *steam-reforming* e con metanolo puro e, per confronto, del campione di LCC prima delle prove.

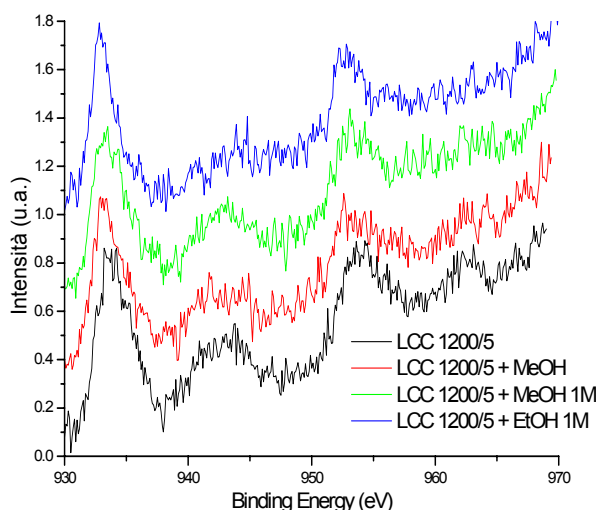


Figura 53: spettri *multiplex* del picco 2p del rame (Cu 2p) ottenuti per i campioni esausti di LCC e per il campione prima delle prove.

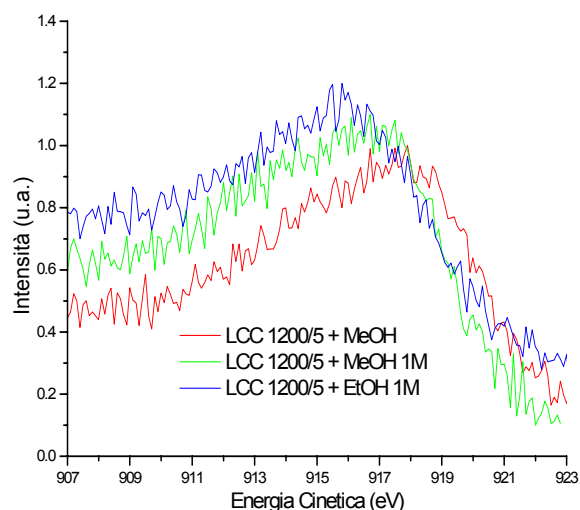


Figura 54: spettri *multiplex* del picco Auger LMM del rame ottenuti per i campioni esausti di LCC.

E' possibile evidenziare come nel caso dell'esausto della prova con etanolo 1M vi sia la scomparsa del picco di *shake-up* nello spettro *multiplex* di Cu 2p tipico dello stato di ossidazione (II) del rame. Tale riduzione è confermata dallo spostamento a energia cinetica inferiore del picco Auger del rame.

Va inoltre evidenziato, nello studio del picco Auger, come il valore riscontrato nella prova con metanolo puro sia compatibile con la presenza di rame allo stato di ossidazione 0 (918.5 eV). Lo studio del picco Cu 2p indicherebbe quindi la coesistenza di rame allo stato di ossidazione (II) e 0.

In Tabella 17 sono riportati i valori di BE ed Energia Cinetica, rispettivamente per i picchi Cu 2p e Cu Auger LMM, per i campioni esausti di LCC esaminati e per il campione di LCC trattato a 1200°C per 5 ore.

Tabella 17: riassunto dati XPS per i campioni di LCC esausti e confronto con i dati riscontrati in letteratura.

	BE (eV)	Energia Cinetica (eV)
	Cu 2p _{3/2}	Cu LMM
LCC 1200°C/5ore	933.9	//
LCC + MeOH	933.5	917.7
LCC + MeOH 1M	933.7	916.8
LCC + EtOH 1M	933.0	915.7
CuO⁽²⁶⁾	933.8	917.9
Cu₂O⁽²⁶⁾	932.5	916.7
Cu(OH)₂⁽²⁶⁾	934.8	916.3
Cu⁽²³⁾	932.5	918.5

Anche in questo caso è stata eseguita l'analisi quantitativa, i cui risultati sono riportati in Tabella 18. Si può osservare come le quantità relative rimangano simili, ad eccezione di un aumento notevole nella quantità di carbonio negli esausti rispetto al campione prima delle prove di attività e del modesto calo di ossigeno osservato dopo la reazione di *steam-reforming* di metanolo.

