



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

Ispirarsi alla natura per una catalisi sostenibile:
fissazione dell'azoto con carburi di ferro e molibdeno

Relatore: Ch.mo prof. Antonella Glisenti
Controrelatore: Dr. Giacomo Saielli

Laureando: Dario Milan
1210641

Anno Accademico 2021/2022

SOMMARIO

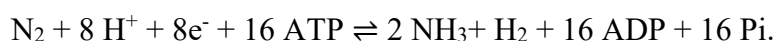
| | |
|---|----|
| ABSTRACT | 5 |
| 1. INTRODUZIONE..... | 6 |
| 1.1. AZOTO E LA SUA IMPORTANZA | 6 |
| 1.2. AMMONIACA | 7 |
| 1.3. PROCESSO HABER-BOSCH | 8 |
| 1.4. SINTESI IDROTERMALE | 10 |
| 1.5. CARBURI TERNARI..... | 11 |
| 1.6. $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ | 12 |
| 2. STRUMENTI E METODI..... | 14 |
| 2.1. DIFFRAZIONE A RAGGI X (XRD) | 14 |
| 2.3. SPETTROSCOPIA FOTOELETTRONICA (XPS) | 17 |
| 2.4. SPETTROSCOPIA INFRAROSSA | 19 |
| 3. SINTESI..... | 21 |
| 3.1. PREPARAZIONE SOLUZIONI..... | 21 |
| 3.2. SINTESI IDROTERMALE | 22 |
| 3.3. SINTESI A REFLUSSO | 22 |
| 3.4. PURIFICAZIONE..... | 22 |
| 3.5. TRATTAMENTO RIDUCENTE | 22 |
| 3.6. SINTESI PRIMA: IDRO-P | 23 |
| 3.7. SECONDA SINTESI: IDRO-170 ¹ | 28 |
| 3.8. TERZA SINTESI: REF E REF-1100..... | 30 |
| 3.9. QUARTA SINTESI: IDRO-150 ¹ | 33 |
| 3.10. SINTESI QUINTA: IDRO-12 E IDRO-24 | 37 |
| 3.11. SINTESI SESTA IDRO-150 ² E IDRO-RID2 | 42 |
| 3.12. SETTIMA SINTESI IDRO170 ² | 46 |
| 4. CONFRONTO SINTESI..... | 51 |
| 4.1. CONFRONTO DIMENSIONI..... | 52 |
| 4.2. CARATTERIZZAZIONE XPS | 55 |
| 4.3 CONFRONTO COMPOSIZIONE EDX E XPS..... | 72 |
| 4.4 CONFRONTO RIFLESSI XRD | 76 |
| 5. PROVE CATALITICHE | 80 |
| 5.1 PRIMA PROVA CATALITICA..... | 81 |

| | |
|---|----|
| 5.2 SECONDA PROVA CATALITICA | 82 |
| 5.3 MODIFICHE SET-UP PROVE CATALITICHE..... | 83 |
| 5.4. PRIMA PROVA CATALITICA CON RIVELATORE IR | 84 |
| 5.5. SECONDA PROVA CATALITICA CON RIVELATORE IR | 87 |
| 5.6. TERZA PROVA CATALITICA CON RIVELATORE IR | 89 |
| 5.7. PROVA DI CALIBRAZIONE..... | 91 |
| 5.8. CONFRONTO PROVE CATALITICHE | 92 |
| 6. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI | 95 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 99 |

ABSTRACT

Lo scopo della tesi è quello di sviluppare dei catalizzatori eterogenei per la fissazione dell'azoto che lavorino in condizioni di processo più sostenibili rispetto agli attuali processi in uso dall'industria, come il processo Haber-Bosch.

Traendo spunto dal processo biologico di azofissazione, dove viene sfruttato l'enzima nitrogenasi, formato da due proteine, la Fe-proteina o dinitrogenase reductasi e la MoFe-proteina o dinitrogenase, si fissa l'azoto secondo la seguente reazione



I processi biologici che si sono sviluppati nel corso dei milioni di anni sono riusciti a gestire la difficoltà insita nella scissione del forte triplo legame dell'azoto sfruttando la retro-donazione dei due centri metallici, che allungando ed indebolendo il legame permette la sua rottura all'interno di sistemi biologici, che devono inevitabilmente operare in condizioni fisiologiche.

Partendo da questo si è proceduto alla sintesi di carburi bimetallici di ferro e molibdeno, materiali con numerose caratteristiche interessanti. Studi DFT hanno mostrato, per esempio, che sono promettenti nell'attivazione della molecola di azoto. L'interazione con la molecola di azoto, infatti, non è perpendicolare all'atomo metallico come in altri materiali ma i due atomi di azoto vanno ad adsorbire corrispettivamente sui due siti metallici, una sul ferro l'altra sul molibdeno; questa interazione, che possiamo vedere come una mimesi di quanto avviene nella nitrogenase, permette una migliore cinetica e conseguentemente può portare ad un processo di sintesi che operi in condizioni più sostenibili. Si tratta, inoltre, di materiali conduttivi che possono essere impiegati anche come elettro catalizzatori e quindi possono essere applicabili sia in ambito termocatalitico che elettrocatalitico.

Nel corso del lavoro di tesi un grosso impegno è stato volto allo sviluppo di un metodo di sintesi adeguato all'ottenimento della fase desiderata. Sui materiali sintetizzati per via idrotermale ed a riflusso, sono state svolte analisi XRD, XPS, SEM ed EDX, oltre alle prove catalitiche in condizioni termiche per testare l'attività catalitica. Ciò ha permesso di valutare l'effetto della metodologia di sintesi sulle caratteristiche del catalizzatore ed ottimizzare il protocollo. I risultati ottenuti sono interessanti e promettenti.

1. INTRODUZIONE

1.1. AZOTO E LA SUA IMPORTANZA

L'azoto molecolare sebbene costituisca l'aria approssimativamente per il 78% in volume, non è facilmente convertibile in altre specie chimiche: la molecola N_2 presenta un'entalpia di dissociazione di $941,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, questo deriva dal triplo legame che rende la molecola particolarmente stabile ed inerte. Per rendere l'azoto disponibile per la sintesi di composti chimici è necessario fissarlo rompendo questo forte legame.

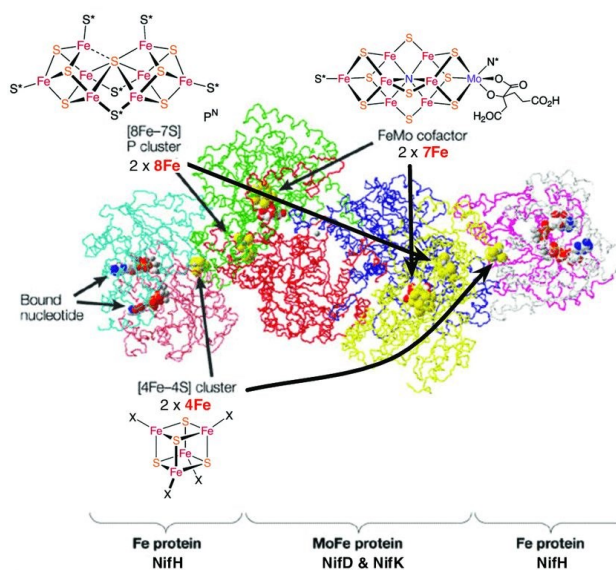
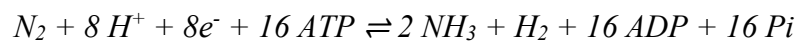


Figura 1: La nitrogenasi ed i suoi co-fattori

Biologicamente questo processo è detto azofissazione, ed è svolto da alcuni generi di batteri, soprattutto appartenenti ai generi *Corstidium* e *Azotobacter*; essi, in ambiente anaerobico e sfruttando l'enzima nitrogenasi, fissano l'azoto sotto secondo la seguente reazione



L'enzima nitrogenasi (figura 1) consiste di due proteine, la Fe-proteina o dinitrogenase reductasi e la MoFe-proteina o dinitrogenase. Il ruolo della Fe-proteina è di idrolizzare due molecole di $MgATP$ e trasferire un elettrone alla MoFe-proteina, dove sul FeMo-cofattore nella sua cavità centrale avviene la fissazione dell'azoto, dove N_2 viene ridotto a due molecole di NH_3 e H_2 .^[1]

1.2. AMMONIACA

L'ammoniaca, NH_3 , è una delle più importanti commodity, essendo un precursore di altre sintesi, come l'acido nitrico e l'urea, esplosivi e fibre.

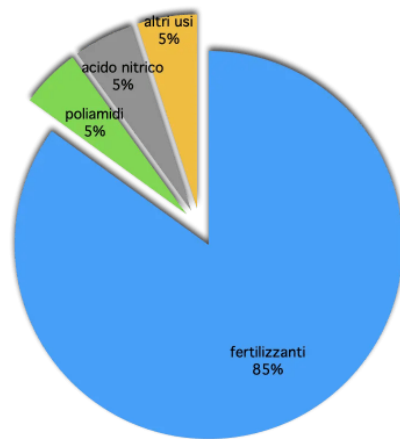


Figura 2: distribuzione percentuale degli usi dell'ammoniaca

La maggioranza dell'ammoniaca viene impiegata per la produzione di fertilizzanti (figura 2), sebbene recentemente la prospettiva di utilizzo dell'ammoniaca come sistema di stoccaggio energetico si profili interessate, grazie ai recenti sviluppi nel settore delle celle a combustibile.

Nel 2020 l' NH_3 prodotta nel mondo ammontava a 180 milioni di tonnellate, in crescita di circa 1% ogni anno secondo il rapporto IFA del 2020.

Storicamente l'ammoniaca nell'800 veniva prodotta da giacimenti di nitrati alcalini, o per distillazione di carboni, catrami o biomasse, il tutto in colonne di *stripping* con latte di calce per decomporre i Sali ammoniaci. Nel processo Serpeck da bauxite si può raffinare Al_2O_3 e produrre ammoniaca, pur se in modo antieconomico.

Ulteriore processo per rendere disponibile chimicamente l'azoto è quello ad arco elettrico sviluppato da Birkeland nel 1904, dove in reattori ad arco elettrico a $3000\text{ }^\circ\text{C}$ l'aria viene trattata e si ottengono ossidi di azoto che in acqua danno acido nitrico, un ulteriore sviluppo è stato il processo da cianammide, sviluppato da Frank e Caro che prevedeva la reazione di CaC_2 con N_2 , il loro prodotto CaCN_2 reagendo con acqua in autoclavi produce NH_3 . Questi processi sono caduti in declino con l'avvento del processo sviluppato da Fritz Haber e Carl Bosch

1.3. PROCESSO HABER-BOSCH

Da molti definito come la più grande scoperta tecnologica del XX secolo, il processo Haber-Bosch (1913-1931) ha permesso la produzione economica in larga scala di ammoniaca, alla base dei fertilizzanti azotati che hanno permesso di sostenere la crescita della popolazione mondiale (figura 3).

