

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Relazione per la prova finale

«Reazione di dealogenazione attraverso elettrocatalizzatori privi di metalli nobili per reazione di elettrocarbossilazione»

Tutor universitario: Prof Christian Durante

Laureanda: Veronica Biadene

Padova, 17/11/2022

Dato l'**aumento** della concentrazione di **CO₂** nell'atmosfera e il negativo impatto ambientale si ha la necessità di trovarne un impiego o un riutilizzo.

I processi elettrochimici in uso

→ formano CH₄ o CH₃OH sfruttando H₂ come coreagente della CO₂

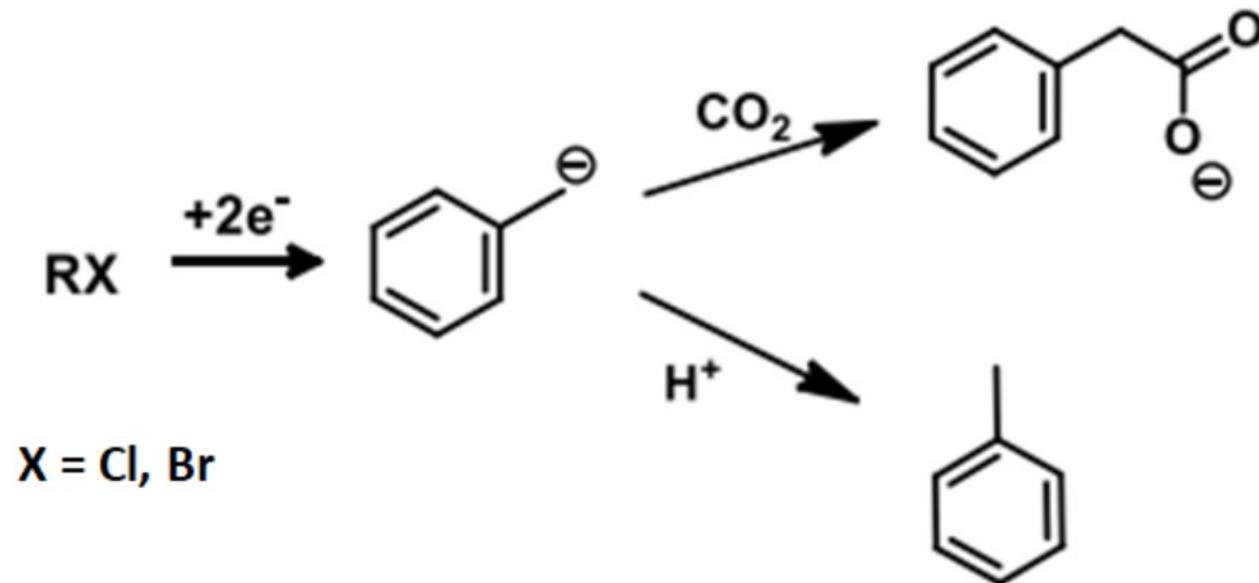
È però interessante indagare la **reazione di elettrocarbossilazione** in solvente organico e CO₂.

→ utilizzando come reagenti alogenuri alchilici si possono ottenere acidi carbossilici o prodotti di idrogenazione.

Gli **obiettivi** del lavoro:

- valutare se il materiale Fe-N-C catalizza la reazione di elettrocarbossilazione della CO₂ in acetonitrile come alternativa ai catalizzatori metallici come Ag .
- verificare se il materiale aumenta la selettività verso uno dei prodotti di reazione.

Si ha un trasferimento bi-elettronico; dall'alogenuro alchilico si forma il carbanione, per reazione con CO_2 o protone si ottiene un **acido carbossilico** e/o **toluene**.



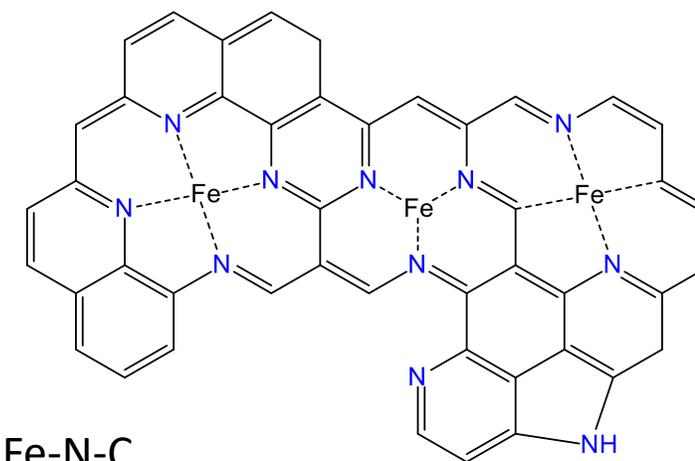
Utilizzando **CB Super P** → si effettua **trattamento termico** per 5h a 950 °C per attivarlo. Si formano micropori (<2nm) e mesopori (<50nm).



Trattamento termico: fornace tubolare orizzontale

Sintesi Fe-N-C → $\text{Fe(Phen)}_3\text{Cl}_2 + \text{CBCO}_2 - 5\text{h} - 950$

- T = 900 °C per 2h N₂/H₂
- lavaggio acido 100 mL 1M H₂SO₄ a 100 °C 3h
- T = 900 °C per 2h



Fe-N-C

Ciclovoltammetria ed elettrolisi: cella elettrochimica collegata ad un potenziostato a tre elettrodi:

- Elettrodo lavorante o *Working Electrode* (WE): un *glassy carbon* (GC) o *carbon paper* (CP)
- Elettrodo di riferimento o *Reference Electrode* (RE): Ag/AgI in DMF
- Controelettrodo (CE): Pt

HPLC: *High Pressure Liquid Chromatography* per determinare la concentrazione dei reagenti in soluzione.