Tabella 18: analisi quantitative eseguite tramite XPS per i campioni esausti di LCC e per confronto con LCC 1200°C/5 ore.

LCC +				MeOH			MeOH 1M			EtOH 1M		
	Cat	O	C	Cat	O	C	Cat	O	C	Cat	O	C
La	82	28	20	80	27	13	85	34	17	80	25	12
Cu	18	6	4	20	6	3	15	6	3	20	6	3
O		66	48		67	31		60	30		69	31
C			28			53			50			54

CONCLUSIONI, CONSIDERAZIONI E PROSPETTIVE

Negli ultimi anni le diverse problematiche di natura energetica hanno attirato l'attenzione degli studiosi in maniera sempre crescente. Le ricerche in tale ambito non si basano solamente sullo studio di nuove fonti energetiche ma anche sulla valorizzazione delle fonti energetiche già conosciute.

Osservando gli sviluppi recenti ci si rende conto di come la maggior parte degli studi focalizzi l'attenzione in direzione dell'ormai famosa economia basata sull'idrogeno. In questo settore le celle a combustibile rivestiranno probabilmente, in futuro, un ruolo di notevole importanza. Tale tecnologia è in grado di migliorare il sistema attuale in quanto permette, non solo l'utilizzo come combustibile di idrogeno, ma anche di sfruttare in maniera più efficace altri tipi di combustibili, già diffusi, risultando notevolmente più efficiente dei normali sistemi a combustione in uso al giorno d'oggi.

Lo scopo del lavoro di tesi era la sintesi e la caratterizzazione, sia da un punto di vista generale che per quanto concerne la reattività, di un composto che avesse caratteristiche compatibili all'uso come anodo in una cella a combustibile di tipo SOFC. Le celle a combustibile ad ossido solido o SOFC (*Solid Oxide Fuel Cells*) sono, nell'ambito delle celle a combustibile, tra i dispositivi più promettenti data la loro versatilità, elevata efficienza e possibilità di fornire potenze elevate. Poiché tali celle operano a temperatura elevata, risulta necessario, ad esempio, che il materiale sia resistente alle alte temperature di esercizio. Di particolare importanza, inoltre, sarebbe l'elevata conducibilità ionica ed elettronica che aprirebbe la strada alla realizzazione di celle SOFC capaci di operare a temperature intermedie. Un prodotto di tipo perovskitico come il cuprato di lantanio drogato cobalto rispecchia queste caratteristiche e, l'ottenimento di tale sistema in forma pura, ha rappresentato la prima fase del lavoro, permettendo quindi di procedere con lo studio delle capacità catalitiche nelle reazioni di ossidazioni di combustibili alcolici.