Questo processo venne sviluppato principalmente da Fritz Haber e Carl Bosch, che ricevettero il Nobel per la chimica rispettivamente nel 1918, per averlo sviluppato e nel 1931 per averlo reso industrialmente applicabile. [2]

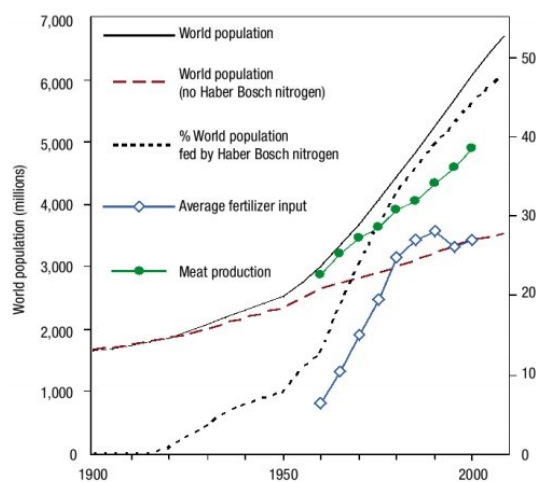


Figura 3: stime di crescita della popolazione [3]

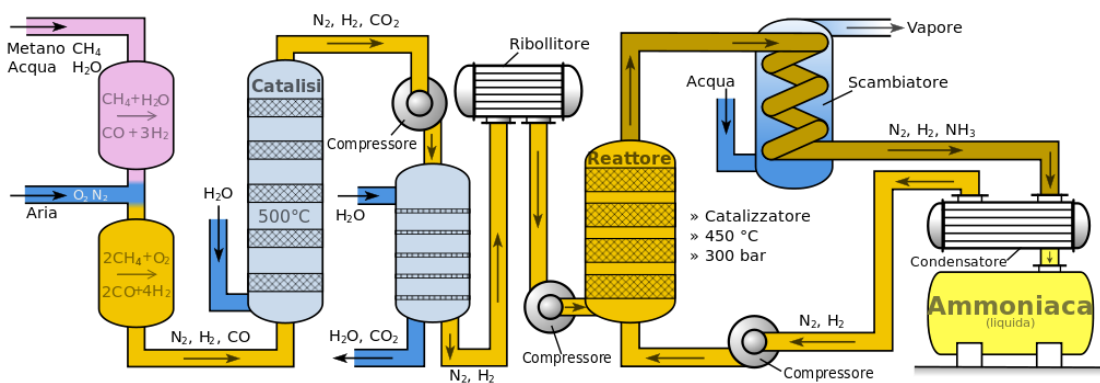
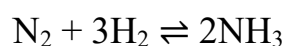


Figura 4: schema di impianto Haber-Bosh

Uno schema dell'impianto è riportato in figura 4.

La reazione complessiva è la seguente:



La miscela di reazione è composta da azoto ed idrogeno, con rapporto di $H_2/N_2 = 3/1$; l'idrogeno è puro al 99% e vi possono trovare posto eventuali inerti. L'alimentazione può avere tracce di composti contenenti ossigeno come H_2O , CO e CO_2 ; H_2S deve essere invece assente per non avvelenare il sistema catalitico.

Le condizioni di esercizio tipiche per il reattore sono temperatura 400-550 °C e pressione 140-250 atm. Queste condizioni drastiche, soprattutto per l'alta pressione usata, unite ad un opportuno catalizzatore sono necessarie per l'adsorbimento e l'attivazione della molecola di azoto e dunque per aumentare la conversione; le temperature di esercizio sono necessarie per avere adeguate velocità di reazione sebbene diminuiscano la percentuale di NH_3 all'equilibrio (figura 5).

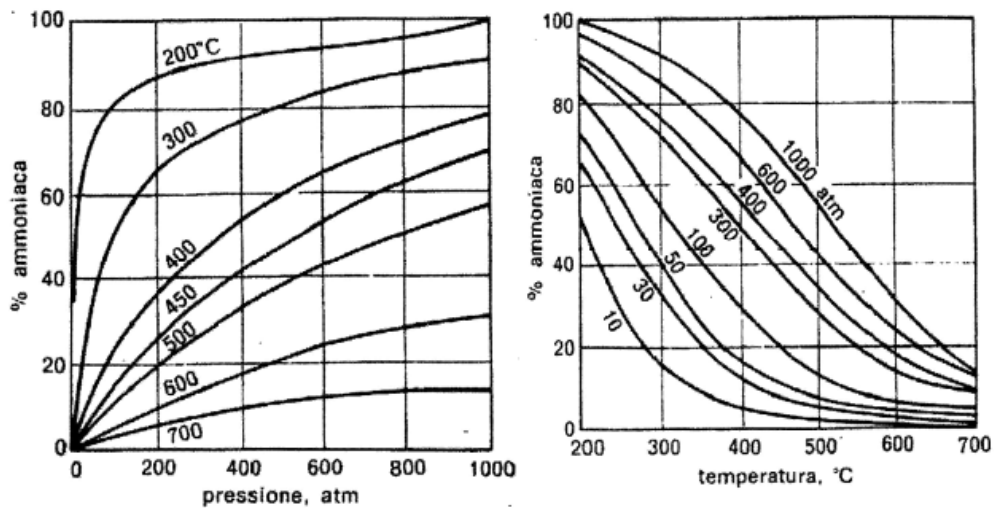


Figura 5: influenza pressione e temperatura equilibrio di formazione NH_3

Per rendere l'attivazione dell'azoto possibile è necessario un catalizzatore adeguato, viene impiegato α -Fe ottenuto dalla riduzione di magnetite con idrogeno, unito a vari promotori, ossidi di metalli ad alto punto di fusione e difficilmente riducibili come Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , K_2O e CaO .

Il processo Haber-Bosh, seppur sia efficace nella produzione di ammoniaca presenta alcune problematiche: le condizioni di esercizio estreme fanno sì che questo processo sia responsabile per il consumo del 1% dell'energia mondiale e del 1,8% di emissioni antropogeniche di CO_2 . Non è secondario il fatto che le dimensioni ed il costo degli impianti, oltre alle spese di esercizio, fa sì che la produzione di ammoniaca non sia uniformemente distribuita nel mondo.

1.4. SINTESI IDROTERMALE

Una reazione si definisce idrotermale se condotta con solventi e lavorando a temperatura maggiore di quella ambientale con pressioni maggiori di 1 atm.^[4]

La sintesi idrotermale è un processo dove soluzioni acquose di Sali metallici o composti organici, vengono portate a temperature elevate, tipicamente superiori alla temperatura di ebollizione del solvente usato. Con l'acqua la temperatura tipicamente è compresa tra i 100 e 400 gradi, la pressione si genera impiegando un contenitore chiuso, adatto a sopportare alte pressioni dell'ordine di 10-200 bar.

È possibile sintetizzare svariati materiali inorganici, come zeoliti, ossidi, carburi o perovskiti, ottenendoli con maggiore grado di cristallinità e minori dimensioni rispetto ad altre sintesi.

Variando le caratteristiche delle soluzioni, come pH, concentrazione e solventi impiegati, o le condizioni di reazione come la temperatura ed il tempo e possibile controllare le caratteristiche del prodotto, variandone il grado di cristallinità o la morfologia.

Durante la sintesi l'acqua si può trovare in condizioni critiche o sub-critiche, che la rendono un solvente migliore, questo permette la solvatazione di specie non solubilizzabili a pressione ambientale e temperature tipicamente di 100 °C.

La metodologia di sintesi idrotermale, o solvo termale trova largo impiego per le sue sopraccitate caratteristiche, svariati materiali possono essere così sintetizzati, con limitate quantità di solventi e buona efficienza atomica.

1.5. CARBURI TERNARI

Metalli nobili come platino, palladio ed oro offrono ottime performance catalitiche verso numerose reazioni, come la reazione di evoluzione di idrogeno (HER) o la reazione di riduzione del ossigeno (ORR) sebbene gli elementi del gruppo del platino siano attivi e stabili, hanno l'enorme svantaggio di essere costosi e non geograficamente distribuiti in modo omogeneo, questi svantaggi non li rendono i materiali più adatti ad uno sviluppo sostenibile, per il loro costo e le problematiche legate all'approvvigionamento.

Tra i materiali studiati i carburi presentano numerose caratteristiche interessanti, presentano elevata resistenza chimica e durabilità, sono materiali conduttori che possono essere impiegati come elettro catalizzatori, carburi di un singolo metallo di transizione hanno dimostrato eccellenti attività catalitiche, se formiamo un carburo bimetallico, l'aggiunta del secondo metallo ci permette di variare la struttura elettronica del carburo, variandone l'attività catalitica che può essere incrementata sfruttando l'interazione sinergica tra i due metalli, se il materiale è impiegato per elettrocatalisi possiamo aspettarci una migliore selettività se aumentiamo la sovratensione di reazioni indesiderate, o se diminuiamo con un migliore accoppiamento tra materiale e reagenti quella della nostra reazione.^[5]

1.6. Mo₃Fe₃C

Il carburo di molibdeno e ferro, Mo₃Fe₃C, oggetto di questa tesi presenta delle caratteristiche interessanti rispetto alla fissazione dell'azoto; sono stati svolti calcoli teorici per valutare la sua potenzialità nell'attivazione della molecola di azoto, in particolare predizioni sono state svolte sfruttando i modelli di simulazione della densità degli stati (DOS) e con la teoria del funzionale della densità (DFT)^[6]. I calcoli DOS hanno mostrato che quando i due metalli sono combinati a formare un carburo bimetallico, la loro banda di valenza superficiale (-4.0 eV -0,0 eV) vicina al livello di Fermi è prevalentemente composta dagli orbitali d dei due metalli; questa banda, particolarmente ricca di elettroni, permette una forte attivazione di N₂, ulteriori sviluppi di questi calcoli in seguito all'adsorbimento hanno mostrato che gli orbitali p di valenza dell'azoto si sovrappongono agli orbitali d dei metalli (figura 6). Questi risultati teorici mostrano che simultaneamente gli orbitali d di ferro e molibdeno si ibridizzano con i p dell'azoto molecolare, indebolendo il legame. Se guardiamo ad ulteriori studi DFT è stato trovato che quando questo materiale è usato come catalizzatore la molecola di azoto ha una lunghezza di legame di 1,195 Å, mentre su carburi singoli, dove l'adsorbimento avviene perpendicolarmente su un centro metallico, come Mo₂C e Fe₃C, la lunghezza di legame è rispettivamente 1,132 Å e 1,127 Å,^[7] questo allungamento del triplo legame rispetto ai 1,11 Å dello stato di N₂ in fase gas contribuisce all'indebolimento del triplo legame e all'attivazione della molecola per l'idrogenazione.

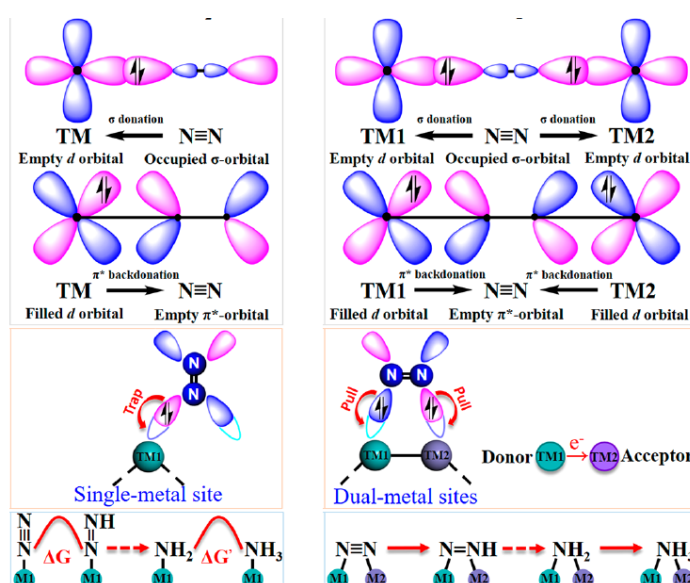


Figura 6: rappresentazione delle interazioni N₂-centri metallici

Materiali come $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ presentano siti bimetallici dove l'azoto può adsorbire generando coppie donatore-accettore per gli elettroni dell'azoto; la presenza di questi due centri permette che, sinergicamente, vengano accettate le coppie di elettroni spaiati nelle due estremità della molecola mentre i metalli, dai propri orbitali d, vadano a retro donare elettroni all'azoto, posizionandoli in orbitali di antilegale della molecola adsorbita. Ciò porta all'indebolimento del triplo legame e all'incremento della reattività e della selettività per la reazione di riduzione del azoto.^[8] Questi studi mostrano che su $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ l'adsorbimento di N_2 e il percorso catalitico sono differenti rispetto ai carburi monometallici: c'è una combinazione di un meccanismo associativo-dissociativo per sviluppare un percorso energeticamente favorevole, dove la molecola di azoto viene adsorbita sui centri metallici alle sue estremità in un meccanismo dissociativo, successivamente con l'idrogenazione il meccanismo è associativo^[9]. Lo schema dei meccanismi è riportato in figura 7. Il materiale $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ appare quindi un interessante candidato per la reazione di fissazione dell'azoto, per la sua affinità con l'azoto molecolare e la sua promettente capacità di indebolire il triplo legame attivandolo per la produzione di ammoniaca.