Formulazione inchiostro GC

Diametro $d = 5.5 \text{ mm}$

- Catalizzatore: 10 mg
- Acqua e THF (80:20): 1mL
- Binder chitosano: 100 μL

Loading $0.6 \text{ mg cm}^{-2} \rightarrow$ deposito 12 μL



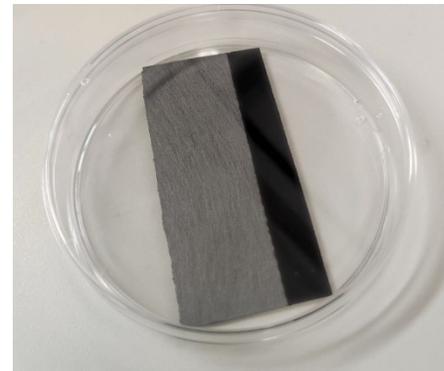
GC con inchiostro depositato

Formulazione inchiostro CP

Area $1\text{cm} \times 1\text{cm}$

- Catalizzatore: 20 mg
- Acqua e Isopropanolo (50:50): 2 mL
- Binder chitosano: 200 μL

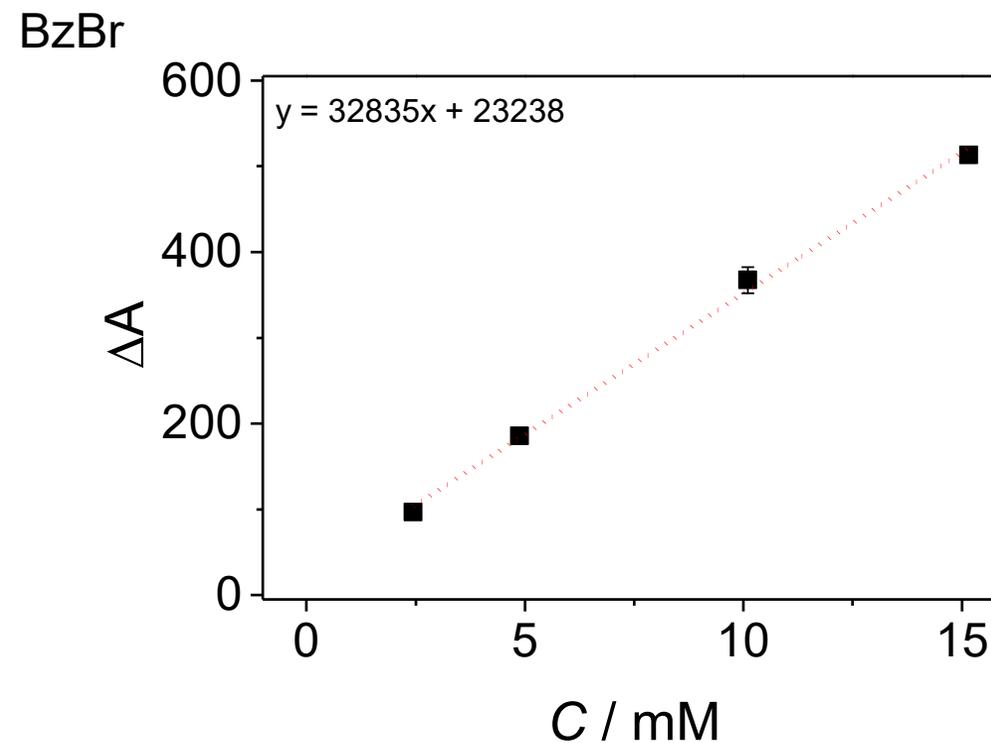
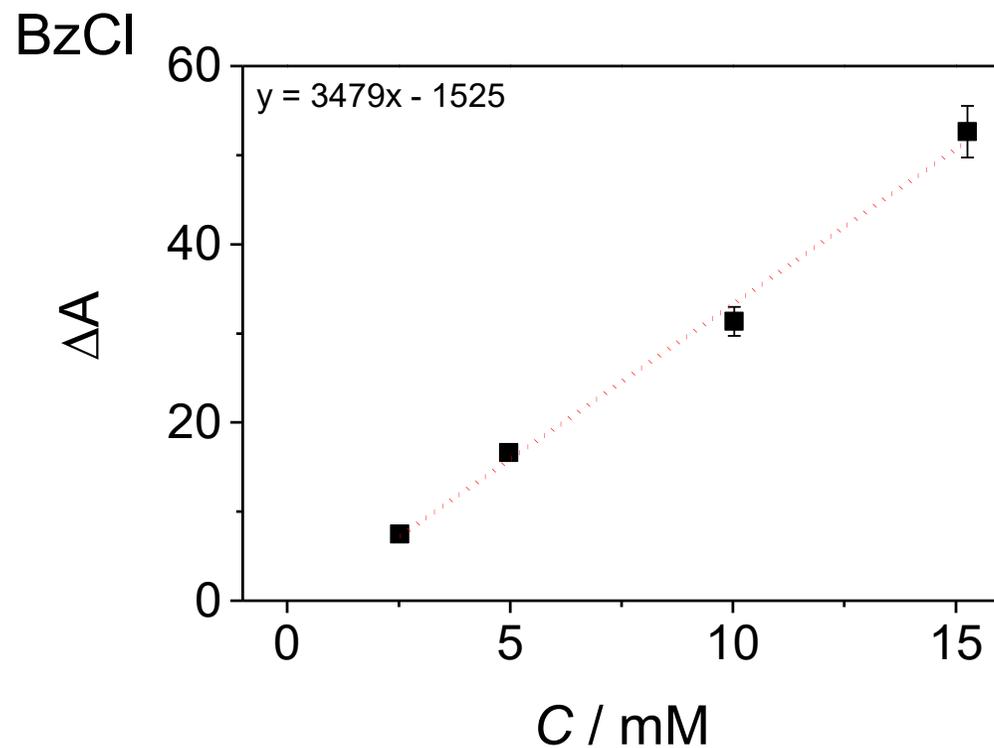
Loading 0.6 mg cm^{-2}



CP con inchiostro depositato

2 min 50:50 H₂O + 5% HAc:CH₃CN → rampa 8 min 40:60 → rampa 2 minuti 50:50
Flusso 1 mL min⁻¹