Nel presente lavoro di tesi si è riusciti a sintetizzare, con un metodo che permettesse di conseguire una buona omogeneità del campione e attraverso l'ottimizzazione dei trattamenti termici, il prodotto voluto, $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ (LCC). Per l'ottimizzazione del metodo di sintesi e la caratterizzazione chimica e strutturale del campione si è fatto ricorso alla diffrazione X (XRD), per verificare la purezza strutturale, e alla spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) onde giungere ad una più dettagliata conoscenza della superficie del campione. E' la superficie, infatti, il luogo dove si ha l'interazione del materiale con l'ambiente (o con i reagenti nel caso delle reazioni). Il metodo di sintesi scelto è stato il metodo Pechini; utilizzando come precursori gli ossidi, successivamente mineralizzati in HNO_3 , questi vengono incorporati in un sistema di polimeri organici (in questo caso un poliestere formato da acido citrico e glicole etilenico) che, ad alte temperature, decompone, permettendo la formazione del sistema perovskitico. Si è osservato poi come il trattamento termico minimo necessario per ottenere il prodotto puro vada condotto alla temperatura di 1200°C , al contrario, la durata del trattamento non sembra influire sulla purezza del composto e la durata minima studiata, pari a 5 ore, è risultata sufficiente. Le analisi XRD e XPS hanno permesso di verificare l'eliminazione dei contaminanti dopo trattamento alla temperatura di 1200°C . Utilizzando lo stesso metodo di sintesi è poi stato prodotto un campione di CuO, di cui è stata verificata la purezza tramite analisi XRD. Prove preliminari condotte su un campione LCC ottenuto con procedure di sintesi differenti hanno infatti mostrato un'elevata reattività nelle reazioni di ossidazione di alcoli, reazioni di elevata importanza alla luce di un'eventuale applicazione nel settore delle SOFCs. La presenza, in tale campione, di quantità relativamente elevate di contaminanti (principalmente CuO segregato in superficie) ha, tuttavia, suggerito di confrontare la reattività di LCC puro con quella di CuO.

Sul composto LCC così ottenuto sono state dunque eseguite in diverse condizioni prove di reattività nell'ossidazione di metanolo ed etanolo. Le reazioni sono state monitorate tramite l'impiego di spettroscopia IR e spettrometria di massa a quadrupolo. Sono state eseguite prove utilizzando come combustibili gli alcoli puri in un flusso di gas inerte o di gas inerte/ossigeno puro, oppure di soluzioni acquose 1M degli alcoli in flusso solo flusso del gas di trasporto. Le prove sono state eseguite a temperature successive da RT a 400°C . Tali condizioni sono state scelte al fine di sondare più approfonditamente la reattività del materiale oggetto di studio ma anche per simulare condizioni simili a quelle operative delle celle a combustibile.

In linea generale è stato possibile osservare come LCC mostri un'attività più bassa nelle reazioni coinvolgenti il metanolo ad esclusione che delle condizioni di *steam-reforming*. Nelle prove di *steam-reforming* si è osservato un valore di conversione del combustibile maggiore per metanolo che per etanolo. Inoltre, nei diversi casi, è stato possibile notare come i prodotti ottenuti siano differenti, ad indice di diverse vie di reazione. Se si confrontano i dati ottenuti con quelli raccolti per le prove analoghe eseguite per CuO, è possibile notare come la reattività segua la stessa tendenza: anche per l'ossido di rame viene, infatti, osservata una maggior reattività per quanto concerne le prove con etanolo. In termini più generali la reattività del campione CuO risulta estremamente più elevata che per LCC in tutti i casi studiati. Va quindi supposto che la reattività del campione LCC possa essere incrementata aumentando la quantità di rame presente sul composto. Inoltre, è possibile osservare come l'attività mostrata nelle prove con flusso di ossigeno risulti normalmente maggiore di quelle registrate in presenza del solo alcool. Le prove con le soluzioni degli alcoli hanno mostrato una buona reattività.

Entrando nel dettaglio dei prodotti ottenuti si può osservare come per le prove con metanolo ed etanolo puri sia osservabile la preponderante formazione dei prodotti di deidrogenazione degli alcoli, quali metilformiato per il metanolo e acetaldeide con etanolo, sia nel caso di LCC sia di CuO. Nel caso dell'ossido di rame la tendenza risulta comunque maggiormente evidente data l'attività molto più elevata. Per le prove in flusso di ossigeno viene rilevata, invece, la tendenza di LCC a formare idrogeno, anidride carbonica e acqua, ma non CO, sia nel caso delle reazioni con metanolo sia con etanolo. Vale la pena sottolineare come, invece, nel caso della prova di CuO con metanolo, non solo l'attività sia risultata superiore ad LCC ma non si osservino tracce di nessuno dei prodotti delle ossidazioni parziali del metanolo, neanche dell'idrogeno. Si è potuta osservare, infatti, la sola formazione di CO₂ e H₂O. Per la prova su CuO con etanolo viene innanzitutto evidenziata la reazione di deidrogenazione dell'etanolo ad acetaldeide ed H₂. A temperature maggiori di 350°C questa reazione diviene, però, meno evidente mentre l'ossidazione totale a CO₂ e H₂O prevale. La verificata presenza di CO non permette comunque di escludere la reazione di ossidazione parziale. Confrontando queste osservazioni con quelle fatte per LCC va osservato come anche in quel caso la reazione di deidrogenazione avvenga a temperature inferiori rispetto a quella di formazione di CO₂. Infine, per le prove in condizioni di *steam-reforming* è stato osservato come i prodotti principali su LCC siano CO e CO₂ nel caso del metanolo e acetaldeide per la prova eseguita con etanolo. Va osservato che in entrambe le prove il campione ha mostrato un incremento di