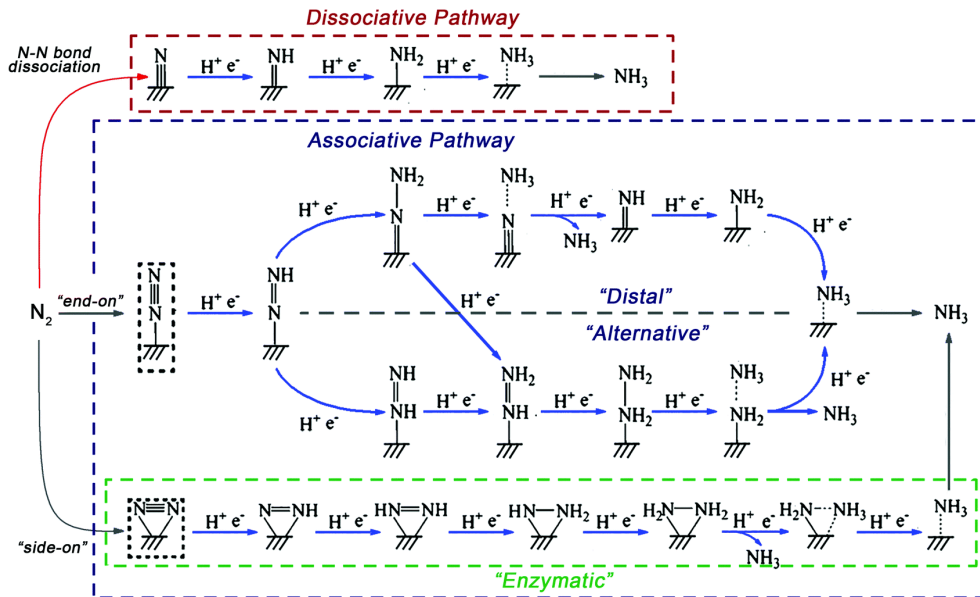


Figura 7: schema meccanismi di riduzione N_2 a NH_3

2. STRUMENTI E METODI

Sono stati raccolti diffrattogrammi XRD, spettri XPS, immagini SEM ed analisi EDX dei campioni prodotti al fine di caratterizzarli

2.1. DIFFRAZIONE A RAGGI X (XRD)

La diffrazione ai raggi X è una delle tecniche di analisi di solidi più usate, può essere usata con differenti configurazioni per studiare cristalli singoli o polveri; nel nostro caso di studio è stata usata la diffrazione a raggi X su polveri, che permette di ottenere informazioni sulla composizione delle fasi del campione e sulla dimensione delle regioni cristalline. Si riporta che con le opportune strumentazioni è anche possibile studiare il comportamento del materiale in esame a differenti temperature o atmosfere, potendo così studiare eventuali transizioni di fase e le variazioni strutturali che intercorrono in quelle condizioni. L'analisi a raggi X presenta l'interessante caratteristica di essere una tecnica non distruttiva, potendo far sì che il medesimo campione possa intraprendere successive caratterizzazioni.

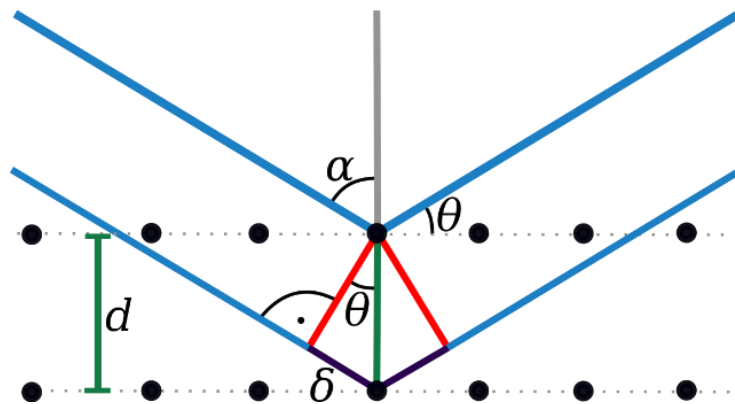


Figura 8: condizioni per avere onde riflesse in fase

il principio fisico della diffrazione a raggi X è basato sullo scattering elastico (figura 8): con il modello di Bragg possiamo fornire una descrizione del fenomeno della diffrazione: le onde che interagiscono con il cristallo danno interferenze costruttive per i punti che hanno una periodicità e appartengono al reticolo cristallino. I vettori associati alle onde danno interferenza costruttiva e sono associati ad un numero intero di lunghezze d'onda, il tutto viene descritto dalla legge di Bragg qui riportata.^[10]

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

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

Il diffrattometro utilizzato è il *Bruker D8 Advance* dotato di goniometro con geometria *Bragg-Brentano* θ - 2θ dove la rotazione del campione avviene con velocità angolare di θ mentre quella del *detector* di 2θ . Come sorgente del fascio incidente viene utilizzata una radiazione primaria del Rame con una λ di 0,15406 nm e un potenziale di 40 kV.

2.2. MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione è una tecnica di analisi che permette lo studio della superficie dei campioni visivamente e morfologicamente, in aggiunta, se la strumentazione è dotata di opportuni rivelatori, possiamo svolgere la microanalisi ed avere una caratterizzazione elementare del campione

Il funzionamento dello strumento è, per certi aspetti, simile a quello di un microscopio ottico: una sorgente elettronica genera un fascio elettronico in alto vuoto, che accelerato e collimato con delle bobine viene poi deflesso per scansionare la superficie del campione, il fascio interagendo con il campione genera diversi segnali che permettono di accedere a differenti informazioni.

Elettroni che subiscono diffusione elastica vengono retro diffusi e si formando immagini utilizzate per indagini composizionali, il tutto è in funzione del numero atomico degli elementi.

La diffusione elastica genera elettroni secondari e raggi x, i primi vengono impiegati per ricostruire l'immagine della superficie. I raggi x vengono impiegati nella microanalisi, dato che ogni elemento ha uno spettro caratteristico, e l'intensità e funzione della concentrazione possiamo quindi svolgere analisi quantitative e qualitative. In figura 9 è riportata l'immagine dello strumento impiegato nel corso della presente tesi.

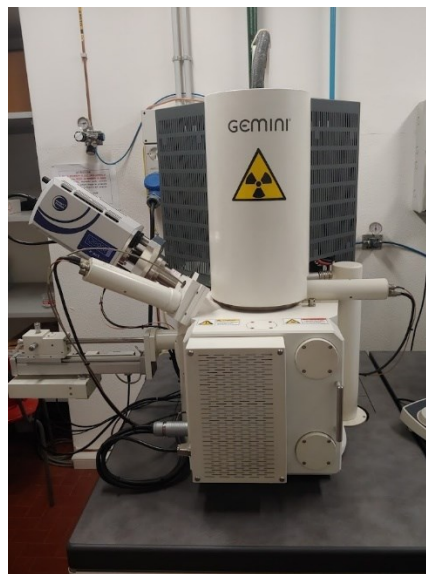


Figura 9: SEM usato in questo lavoro: *Zeiss SUPRA 40 VP* dotato di *detector Oxford INCA*

2.3. SPETTROSCOPIA FOTOELETTRONICA (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica (XPS) o spettroscopia fotoelettronica per analisi chimiche (ESCA) è basata sull'effetto fotoelettrico, esso si realizza quando una sorgente emette un fascio con frequenza opportuna ($h\nu$)

In questa tecnica si usa una sorgente di raggi X, che può essere o no monocromatica; questo permette di liberare gli elettroni sia degli orbitali più profondi e vicini al nucleo (*core*), che da quelli di valenza. Dato che per ogni specie atomica l'energia di legame degli elettroni dei livelli di *core* ha valori specifici e caratteristici per ciascun elemento, può essere utilizzata per la loro identificazione e studio.

Una radiazione colpisce una superficie solida provocando l'emissione di elettroni per effetto fotoelettrico; questi elettroni, quando emergono dalla superficie, vengono raccolti da lenti elettrostatiche (o elettromagnetiche) e vengono rivelati da un moltiplicatore di elettroni che origina quindi un segnale elettrico.

Per un atomo che si trova allo stato di aggregazione gassoso, l'energia cinetica (KE) del fotoelettrone emesso è data, nell'approssimazione mono elettronica, dall'equazione di Einstein:

$$KE = h\nu - BE$$

dove $h\nu$, è l'energia del fotone incidente, BE, l'energia di legame dell'elettrone, riferita al livello del vuoto e KE l'energia cinetica dell'elettrone espulso.

In fase gassosa, BE è uguale all'energia di ionizzazione (approssimazione di Koopmans); allo stato solido, invece, è più conveniente fare riferimento al livello di Fermi e il bilancio energetico diviene:

$$KE = h\nu - BE - \phi$$

dove ϕ è un fattore di correzione che rappresenta la funzione di lavoro dello spettrometro. I parametri dell'eguaglianza sono in alcuni casi, noti (energia della sorgente e funzione lavoro) o sono determinabili attraverso la misura (KE) è possibile risalire all'energia di legame dell'elettrone emesso.

Poiché i livelli energetici sono quantizzati, è possibile, per ciascun elemento chimico, associare un'energia di legame caratteristica ad ogni orbitale di nocciolo. Questa importante posizione consente di poter associare in maniera univoca e ben definita un particolare picco XPS ad una specie chimica. Inoltre, per ciascun elemento chimico, l'intensità del segnale è correlata alla sua concentrazione sulla superficie del campione. È interessante sottolineare che le energie di legame osservate dipendono anche dallo stato di ossidazione e dall'ambiente chimico circostante. Un cambiamento di questi aspetti dà vita a piccole traslazioni nella posizione del picco (i cosiddetti "Chemical shift").

Una volta espulso dal core, l'elettrone sarà sostituito da un elettrone di un livello esterno, l'energia in eccesso causerà o l'espulsione di un secondo elettrone da un livello più esterno (emissione Auger) oppure, per processo radiativo l'emissione di fluorescenza X. I due fenomeni sono fra loro competitivi anche se in generale l'emissione Auger è favorita per gli elementi con numero atomico $Z \leq 35$, mentre per gli elementi con Z maggiore sarà favorita la fluorescenza X. Di conseguenza in uno spettro XPS è possibile trovare sia i segnali XPS che i picchi Auger. I segnali Auger non dipendono dall'energia iniziale della sorgente ma dalla differenza di energia tra i livelli coinvolti; la KE dei picchi Auger, dunque, non cambia con il modificarsi della sorgente mentre ciò non è vero per i picchi XPS. Lo studio effettuato con due sorgenti di raggi X, quindi, permette di discernere tra i due tipi di segnali. I picchi appena citati concorrono a costituire la struttura primaria dello spettro XPS, in realtà vi sono anche dei picchi secondari che invece costituiscono la struttura secondaria.

I picchi secondari comprendono:

- Picchi "fantasma" associati alla sorgente non monocromatica e i picchi "satellite" dovuti ad alcune impurezze.
- Picchi shake-up e shake-off, questi sono dovuti a fenomeni di eccitazione o ionizzazione di un elettrone di valenza causati dal trasferimento di energia cinetica da parte del fotoelettrone. Questi picchi possono essere utili per la caratterizzazione qualitativa in quanto caratteristici di alcuni elementi per specifici stati di ossidazione.
- Picchi causati dal *multiplet splitting*, sono dovuti alla presenza di elettroni spaiati nei livelli di valenza.^[11]

XPS utilizzato è un Perkin Elmer PHI 5600 multitecnica

2.4. SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

La spettroscopia infrarossa o spettroscopia IR è una tecnica spettroscopica di assorbimento normalmente utilizzata nel campo della caratterizzazione dei materiali per lo studio dei legami chimici. Più precisamente questa è una spettroscopia di vibrazione; infatti, quando una molecola viene investita da una radiazione infrarossa la cui frequenza (espressa in termini di numeri d'onda, inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda) sia compresa fra 10.000 e 100 cm^{-1} , l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale; sono due i modi fondamentali in cui la molecola può vibrare: moti di stiramento e moti di piegamento del legame (figura 10).