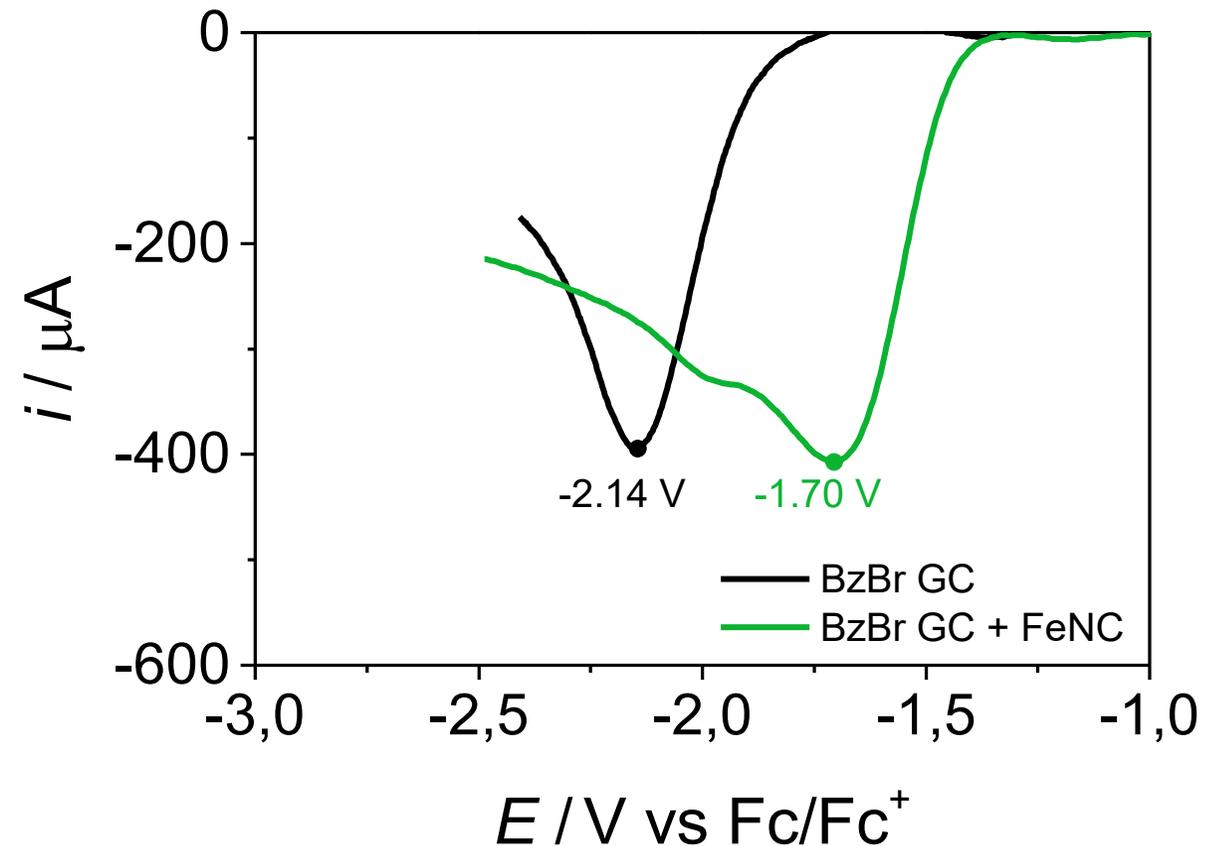
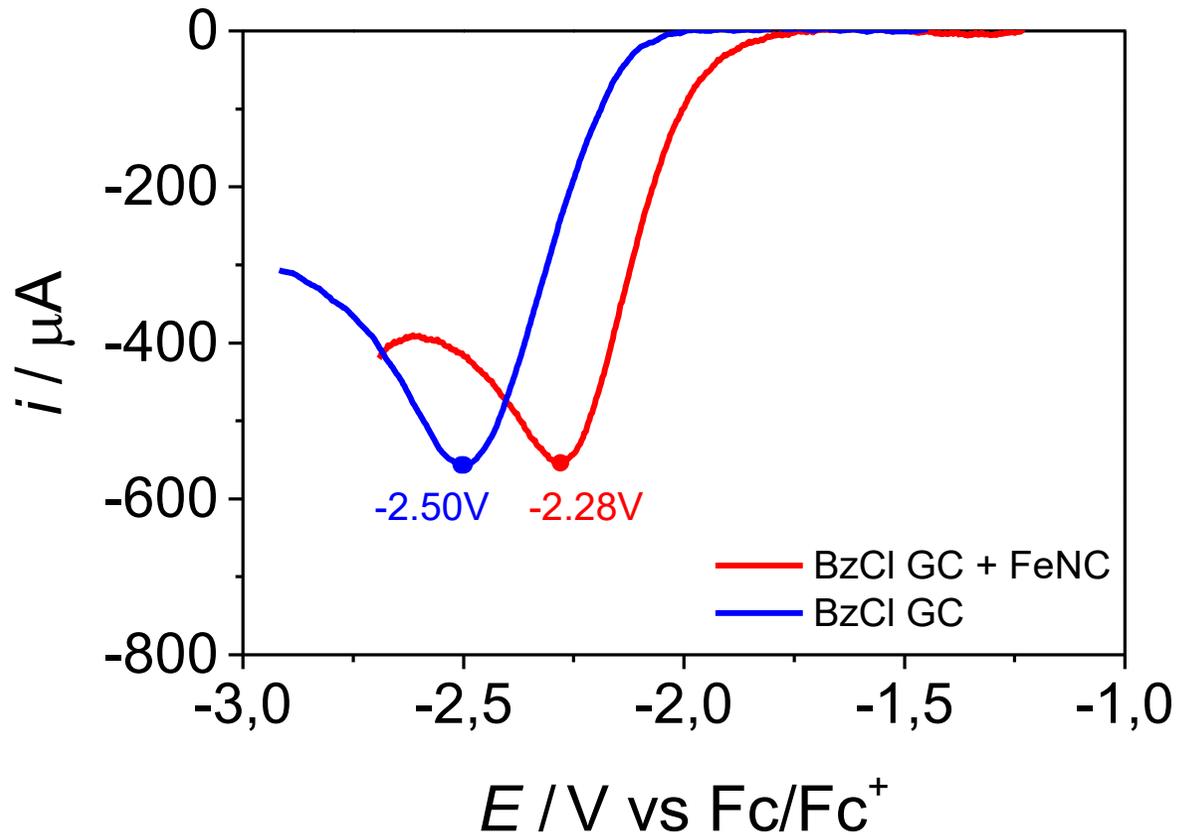
Esempio di rette di calibrazione per due composti