attività all'aumentare della temperatura, al contrario di quanto osservato invece per le prove con CuO. In questo caso infatti, si è potuto osservare, sia per metanolo che per etanolo, un andamento a massimo a 350°C, seguito da una diminuzione di reattività alla temperatura di 400°C.

Sono stati eseguiti anche degli studi XPS, per la caratterizzazione della superficie, sui campioni esausti delle prove di attività. Dai dati raccolti si è potuto osservare come, per le prove di CuO con entrambi gli alcoli puri e con metanolo 1M, vi sia stata riduzione del rame dallo stato di ossidazione (II) allo stato di ossidazione (I) o 0. Nel caso delle prove in flusso di ossigeno, invece, non vi sono evidenze di una possibile riduzione. E' interessante notare come, inoltre, la tendenza del Cu alla riduzione sia decisamente meno marcata nel campione di LCC che nel campione di CuO.

Focalizzando ora l'attenzione sulle applicazioni del materiale studiato, come anodo per celle a combustibile ad ossidi solidi, va considerato come i risultati siano da considerarsi particolarmente interessanti. Essi, infatti, suggeriscono che il materiale preparato possa effettivamente fungere da materiale attivo in un comparto anodico alimentato da metanolo o etanolo. L'attività pare, in generale, aumentare con la temperatura e ciò può risultare utile per l'impiego nelle SOFCs a temperature intermedie. Vale tuttavia la pena sottolineare, come, probabilmente, la presenza di CuO potrebbe effettivamente migliorare le prestazioni del catalizzatore.

Concludendo, pur se gli studi effettuati portano ad essere moderatamente ottimisti sull'impiego futuro di tale materiale, essi indicano allo stesso tempo numerose altre analisi da effettuare per ottenere ulteriori informazioni. Innanzitutto risulta necessario verificare il funzionamento del campione in altre condizioni sperimentali (ad esempio a diverse temperature) onde ricavare informazioni sulle condizioni ottimali di reazione. E' necessario, poi, studiare l'effettiva funzionalità del sistema in condizioni di lungo utilizzo, eseguendo quindi le prove di attività per tempi lunghi e, possibilmente, cicli successivi al fine di avvicinarsi maggiormente alle reali condizioni di lavoro di una cella SOFC. Ancora, è possibile tentare la sintesi del composto in esame con un maggiore quantitativo di rame, ad esempio sintetizzando un materiale composito nel quale una quantità desiderata di CuO sia depositata sulla superficie di LCC. Infine sono auspiccate anche prove di compatibilità chimica e strutturale con gli altri materiali destinati a costruire le celle.