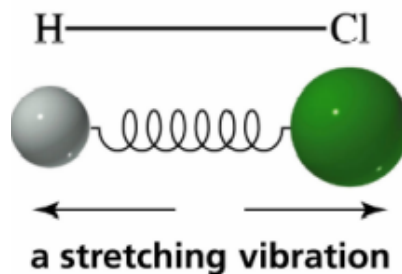


Figura 10: rappresentazione moto vibrazionale

Un assorbimento IR avviene quando vi è un netto cambiamento del momento di dipolo

Il momento di dipolo è in funzione della differenza di carica e della distanza fra gli atomi.

La vibrazione porta a una variazione del momento di dipolo che instaura un campo elettrico che può interagire con il campo elettrico della radiazione

Se approssimiamo la vibrazione di un gruppo funzionale come un oscillatore armonico semplice possiamo approssimare la sua frequenza di stiramento con la legge di Hooke

$$v = \frac{1}{2\pi c} * \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

v rappresenta la frequenza di vibrazione, c la velocità della luce, k la costante di forza del legame mentre $\mu = \frac{\text{massa}_1 * \text{massa}_2}{\text{massa}_1 + \text{massa}_2}$ la massa ridotta.^[12]

La spettroscopia IR a trasformata di Fourier o FT-IR, viene realizzata utilizzando un interferometro, che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. La scansione è possibile grazie a uno specchio mobile che spostandosi introduce una differenza di cammino ottico, che origina una interferenza costruttiva o distruttiva con il raggio riflesso da uno specchio fisso. In questo modo si ottiene un interferogramma che mostra la rappresentazione dell'intensità nel dominio del tempo. Applicando la trasformata di Fourier si ottiene lo spettro infrarosso, ovvero la rappresentazione dell'intensità nel dominio della frequenza

3. SINTESI

Per la sintesi del catalizzatore sono state sperimentate due tipologie di sintesi, una sintesi idrotermale, ampiamente usata in letteratura per la sintesi di carburi, ed una sintesi senza il passaggio in autoclave. Questa scelta è legata al desiderio di valutare la possibilità di semplificare il processo di sintesi e di renderlo più sostenibile.

Verranno riportati i due metodi di sintesi successivamente alle procedure in comune per la preparazione delle soluzioni

3.1. PREPARAZIONE SOLUZIONI

Viene riportata la procedura sperimentale per la preparazione di una soluzione standard di 50 ml; in preparazioni dove sono stati preparati volumi maggiori il procedimento sarà il medesimo con le quantità di reagenti riportati.

In un beaker 0.5 grammi di CTAB (Bromuro di cetil-trimetilammonio) vengono sciolti in 20 ml di acqua deionizzata; la soluzione viene mescolata per circa 15 minuti per renderla omogenea. Dopo la nucleazione, il tensioattivo può influenzare la crescita delle particelle, regolandone la distribuzione di dimensioni; si riporta che, successivamente, durante il trattamento termico sui 500°C il tensioattivo viene degradato.^[13]

In un secondo beaker, una soluzione con 0.2 grammi di chitosano e 1.5 ml di acido acetico viene preparata con 20 ml di acqua; la soluzione viene mescolata per almeno 15 minuti, fino a quando appare omogenea e viscosa

Le due soluzioni su menzionate, dopo una adeguata agitazione, vengono unite e miscelate, si aggiunge una millimole di nitrato ferrico, pari a 0.4045 grammi e si continua l'agitazione della soluzione per almeno 5 minuti. A soluzione omogenea si versano velocemente e sotto vigorosa agitazione, 10 ml di acqua con disciolti 0.1766 g di molibdato di ammonio. A questo punto compare il precipitato.^[8]

3.2. SINTESI IDROTERMALE

La sintesi idrotermale viene svolta ponendo la soluzione finale, precedentemente preparata, in un recipiente di teflon all'interno di una autoclave idrotermale.

Le sintesi standard sono state svolte impiegando 10 ml di soluzione per autoclave, ottenendosi così un livello di riempimento del 43%. Successivamente le autoclavi sono poste in stufa a 150 °C per 24 ore, deviazioni da questa procedura verranno riportate nelle varie sintesi.

3.3. SINTESI A REFLUSSO

160 ml di soluzione finale sono stati posti in un pallone da 250 ml con condensatore a bolle, scaldato su termomantello e mantenuto a reflusso per 24 ore

3.4. PURIFICAZIONE

Il prodotto ottenuto è stato centrifugato 3 volte con acqua deionizzata, e successivamente filtrato e lavato (sempre con acqua deionizzata); il precipitato è stato asciugato, e, successivamente, pesato.

3.5. TRATTAMENTO RIDUCENTE

Il prodotto è stato raccolto in un crogiolo di allumina e posto in una fornace tubolare; esso è stato ridotto con il seguente trattamento: atmosfera 5% di idrogeno e 95% di argon, rampa di riscaldamento di 5 °C minuto, permanenza a 900 °C per 6 ore, e successivamente raffreddamento a 5 gradi al minuto fino a temperatura ambiente.

Eventuali variazioni da questa procedura saranno riportate per le sintesi svolte.

3.6. SINTESI PRIMA: IDRO-P

Nella prima sintesi si è voluto registrare un diffrattogramma XRD successivamente alle operazioni di purificazione, che sono state svolte centrifugando il campione a 10000 rpm per 7 minuti, la prima volta nelle acque madri e per successive due volte con acqua deionizzata; il campione è stato asciugato in stufa a 50-60 °C per un'ora.

Sono stati fatti due lotti di sintesi da 40 e 44 ml di soluzione, il campione ottenuto pesava, in totale, 0,4489 grammi.

Si è registrato un diffrattogramma XRD precedentemente al trattamento riducente, che viene qui riportato

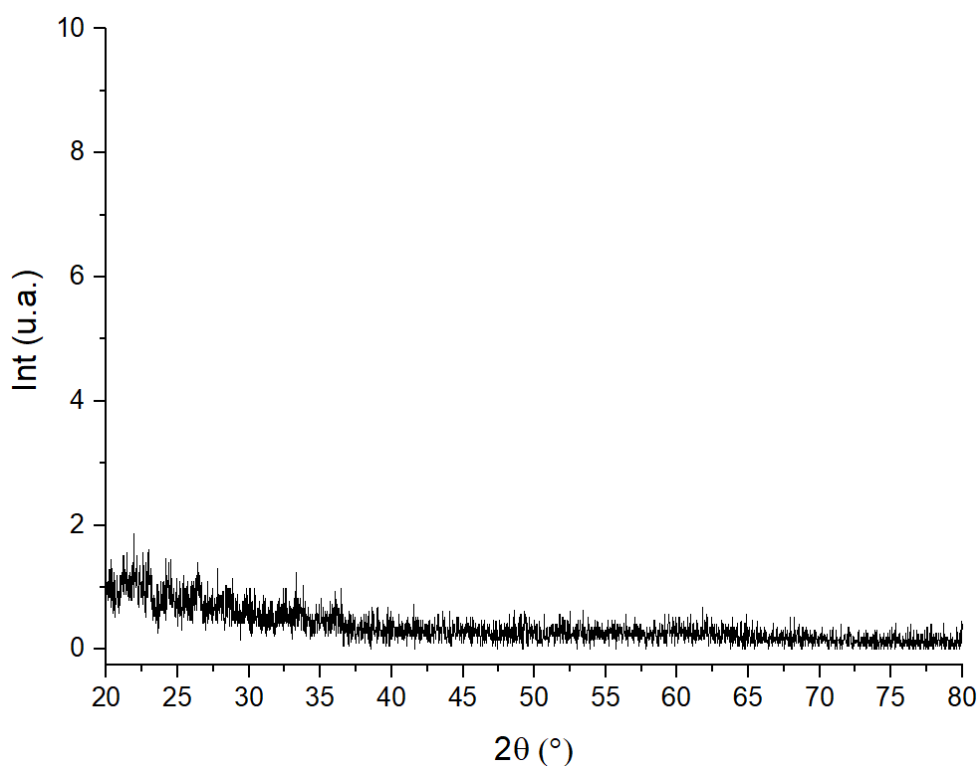


Figura 11: diffrattogramma XRD campione dopo trattamento idrotermale

Come si evince dal XRD non si notano riflessi che emergono dal rumore, di conseguenza possiamo escludere che siano presenti in quantità rivelabili domini cristallini, o eventualmente che il campione non fosse stato adeguatamente purificato, per scrupolo lo si è lavato un'ulteriore volta su carta da filtro e successivamente asciugato come in precedenza.

Si è svolto un trattamento termico differente da quello riduttivo, si è operati in muffola, con riscaldamento di 3 °C al minuto, raggiunta la temperatura di 850 °C è stata mantenuta per 4 ore e successivamente discesi a temperatura ambiente con 5°C al minuto, il peso del campione successivamente era 0,1803 grammi.



Figura 12. Campione dopo calcinazione

Si riporta XRD registrato successivamente

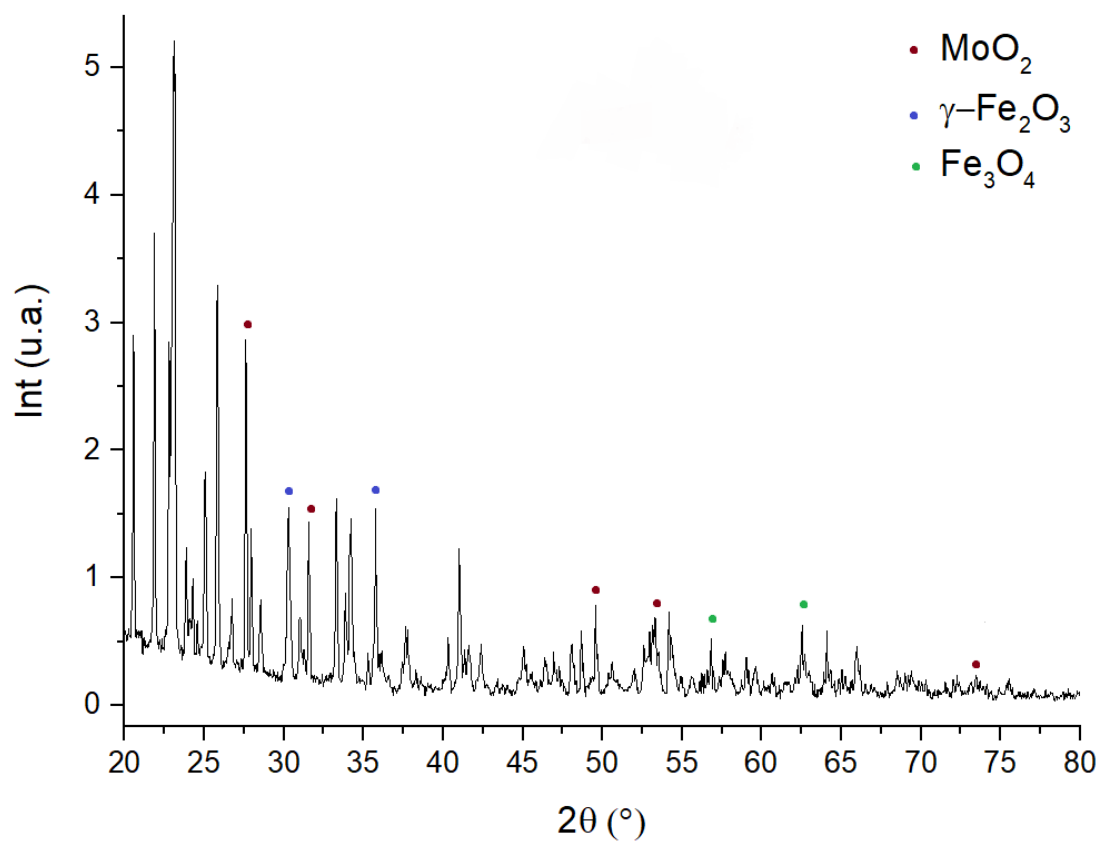


Figura 13. XRD prima sintesi dopo calcinazione

Appaiono molti picchi, ma son prevalentemente di ossidi: questo è necessariamente legato ad aver svolto il trattamento termico operando in aria, conseguentemente tutti i composti son risultati ossidati; dalla letteratura si riporta che il campione oltre ai picchi identificati è probabilmente formato dai seguenti ossidi dei due metalli, FeMoO_4 , Fe_2O_3 e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ che risultano essere i prodotti ottenuti in seguito al trattamento idrotermale, dove il primo ossido (FeMoO_4) risulta essere il prodotto che si riporta esser ottenuto dal trattamento idrotermale, che successivamente ridotto con idrogeno andrà a forma il carburo richiesto.^[14]

Per proseguire questa sintesi di prova si è proceduto a ridurre il campione in forno tubolare, per il riscaldamento ed il raffreddamento 5°C al minuto, e resistenza a 900°C per 6 ore, atmosfera come indicata in precedenza.