Cella elettrochimica:

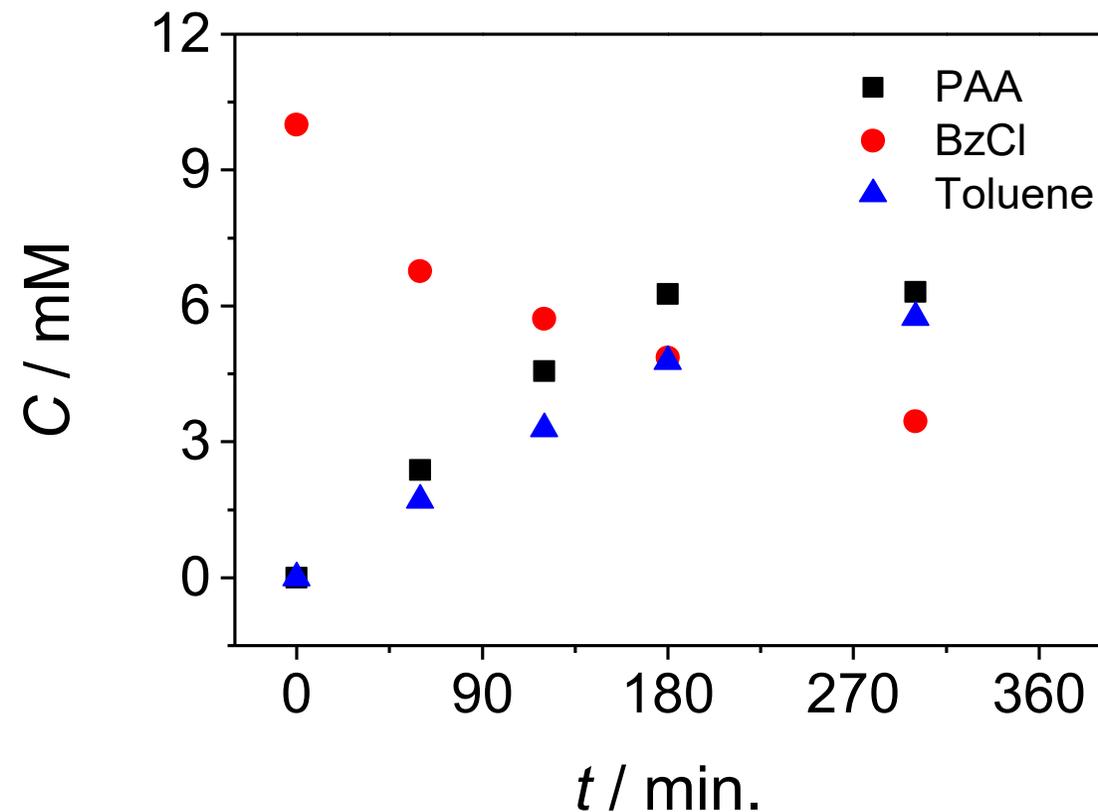
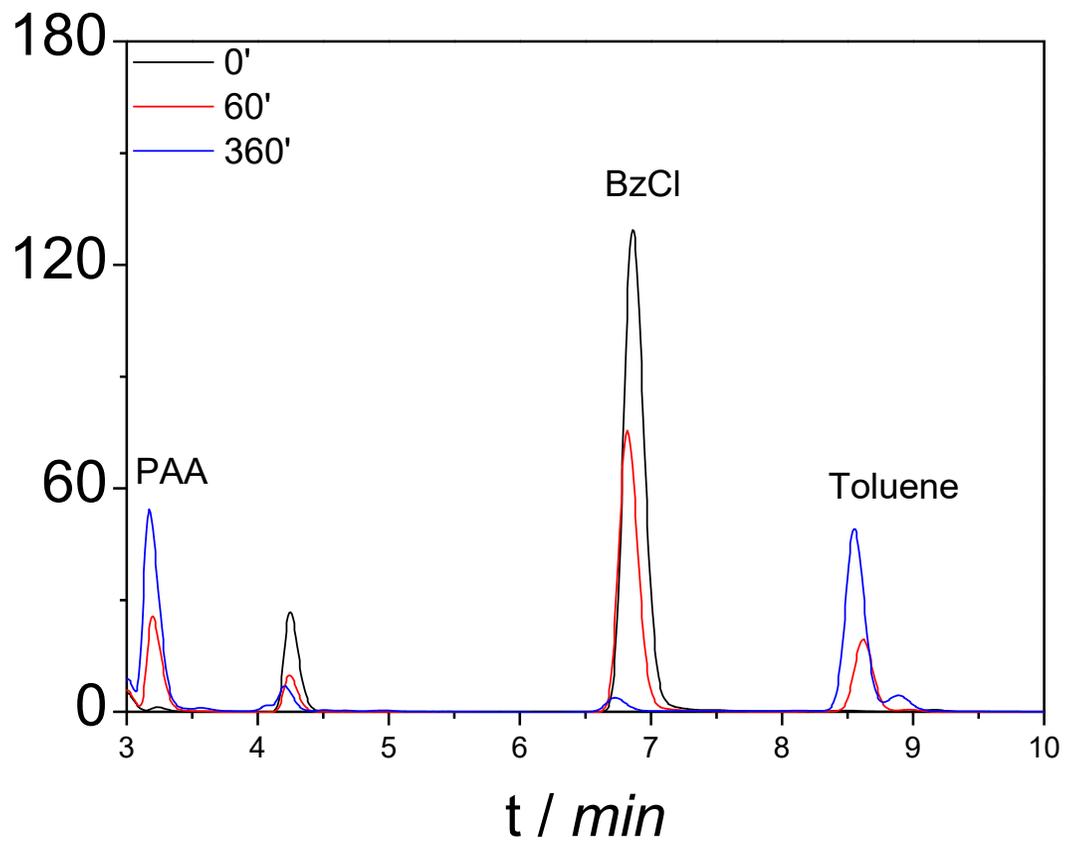
[BzX] = 5 mM con X= Cl, Br