BIBLIOGRAFIA

1. **L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimmin.** 2000, Chem Phys Chem, Vol. 1, p. 162.
2. **A. Galenda.** Tesi di Dottorato. Padova: Dipartimento di Scienze Chimiche. Scuola di Dottorato di ricerca in Scienze Molecolari, indirizzo Scienze Chimiche ciclo XX. Supervisore: A. Glisenti; Direttore della Scuola: M. Casarin. 31 gennaio 2008.
3. **M. Ronchetti, A. Iacobazzi.** *Celle a Combustibile*. s.l. : ENEA, 2002. 88-8286-020-5.
4. **V. Raghuvver, K. Ravindranathan Thampi, N. Xanthopoulos, H.J. Mathieu, B. Viswanathan.** 2001, Solid State Ionics, Vol. 140, p. 263.
5. **V. Raghuvver, B. Viswanathan.** 2002, Fuel, Vol. 81, p. 2191.
6. **H. C. Yu, K.Z. Fung, T.C. Guo, W.L. Chang.** 2004, Electrochim. Acta, Vol. 50, p. 811.
7. **M. A. Pena, J. L. G. Fierro.** 2001, Chem. Rev., Vol. 101, p. 1981-2017.
8. **Stephen J. Skinner, Gisele Amow.** 2007, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 180, p. 1977-1983.
9. **Y. Imai, M. Kato, Y. Takarabe, T. Noji, Y. Koike.** 2007, Chem. Mater., Vol. 19, p. 3584-3585.
10. **Y. Teraoka, Y. Hombe, J. Ishii, H. Furukawa, I. Moriguchi.** 2002, Solid State Ionics, Vol. 152, p. 681-687.
11. **T. Ishihara, H. Arikawa, H. Nishguchi, Y. Takita.** 2002, Solid State Ionics, Vol. 154, p. 455-460.
12. **D.A. Skoog, J.J. Leary.** *Chimica Analitica Strumentale*. Napoli : EdiSES, 1995.
13. **J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben.** *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. s.l. : Perkin-Elmer Corporation, 1992.
14. **S.I. Seok, D.S. Park.** 2, 1998, Materials Research Bulletin, Vol. 34, p. 315-325.
15. **A. Lappas, K. Prassides, F. N. Gygax, A. Schenck.** 1999, Journal Of Solid State Chemistry , Vol. 145, p. 587-603.
16. **A. Lappas, K. Prassides.** 1994, Jornal Of Solid State Chemistry, Vol. 108, p. 59-67.

17. **D.M. Bochkov, V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, A.P. Viskup, E.N. Naumovich.** 1999, Solid State Ionics, Vol. 120, p. 281-288.
18. **V.V. Kharton, A.P. Viskup, A.V. Kovalevsky, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques.** 2001, Solid State Ionics, Vol. 143, p. 337-353.
19. **P. Porta, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, L. Lisi, M. Turco.** 1999, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 146, p. 291-304.
20. **N. Kameswari, K. V. Ramanujachari, A. Meenakshi.** 1984, Phys. Stat. Sol. (a), Vol. 86, p. K15-K17.
21. **Pechini.** 3.330.697 Stati Uniti, 11 Luglio 1967.
22. **A. Nemudry, P. Rudolf, Robert Schollhorn.** 1998, Solid State Ionics, Vol. 109, p. 213-222.
23. **C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, J. R. Rumble Jr.** *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database* . [Online] NIST. <http://srdata.nist.gov/xps/default.aspx>.
24. **A. Galenda, M.M. Natile, V. Krishnan, H. Bertagnolli, A. Glisenti.** 2007, Chem. Mater., Vol. 19, p. 2796.
25. **M. Karppinen, H. Yamauchi, H. Suematsu, K. Isawa, M. Nagano, R. Itti, O. Fukunaga.** 1997, J. Solid State Chem., Vol. 130, p. 213.
26. **N. S. McIntyre, S. Sunder, D. W. Shoesmith, F.W. Stanchell.** 3, 1981, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 18, p. 714-721.
27. **S. N. Shkerin, M.V. Kuznetsov, N.A. Kalashnikova.** 2003, Russ. J. Electrochem., Vol. 39, p. 591.
28. **Y. Zhu, R. Tan, T. Yi, S. Gao, C. Yan, L. Cao.** 2000, J. Alloy Comp., Vol. 311, p. 16.
29. **H.X. Dai, C.F. Ng, C.T. Au.** 2001, J. Catal., Vol. 197, p. 251.
30. **A.E. Bocquet, P. Chalker, J.F. Dobson, P.C. Healy, S. Myhra, J.G. Thompson.** 1989, Physica C, Vol. 160, p. 252.
31. **T. Saitoh, T. Mizokawa, A.E. Bocquet, H. Namatame, A. Fujimori, T. Takeda, M. Takano.** 1999, Surf. Sci. Spectra, Vol. 6, p. 294.
32. **T. Shimanouchi, M.E. Jacox.** *NIST Chemistry WebBook*. [Online] NIST. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
33. **H. Idriss, E.G. Seebauer.** 2000, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 152, p. 201-212.