Dopo la riduzione la massa del campione è 0,1175 grammi, il campione appariva visivamente diverso, riportiamo di seguito l'immagine (Figura 14)



Figura 14. Primo campione dopo trattamento termico riducente

Il colore tendente al grigio, oltre alla minore friabilità del tutto durante la macinazione nel mortaio fa intuire che ci siano state delle trasformazioni della composizione del campione, di conseguenza è stato registrato un ulteriore XRD qui allegato.

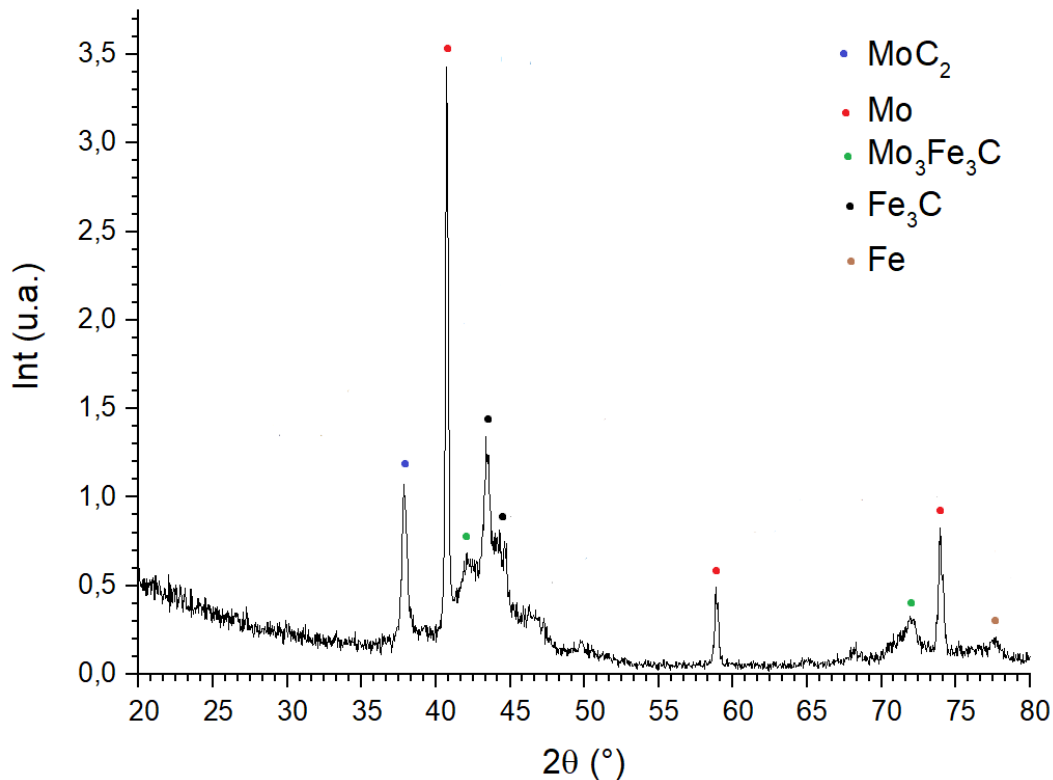


Figura 15. XRD prima sintesi dopo trattamento termico riducente

Si nota come il diffrattogramma sia cambiato: gli ossidi sono stati ridotti, è evidente la presenza di molibdeno e ferro metallici come dei loro corrispettivi carburi; sembrerebbe poterci essere una frazione minoritaria del carburo bimetallico, focus della sintesi, ma vista l'ampiezza dei segnali in quelle regioni è difficile distinguere chiaramente il riflesso, difficile certificare questa ipotesi dato che il resto dei riflessi specifici del materiale non è visibile, la presenza del carburo binario appare quindi incerta.

La forma del segnale da circa 40 e 55 gradi (allargamento della base) indica una ampia presenza di fase amorfa, questa trasformazione deve essersi svolta durante la riduzione, dato che dopo la calcinazione il diffrattogramma risultava sì ricco di riflessi ma senza un allargamento tale. La formazione di ossidi e la loro successiva riduzione devono aver portato ad un materiale disomogeneo dove una parte dei cationi è stata ridotta, come confermato dall'alta presenza di Fe e Mo. Val la pena ricordare che il primo difficilmente appariva nelle altre sintesi svolte. La presenza di carburi potrebbe essersi verificata in seguito alla migrazione dei metalli all'interno del bulk carbonioso, ma il meccanismo è dubbio e difficilmente verificabile solo da questi dati.

Da questa sintesi solo alcune fasi di Mo_2C sembrano essersi formate, segno che la storia termica del campione e le reazioni precedentemente avvenute influenzano le fasi formate con la riduzione.

Da questa prova si vede come, per la formazione di carburi utilizzando questa via sintetica, sia necessario operare i trattamenti termici in assenza di ossigeno ma in un'atmosfera riducente come quella di idrogeno.

Si è provveduto ad un lavaggio su filtro del campione con acido cloridrico 2 M per rimuovere le impurezze di ferro, il diffrattogramma risultante è riportato in Figura 16

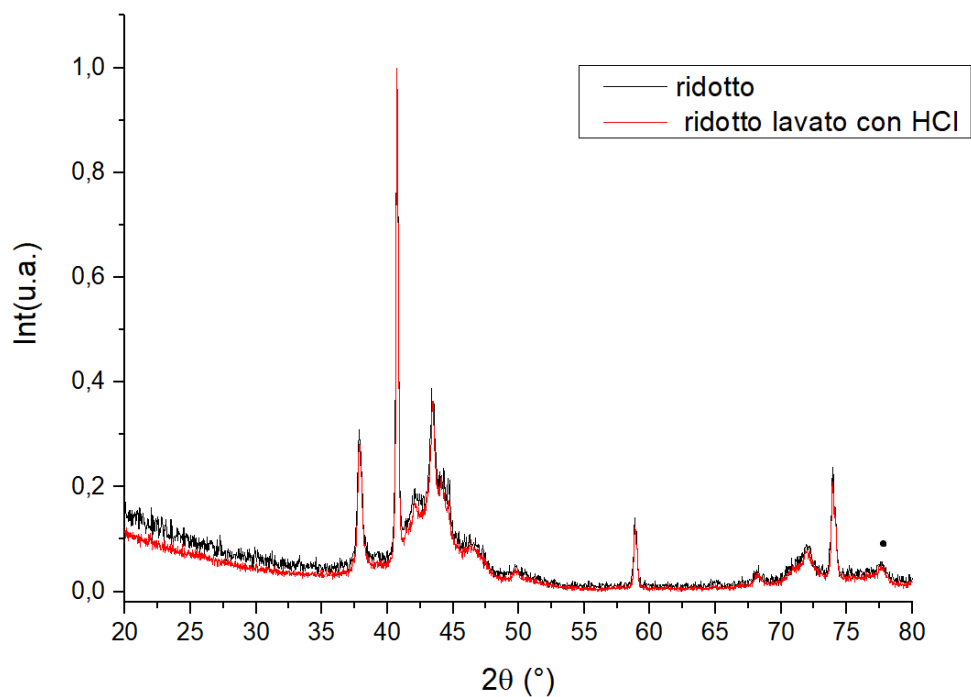


Figura 16. XRD confronto prima sintesi prima e dopo lavaggio con HCl

Si vede dalla figura 16 che a parte una diminuzione del rumore non ci sono significative differenze sull'intensità o la presenza di riflessi. Il lavaggio è stato omesso nelle sintesi successive per questa ragione: dato che il ferro elementare può essere rimosso con il lavaggio ma non è mai apparso come predominante nei materiali non appariva necessario aggiungere un ulteriore trattamento finalizzato a rimuoverlo. A proposito del ferro vale la pena ricordare che spesso appariva sotto stechiometrico al molibdeno nel materiale.

Nelle sintesi successive si è provveduto unicamente a svolgere il trattamento riducente a seguito della sintesi idrotermale, come riportato in letteratura [8].

3.7. SECONDA SINTESI: IDRO-170^1

È stata svolta una seconda sintesi, svolgendo il percorso di sintesi normale, partendo da 40 ml di soluzione, la sintesi idrotermale è stata svolta a 170 °C, il trattamento riducente è stato svolto come indicato precedentemente, con 50 psi di flusso di gas.

Il peso del campione dopo la purificazione e l'asciugatura in forno (Figura 17) è di 0,2193 grammi, dopo la riduzione 0,0844 grammi,



Figura 17. a) campione dopo trattamento idrotermale, b) campione dopo riduzione

Successivamente è stato registrato un XRD qui riportato

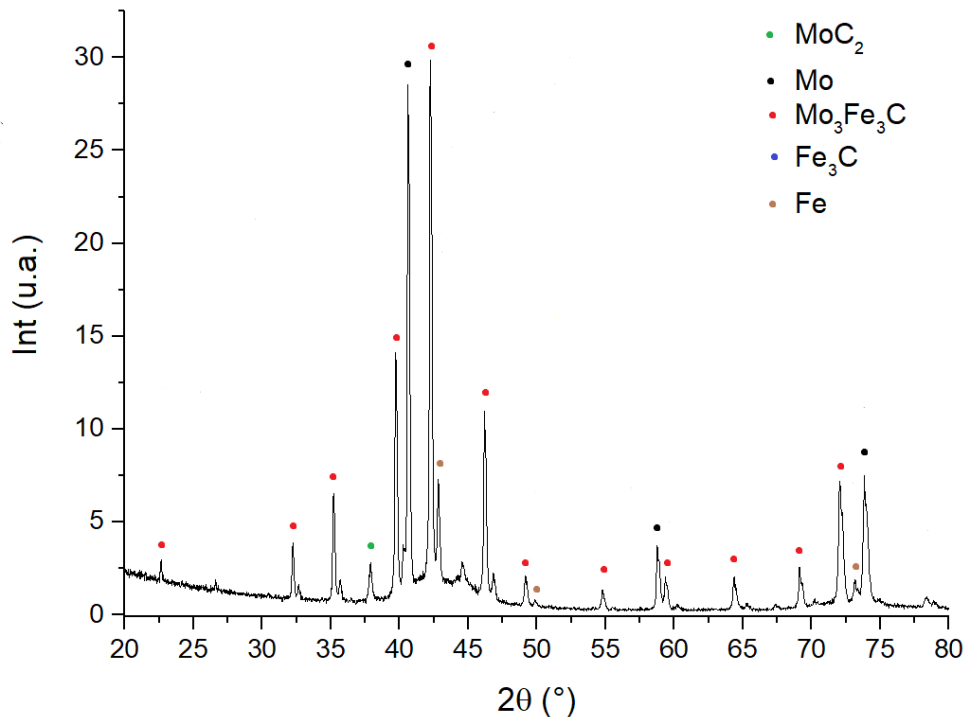


Figura 18. XRD secondo campione ridotto

Questa seconda sintesi ha dato dei risultati molto promettenti, se osserviamo i risultati XRD notiamo che la fase preminente è il carburo binario oggetto di questa tesi, con presenza significativa anche di molibdeno e ferro. Come già accennato il ferro può essere facilmente rimosso con un adeguato lavaggio con acido cloridrico, rimuovere il molibdeno risulta più complesso dato che gli acidi che potrebbero solubilizzarlo, come il nitrico, rischierebbero di compromettere il resto del materiale vanificando quindi la sintesi.

Non si esclude che la presenza fasi metalliche, presumibilmente posizionate nella parte più di superficie (dato che è la posizione più esposta alla riduzione durante il trattamento), possono costituire dei siti di reazione o agire da promotori elettronici: considerando la complessità dei processi di catalisi eterogenea è difficile determinare a priori se un materiale o le impurezze presenti possano avere un effetto positivo o negativo rispetto alla reazione, queste considerazioni verranno sanate da analisi e studi svolti successivamente sui materiali.