CH₃CN + 0.1 M TEATFB, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$



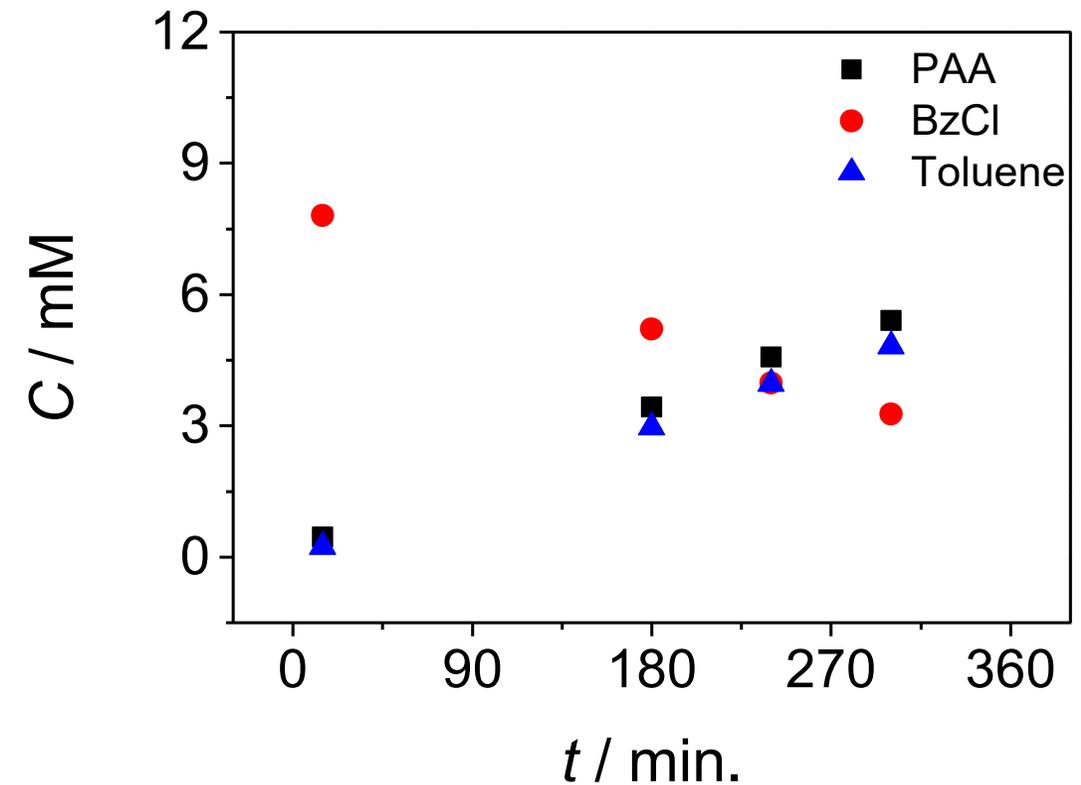
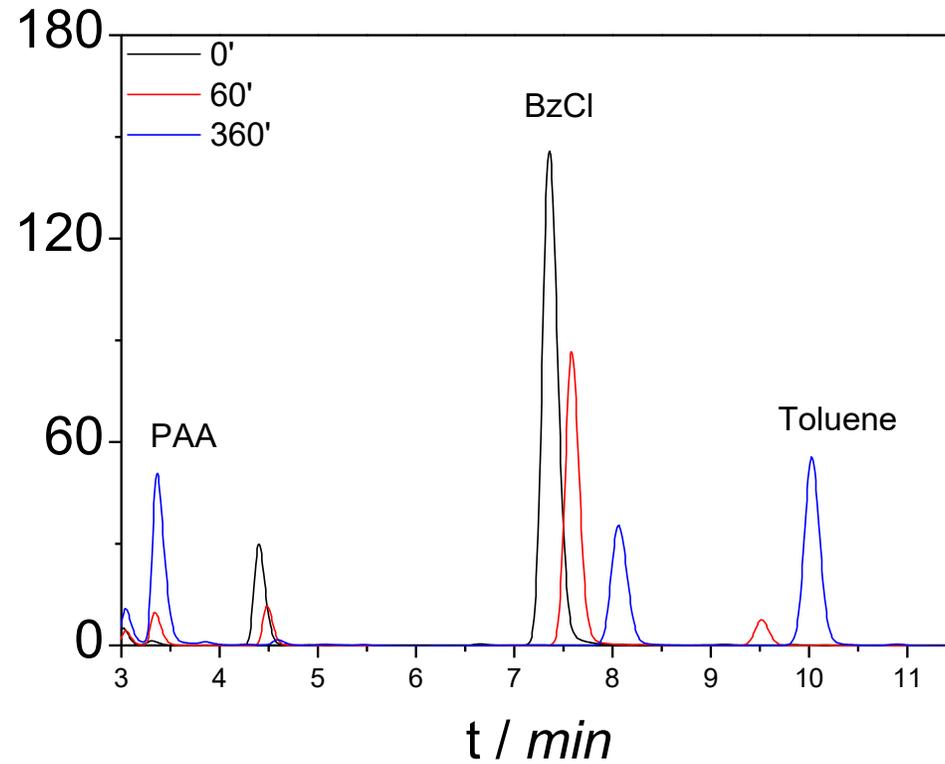
6h a **-2.44 V** vs Fc/Fc⁺