-
34. **P.-Y. Sheng, G.A. Bowmaker, H. Idriss.** 2004, Applied Catalysis A: General, Vol. 261, p. 171-181.
 35. **S. M. de Lima, I. O. da Cruz, G. Jacobs, B. H. Davis, L. V. Mattos, F. B. Noronha.** 2008, Journal of Catalysis, Vol. 257, p. 356-368.
 36. **U. Tsao, J. Reilly.** 1978, Hydrocarbon Process, Vol. 133-136.
 37. **B. Frank, F.C. Jentoft, H. Soerijantoa, J. Kröhnert, R. Schlögl, R. Schomäcker.** 2007, Journal of Catalysis, Vol. 246, p. 177-192.
 38. **J. Sun, D. Luo, P. Xiao, L. Jigang, S. Yu.** 2008, Journal of Power Sources, Vol. 184, p. 385-391.
 39. **N. Laosiripojanaa, S. Assabumrungrat.** 2006, Chemical Engineering Science, Vol. 61, p. 2540-2549.
 40. **S. Royer, F. Berubè, S. Kiliaguine.** 2005, Appl. Catal. A, Vol. 282, p. 273.
 41. **S.L. Qiu, C.L. Lin, J. Chen, M. Strongin.** 11, 1990, Physical Review B, Vol. 41, p. 7467-7473.

Ringraziamenti

Innanzitutto un grande ringraziamento alla dottoressa Antonella “Capo” Glisenti per avermi permesso di svolgere questa tesi, avermi guidato, consigliato, sUpportato e sOpportato.

Un grazie al Professor Sandro Campestrini per gli utili momenti di discussione, per aver dimostrato interesse verso il mio lavoro e per avermi, nonostante gli impegni, dedicato del tempo prezioso.

Grazie alla dottoressa Marta Maria “Mara” Natile per i produttivi momenti di confronto.

Un enorme ringraziamento alla mia “guida spirituale” dottor Alessandro Galenda, per l’elevatissimo grado di sopportazione dimostrato di fronte delle mie innumerevoli domande e non solo.

Ma ora passiamo a chi mi è vicino anche fuori dalle mura universitarie...

Grazie Mamma, Grazie Papà, per avermi sempre sostenuto e appoggiato in tutti questi anni e per la pazienza che avete dimostrato di avere anche quando non la meritavo.

Grazie Luisa, per essere riuscita a rendermi felice, per essermi stata vicino anche quando risultavo insopportabile e per non avermi permesso di abbattermi quando invece stavo per cedere.

Un ringraziamento a tutta la Famiglia per il supporto dimostratomi.

Un Grazie a tutti gli amici “di studio”, ad Andrea, in particolare...la pazienza incarnata.

A Luca, Ilaria, Monica gli attuali colleghi (o quasi). A Matteo, Giulia, Pippo gli ormai lavoratori. A tutti gli altri con cui ho avuto modo di divertirmi, ridere, scherzare e passare bei momenti (Elena B., Gloria, Etc...Carlo, Elena P., Stefano, Etc...sto parlando di tutti voi).

A Elena “Puffragola”, Elena e Fabrizio (anche se lui non se li merita ^_^) e a tutti gli altri amici che mi hanno visto crescere, grazie.

Il Grazie più grande a Nonna Bruna e Nonno Romeo che, nonostante non possano essere qui a vedermi, hanno contribuito a rendermi quello che sono. Sarete sempre parte di me...Grazie di cuore.

Stefano