Il fatto che non si siano praticamente formati carburi monometallici rende la sintesi efficace nella formazione di questo materiale, l'allargamento della base dei picchi da 37-50 gradi può essere legato alla presenza di fase amorfa o alla dimensione delle unità cristalline e la loro distribuzione nelle fasi del materiale.

3.8. TERZA SINTESI: REF E REF-1100

Successivamente per indagare l'effetto della sintesi idrotermale si è provveduto a condurre la medesima reazione a pressione atmosferica e temperatura di ebollizione.

Sono stati preparati 160 ml di soluzione con la metodologia riportata in precedenza con le consuete concentrazioni. La soluzione è stata posta a reflusso con un condensatore a bolle per 24 ore, successivamente è stata purificata lavando su filtro ed asciugato in stufa come riportato. La massa del prodotto risultava di 1,8086 grammi, in seguito al trattamento riducente in forno tubolare la massa era di 0,4338 grammi; l'enorme diminuzione di massa, molto maggiore a quella che si otteneva riducendo quanto ottenuto dal trattamento idrotermale, è imputabile al fatto che lavorando in condizioni di reflusso non c'è sufficiente calore e pressione per degradare e digerire il chitosano e le altre molecole organiche presenti nel ambiente di reazione, che hanno potuto quindi rimanere nel precipitato. Nelle precedenti sintesi la riduzione di massa tra il prodotto dopo il trattamento idrotermale, e il trattamento riducente era approssimativamente del 50%, in questo caso la diminuzione è stata del 76%. Ne è stato registrato un XRD per determinare le fasi presenti nel materiale

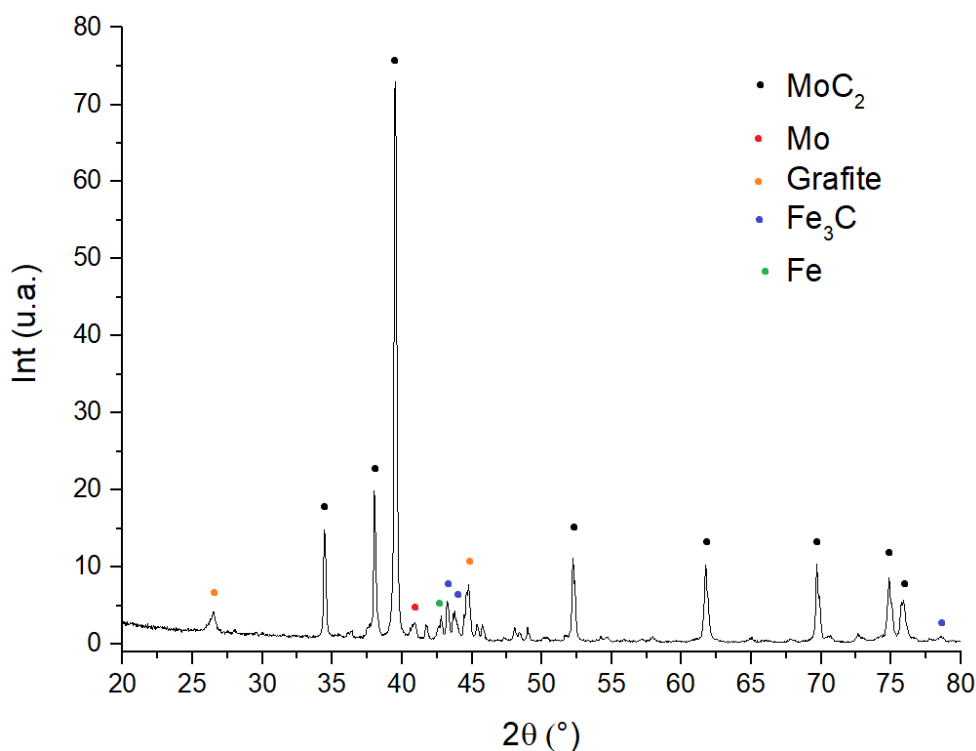


Figura 19. XRD campione da sintesi a reflusso dopo riduzione

A differenza delle sintesi precedenti il pattern XRD mostra differenti materiali, il materiale predominante è il carburo di molibdeno, ma è presente a sua volta, anche il carburo di ferro, nonché tracce di molibdeno e ferro metallici, oltre che grafite. A differenza della sintesi svolta con trattamento idrotermale il carburo binario è totalmente assente, inoltre la quantità Mo e Fe metallici appare minore (valutando l'intensità dei riflessi rispetto al diffrattogramma precedente): il carbonio in eccesso rispetto alle sintesi precedenti potrebbe aver spostato la reazione verso i due carburi rispetto ai metalli ridotti.

Si intuisce dal confronto tra i risultati sino a qui presentati, che pressione e temperatura sono due parametri fondamentali e determinanti per l'ottenimento del carburo binario.

Per valutare l'effetto del riscaldamento nella formazione dei carburi, ed ipotizzare se, come riportato in alcuni articoli, dove carburi binari venivano prodotti tramite *ball milling* e successivo riscaldamento in atmosfera inerte^[15], un eventuale trattamento termico con temperature maggiori, in atmosfera inerte, potesse provvedere alla variazione delle fasi costituenti il materiale, anche in assenza di *strain* meccanico. Si è, infatti, considerato che, sebbene il principale fattore identificato come fondamentale, sia l'omogeneità di macinazione ottenuta per lungo tempo con miller ad alte prestazioni, anche la temperatura del successivo riscaldamento potrebbe essere un parametro determinante. Il trattamento termico dovrebbe permettere la diffusione e la migrazione delle fasi: nello specifico si ipotizza che la reazione possa avvenire tra il carburo di molibdeno e la fase amorfa Mo-Fe, quando il campione è sottoposto ad una temperatura adeguata, in questo caso 1100 gradi^[16]. Si è anche considerato il seguente aspetto: nella sintesi da soluzione gli ioni metallici hanno la possibilità di esser coordinati ed inclusi nel materiale successivamente ridotto, è stata osservata, infatti, la formazione della fase cristallina desiderata dopo riscaldamento in atmosfera riducente. S'è dunque pensato che, se nel campione le fasi amorfe e di carburo fossero opportunamente miscelate, in seguito al riscaldamento potremmo aspettarci un cambiamento di fasi. Con l'idea, quindi, di valutare l'importanza reciproca dello *strain* meccanico e della temperatura, si è proceduto a trattare il campione ottenuto.

Per questa ipotesi il materiale ottenuto dalla sintesi a reflusso è stato sottoposto ad un riscaldamento di 5 °C al minuto, ha risieduto per 7 ore a 1100 °C, successivamente è stato raffreddato a 5 °C al minuto, il tutto in atmosfera inerte di Argon.

La massa del materiale dopo questo trattamento è di 0,3651, presentando un ulteriore diminuzione di massa, seppur più contenuta rispetto a quella ottenuta nel primo trattamento termico.

Si riporta il corrispondente diffrattogramma registrato e in seguito confrontato con il precedente

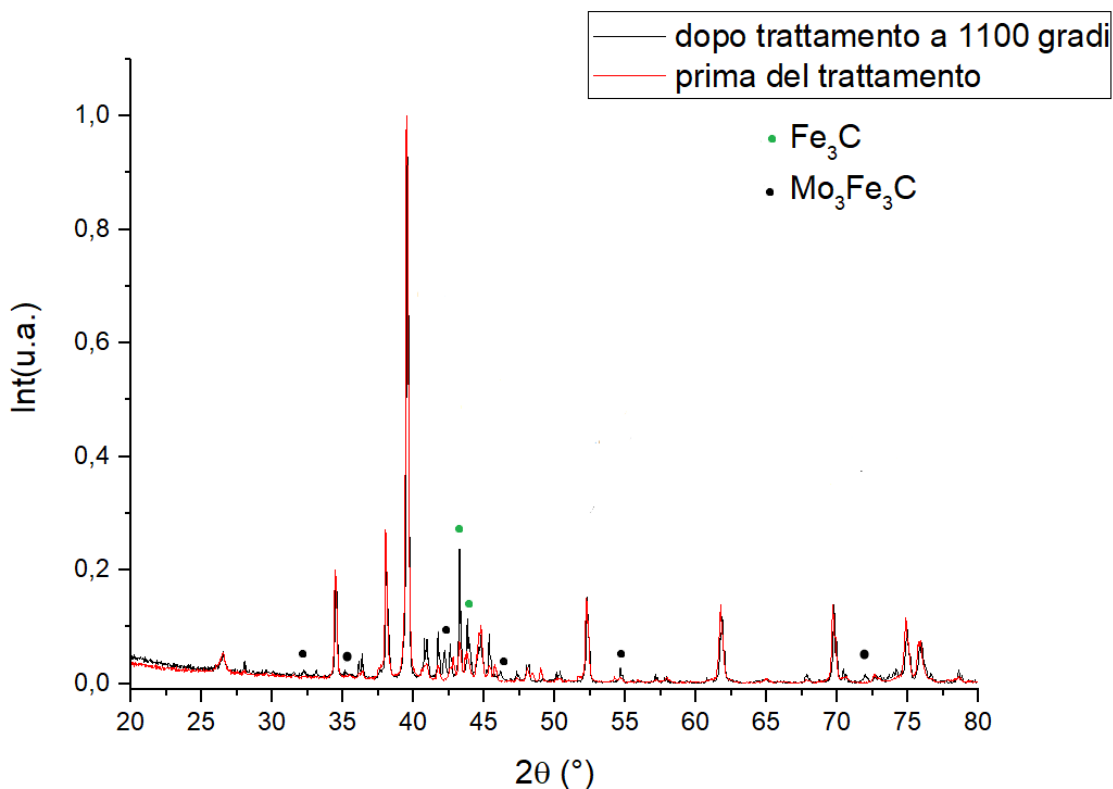


Figura 20. XRD confronto campione idrotermale prima e dopo trattamento termico a 1100 gradi

Notiamo alcune interessanti differenze, la più interessante è la comparsa del riflesso a 42,18 gradi riconducibile al carburo binario: questo è il riflesso caratterizzato dall'intensità più alta quando è ottenuta quella fase; inoltre, si osserva l'incremento di intensità di altri riflessi sempre caratteristici del medesimo materiale e non presenti prima del trattamento termico. Infine, i riflessi del carburo di ferro presentano intensità maggiori, questo cambiamento delle fasi rafforza l'idea che il carburo di molibdeno sia quello più facilmente ottenibile, mentre i carburi contenenti ferro necessitano di condizioni di reazione più controllate per il loro ottenimento.

Questa prova ha mostrato che l'ottenimento del carburo binario può essere fatto anche successivamente alla riduzione del campione, seppur in forma limitata rispetto a quanto ottenuto con le precedenti sintesi idrotermali, considerando quanto riportato negli articoli ^{[15][16]} possiamo ipotizzare che se il nostro campione fosse stato macinato il più finemente possibile, per aumentare la superficie del campione e conseguentemente l'area di contatto tra le polveri, sottoponendolo ad un trattamento termico nelle medesime condizioni ma per tempi più lunghi, ci si potrebbe aspettare un aumento delle fasi $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ e Fe_3C stando a quanto visto in questa sintesi.

3.9. QUARTA SINTESI: IDRO-150¹

È stata svolta una terza sintesi idrotermale, con 40 ml di soluzione, con un aumento del 20% dei precursori metallici, preparati come riportato in precedenza. Il trattamento idrotermale e la successiva riduzione sono state svolte come riportato in procedura; si è posta una particolare attenzione alle operazioni di lavaggio e purificazione del campione, sono state svolte 4 centrifugazioni a 10000 rpm, la prima con acque madri e le successive con acqua deionizzata, agitando la soluzione ad ogni stadio, fino a quanto dopo l'ultimo lavaggio non si notavano più tracce di tensioattivi e la soluzione appariva trasparente, segno che non erano più presenti impurezze disciolte in soluzione, e conseguentemente la polvere risultava scevra da residui della soluzione di reazione.