10 mM **BzCl** in saturazione di CO₂



6h a **-2.24** vs Fc/Fc^+

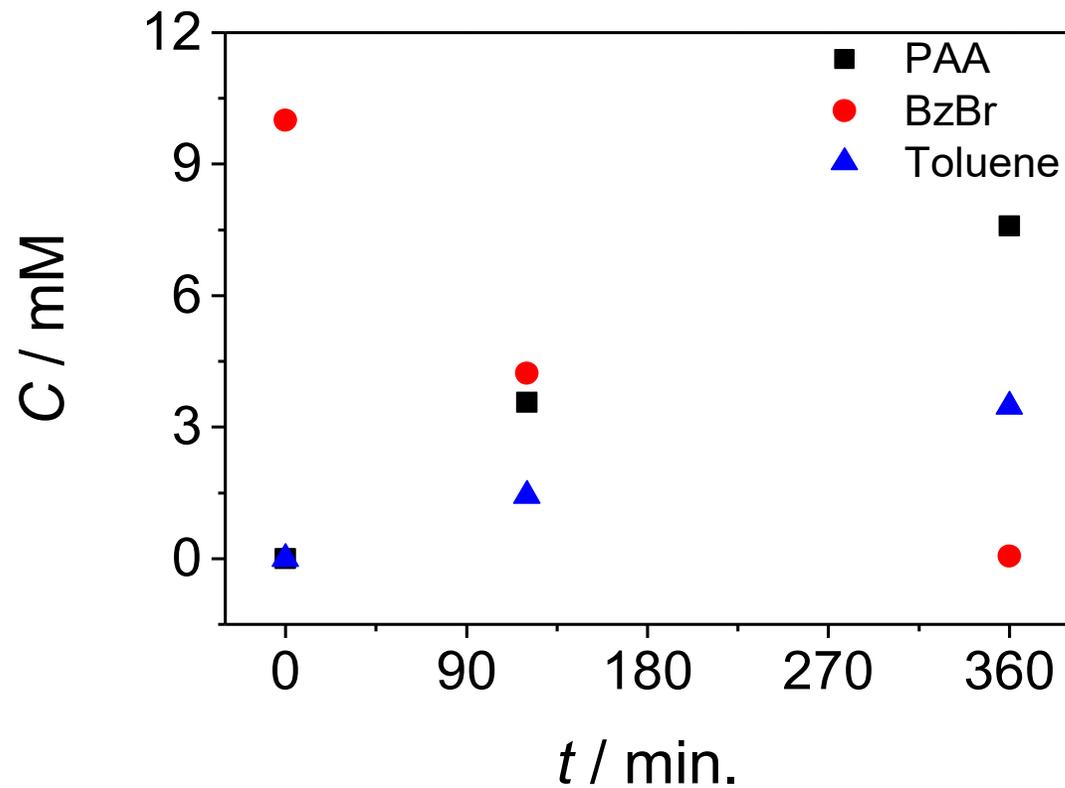
10 mM **BzCl** in saturazione di CO_2



Elettrolisi BzBr + CP

6h a **-2.09 V** vs Fc/Fc⁺

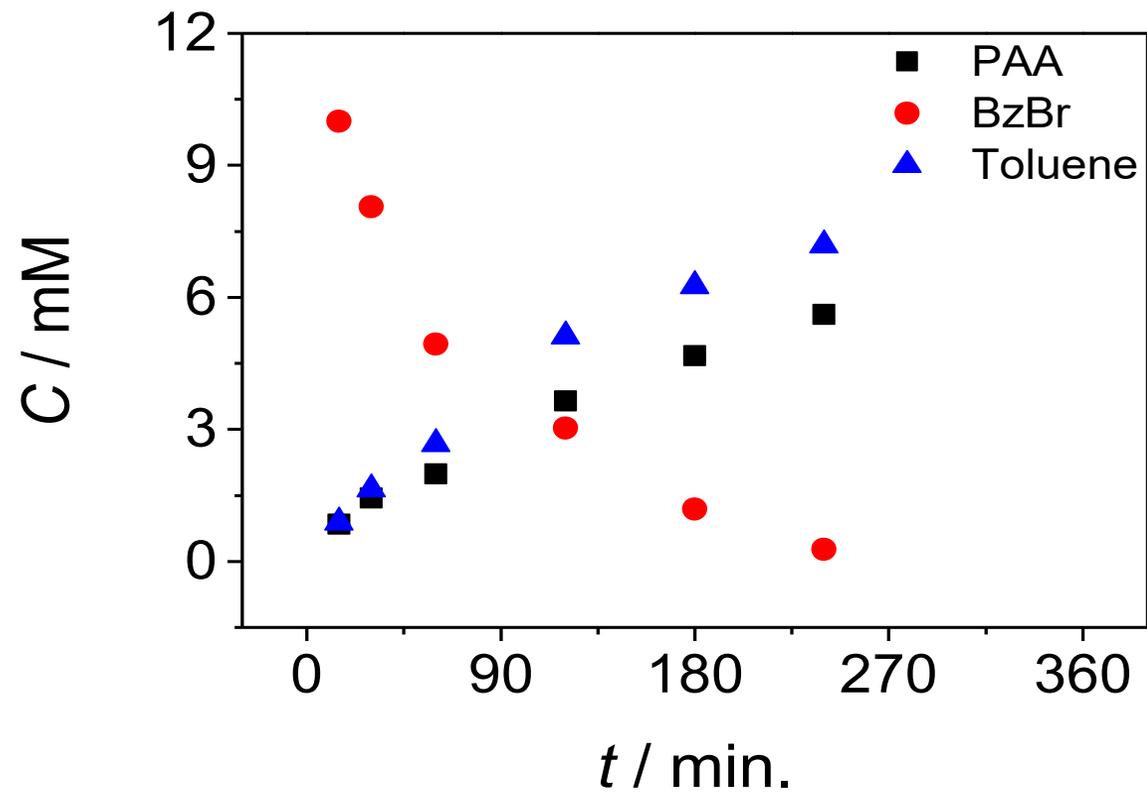
10 mM **BzBr** in saturazione di CO₂



Elettrolisi BzBr + CP + Fe-N-C

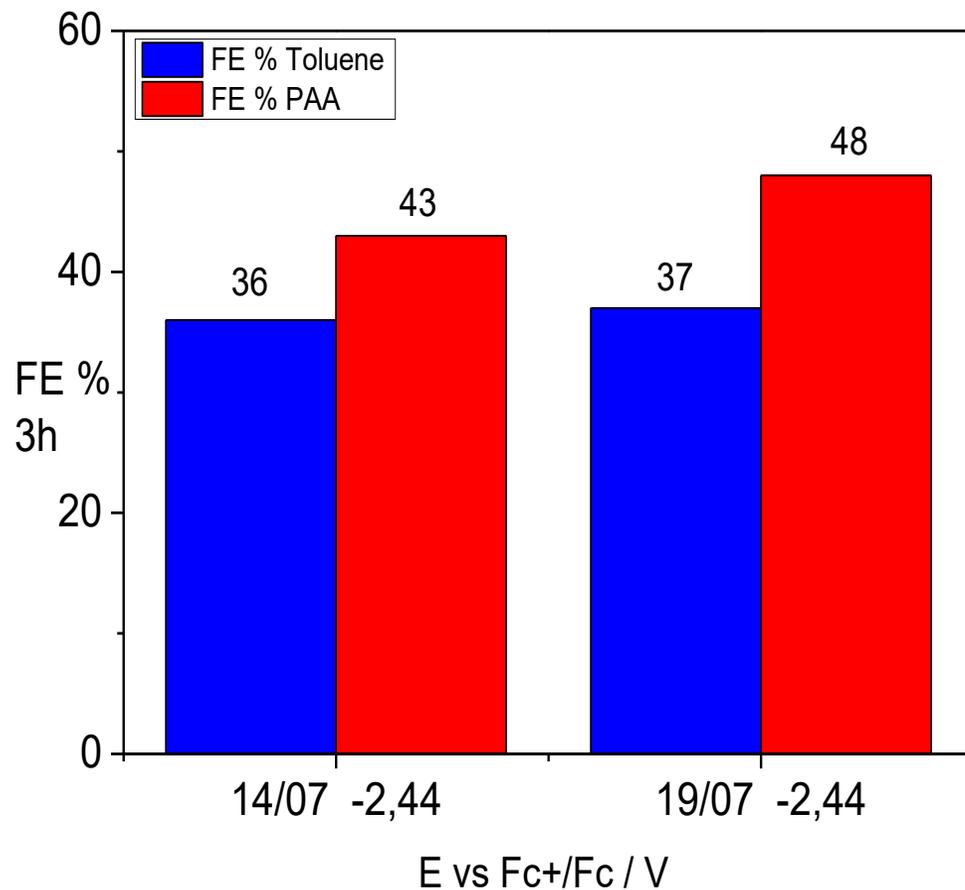
6h a **-2.09 V** vs Fc/Fc⁺

10 mM **BzBr** in saturazione di CO₂



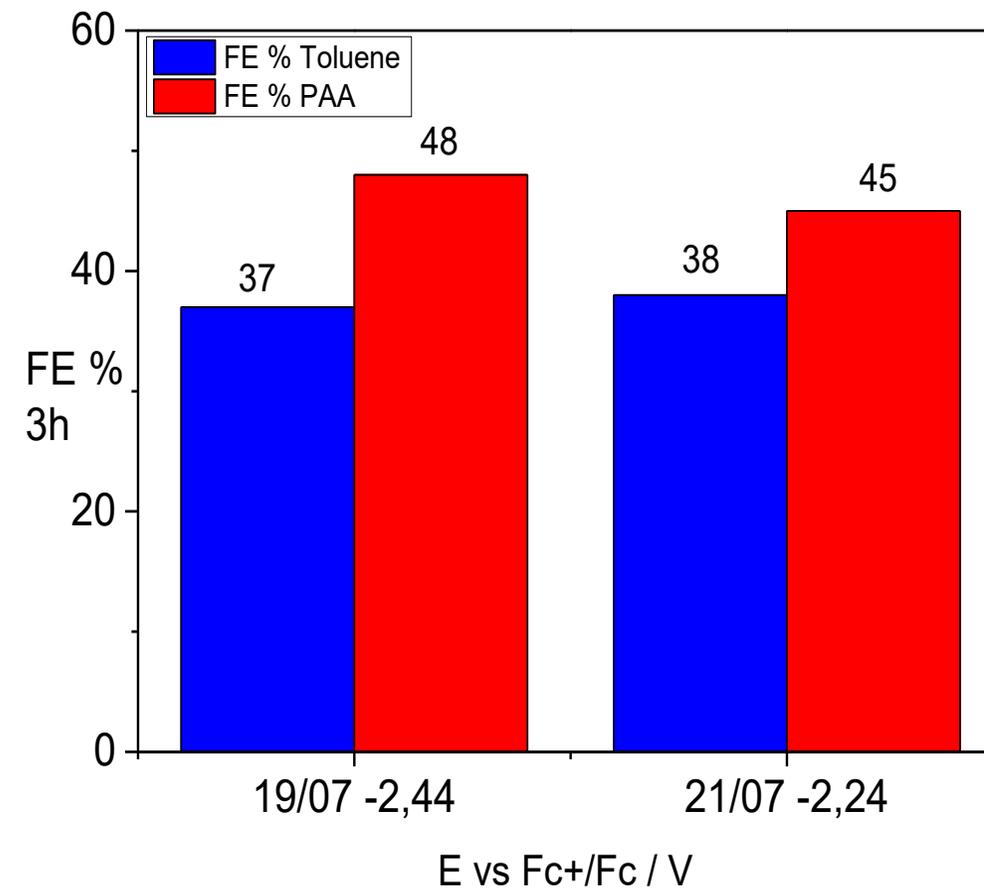
Confronto alla 3h

- 14/07 senza materiale -2.44 V
- 19/07 con materiale -2.44 V



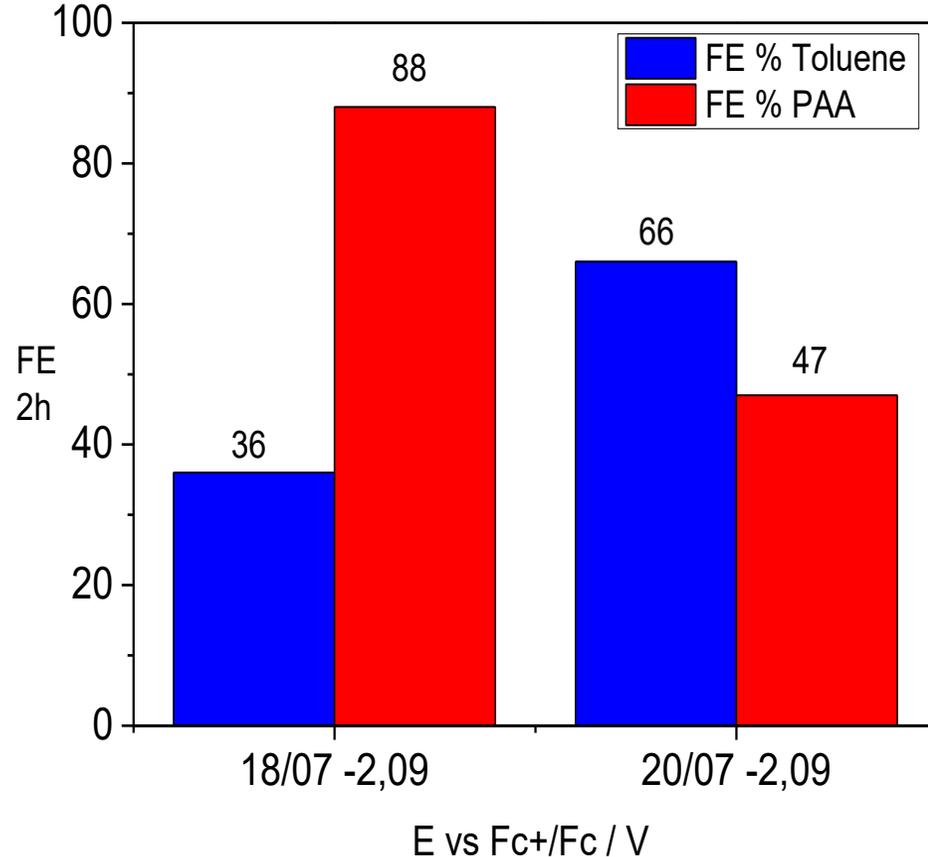
Confronto alla 3h

- 19/07 con materiale -2.44 V
- 21/07 con materiale -2.24 V



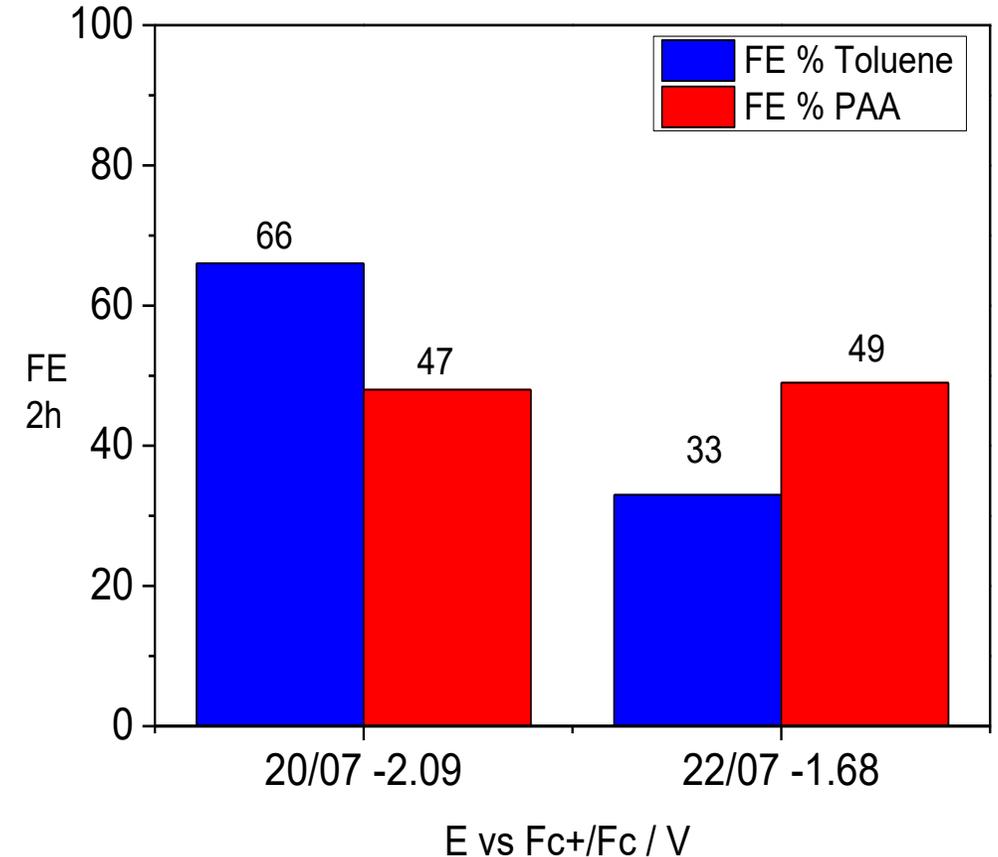
Confronto alla 2h

- 18/07 senza materiale -2.09 V
- 20/07 con materiale -2.09 V



Confronto alla 2h

- 20/07 senza materiale -2.09 V
- 22/07 con materiale -1.68 V



In conclusione:

- Il materiale non aumenta la selettività verso uno dei due prodotti.
- Il materiale aumenta l'attività.
- Non c'è prova diretta del coinvolgimento dei siti FeN_4 nella reazione