Il prodotto una volta asciugato risultava di 0,2455 grammi, a seguito del trattamento riducente si è ridotto a 0,1084 grammi; del campione è stato acquisito un diffrattogramma qui riportato in Figura 21

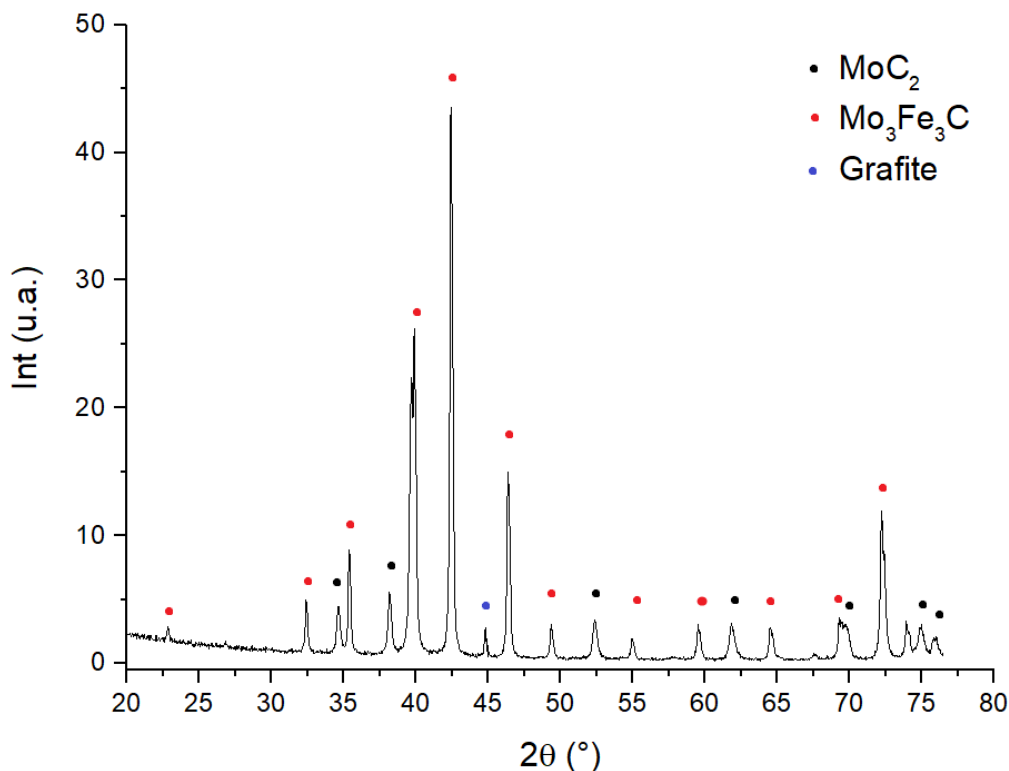


Figura 21. XRD quarta sintesi idrotermale a 150 gradi, dopo riduzione

Come si può vedere il diffrattogramma ottenuto appare molto più pulito rispetto ai precedenti, segno che con un'adeguata purificazione anche il prodotto ottenuto in seguito alla riduzione ne beneficia; la grande diminuzione di massa in seguito alla riduzione potrebbe far ipotizzare che i residui organici vengono al più eliminati o convertiti in grafite.

Se osserviamo ai riflessi per identificare i materiali presenti nel campione, le fasi presenti sono prevalentemente 2, il carburo binario di ferro e molibdeno ($\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$), e il carburo di molibdeno (Mo_2C), in questa sintesi si osserva di come non siano di fatto presenti Mo e Fe metallici, analogamente a Fe_3C che non viene rivelato.

Sebbene come riportato nell'articolo ^[8] l'aumento della concentrazione di ferro sposti l'equilibrio nel seguente modo $\text{Mo}_2\text{C} \rightarrow \text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$, nel nostro campione vediamo che le fasi presenti sono le prime due. Appare probabile che il ferro presente sia sotto stechiometrico, sebbene le quantità pesate dei due precursori siano state pensate per avere un rapporto 1:1 tra Mo e Fe. Una possibile causa per lo sfasamento del rapporto è che il nitrato di ferro, essendo altamente idroscopico abbia assorbito acqua, facendo sì che la

quantità di ferro introdotta sia minore rispetto a quella pesata, spostando l'equilibrio verso una fase non voluta.

Una migliore caratterizzazione della quantità di ferro effettivamente presente nell'ambiente di reazione o il suo uso in eccesso permetterebbe di confermare questa ipotesi.

Sono state registrate immagini al microscopio elettronico del campione ottenuto dalla seconda sintesi e del campione da sintesi a refluxo dopo il trattamento termico a 1100 °C, le immagini vengono qui riportate

Sono state fatte foto a 5000X 25000X e 50000X.

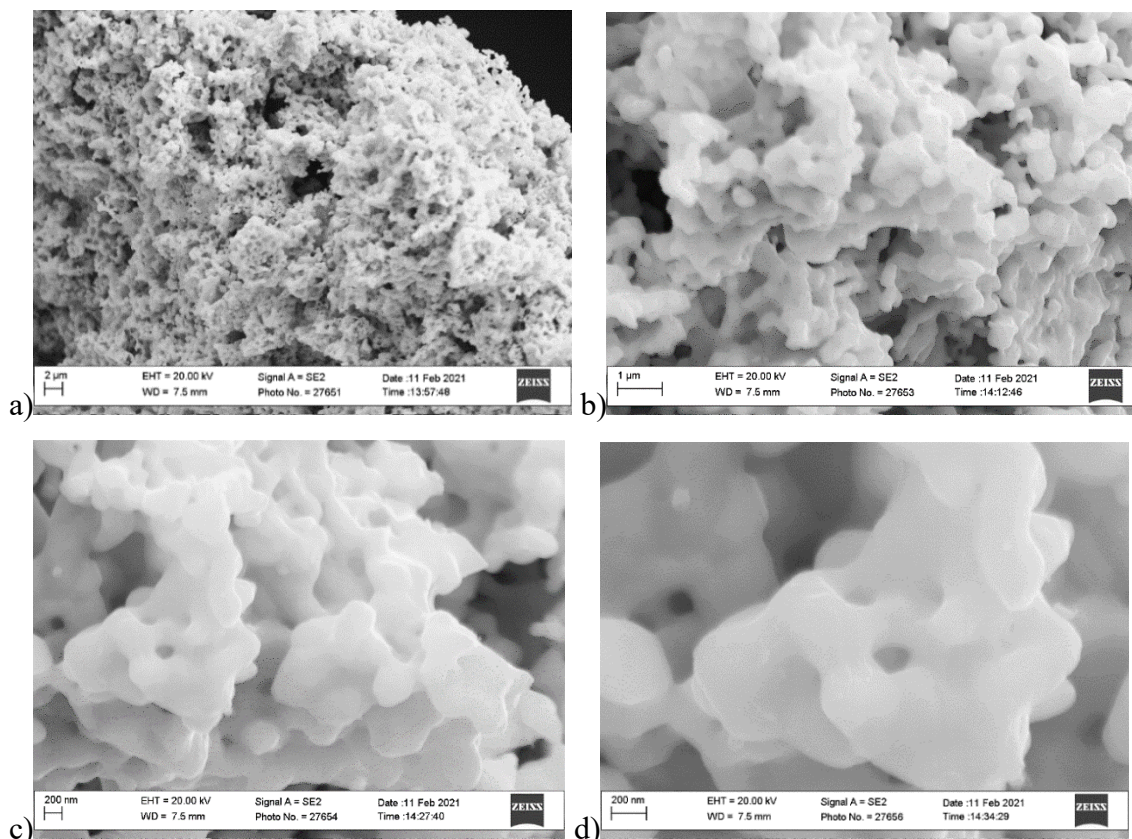


Figura 22. Immagini SEM IDRO-150¹ a) 5000x, b)25000x c) 50000x d) 100000x

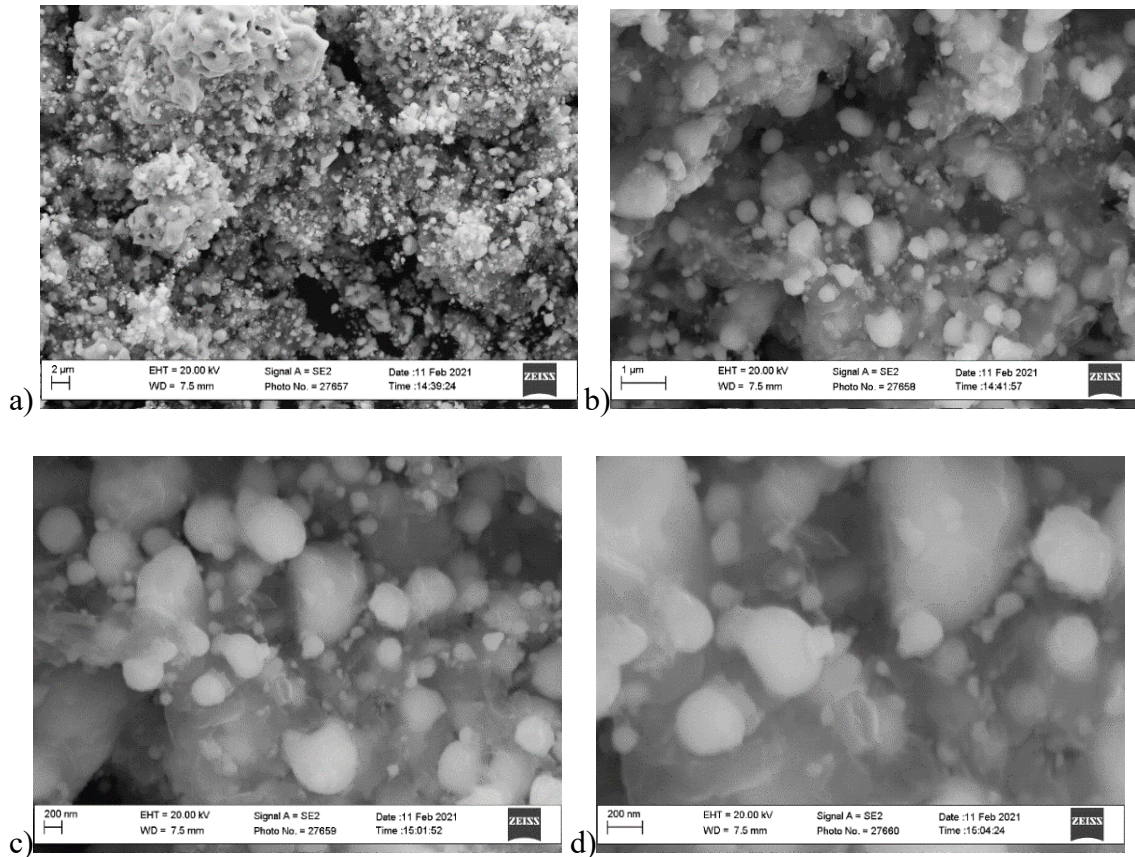


FIG 23. Immagini SEM REF-1100 a) 5000x, b)25000x c) 50000x d) 100000x

Le prime quattro immagini sono riguardanti il campione idrotermale della precedente sintesi, il secondo gruppo riguarda il campione ottenuto da sintesi a refluxo dopo l'ulteriore trattamento termico.

Il primo campione appare con una morfologia che ricorda una spugna quasi, con numerosi fori, il secondo campione appare molto più granuloso e compatto, sicuramente il trattamento termico in atmosfera inerte avrà portato alla sinterizzazione del campione diminuendovi l'area superficiale e la presenza di pori, mesopori e micropori.

Se consideriamo quanto riportato nell'articolo ^[17] la morfologia al SEM del carburo di ferro e molibdeno è simile ad un aggregato di particelle sferiche, quasi a ricordar una spugna, cosa ritrovabile nel campione dove tale materiale è maggioritario.

3.10. SINTESI QUINTA: IDRO-12 E IDRO-24

Sono state svolte due sintesi alle medesime condizioni della terza sintesi, volendo andare ad indagare l'effetto del tempo del trattamento idrotermale, 60 ml di soluzione sono stati ripartiti su 6 autoclavi, dove quattro sono rimaste nel forno a 150 gradi per 24 ore, mentre le restanti due sono state prelevate dopo 12 ore. Il fatto che non sia stata svolta una ripartizione tre a tre nasce dalla volontà di accumulare il materiale sintetizzato con le condizioni riportate nella terza sintesi.

Le procedure di riduzione sono state le medesime, con la differenza che si è usato un generatore di idrogeno al posto della bombola, sempre il 5% di idrogeno in argon ma con flusso totale 127 sccm rispetto ai 50 sccm erogati dalla bombola. Tale scelta si è resa necessaria nell'ambito di un'attività volta a minimizzare l'impiego di bombole e di sostituire a ciò l'uso di generatori.

La sintesi di 12 ore ha prodotto 0,0714 grammi, dopo la riduzione 0,0261 grammi, sono stati svolti XRD, SEM e EDX per caratterizzare il campione che verranno qui riportati.

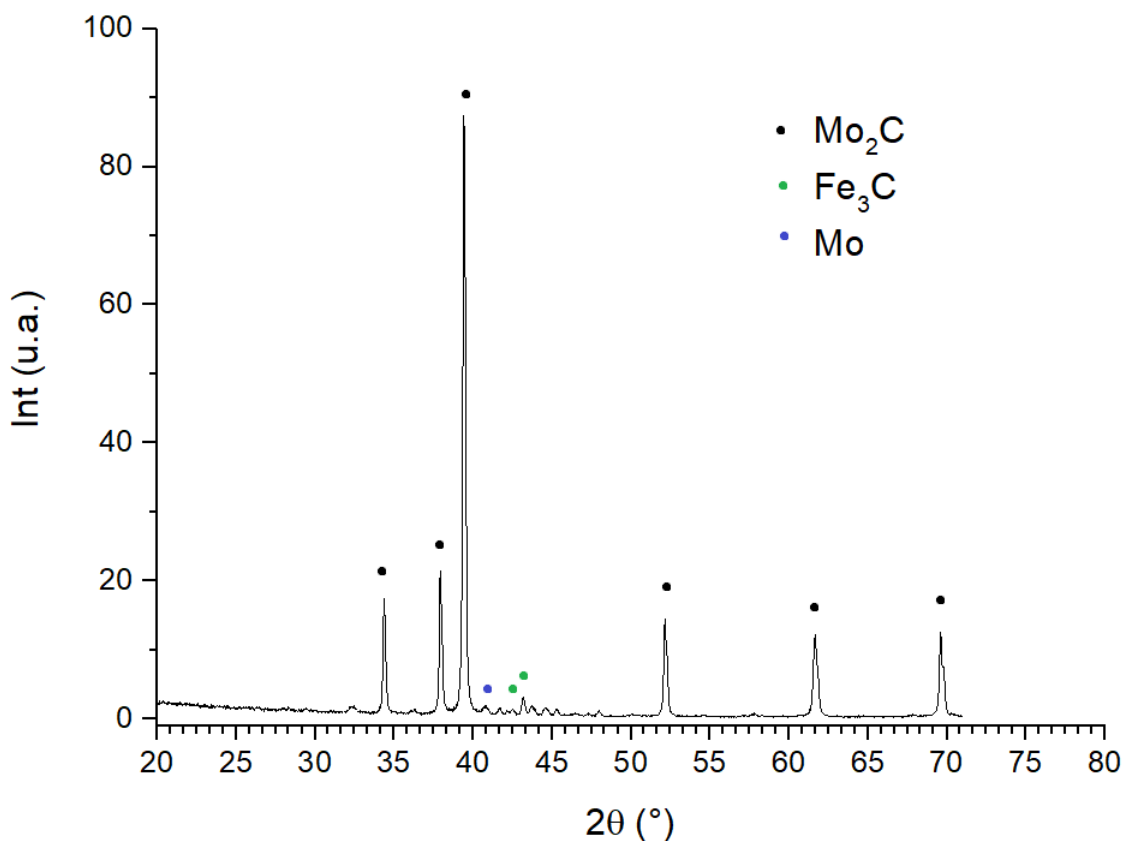


Figura 24. XRD quinta sintesi, 12 ore a 150 gradi idrotermale, dopo riduzione

In questo diffrattogramma (Figura 24) si vede come la fase presente sia praticamente solo Mo_2C con qualche traccia di molibdeno e Fe_3C .

Le composizioni ottenute dal EDX sono:

- C: 79,7%
- Mo: 12,8 %
- Fe: 1,1 %
- O: 6,4%

Se rapportiamo questi dati con le informazioni ottenute dai raggi X notiamo di come il ferro sia praticamente assente nel bulk del nostro campione.

Riportiamo le immagini SEM

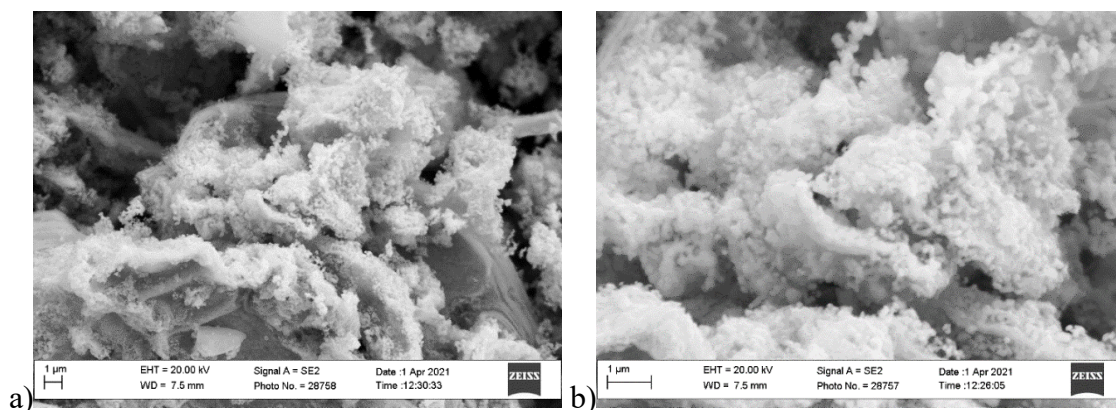


Figura 25. immagini SEM IDRO-12h a) 10000x b) 25000x,

Le due immagini rispettivamente a 10000 e 25000 di ingrandimento mostrano una morfologia diversa dai campioni precedentemente ottenuti per via idrotermale.

Il campione trattato per 24 ore ha prodotto 0,1609 grammi e 0,0637 grammi dopo la riduzione, sono state svolte le medesime analisi come per il campione da 12 ore, riportiamo XRD

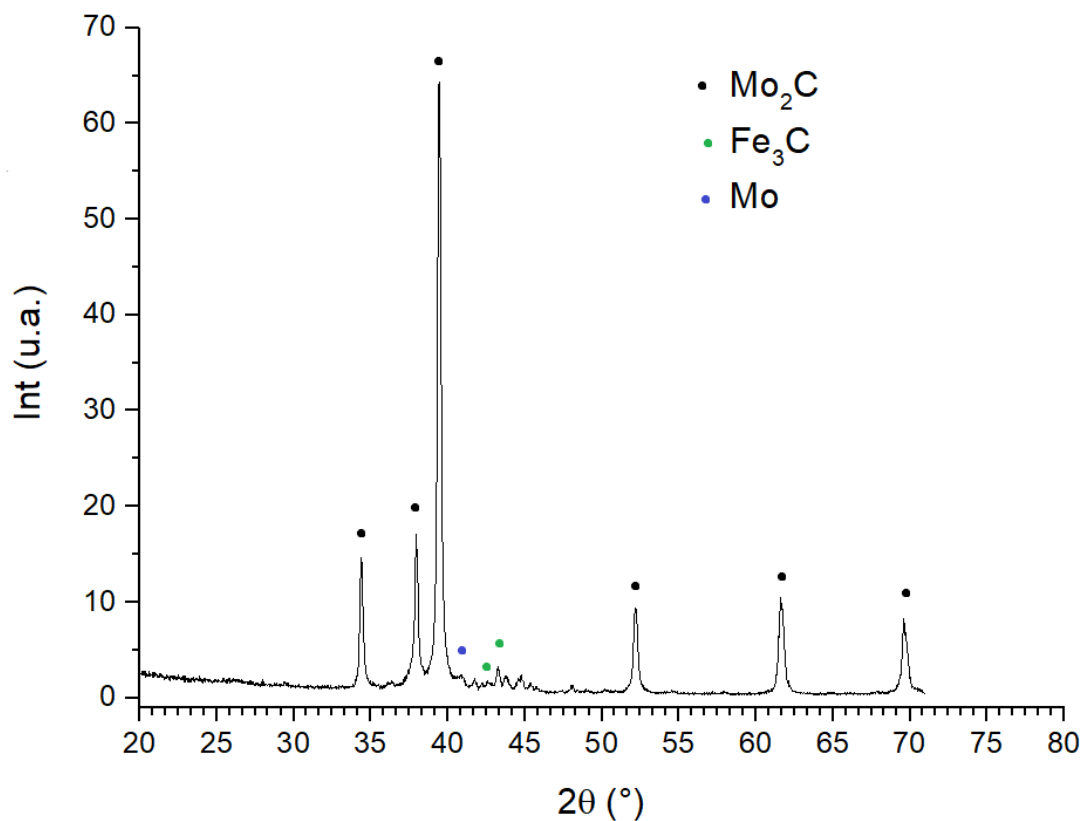


Figura 26. XRD quinta sintesi, 24 ore a 150 gradi idrotermale, dopo riduzione

Notiamo come anche in questo campione le fasi presenti siano le medesime, se guardiamo i risultati del EDX

- C: 88,2%
- Mo: 6,7 %
- Fe: 5,1 %

Conseguentemente questo campione contiene leggermente più ferro del precedente, seppur in quantità tali da non aver permesso una formazione evidente di altre fasi rilevabili al XRD. Le immagini al SEM son le seguenti, con 10000 e 25000 di ingrandimento rispettivamente.

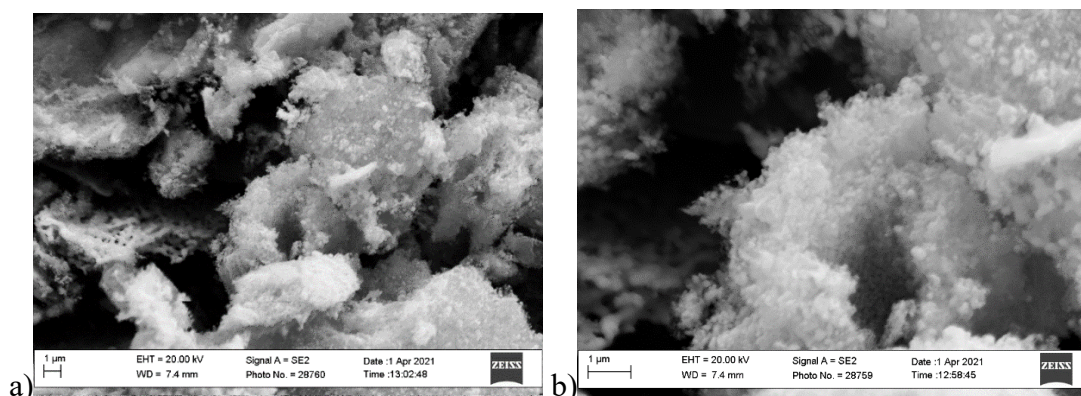


Figura 27. foto SEM IDRO-24h a)10000x b)25000x

Anche qui la morfologia appare simile, abbastanza compatta e senza particolari cavità.

Sebbene questo secondo campione abbia maggiore quantità di ferro non si sono formate altre fasi evidenti.

Dagli XRD si nota di come aver un campione particolarmente purificato porta a diffrattogrammi più puliti da rumore; inoltre, la sola presenza del carburo di molibdeno rende evidente, in complicità con le analisi EDX, il fatto che il ferro non fosse sufficiente alla formazione delle fasi desiderate, dato che anche considerando quanto riportato in letteratura, la concentrazione di ferro in soluzione sposta l'equilibrio tra le fasi dei carburi.

Ulteriore differenza che potrebbe aver minato la riproducibilità del risultato ottenuto nella precedente sintesi è l'impiego del generatore di idrogeno rispetto alla bombola, dove il primo lavora a 128 sccm e la seconda 50 per erogare il 5% di idrogeno in argon.

Considerando il risultato dell'ultimo batch di sintesi, e valutato quanto ottenuto con la sintesi operata a reflusso, si è provveduto ad un ulteriore trattamento termico del campione, operato con riscaldamento e raffreddamento (sempre a 5 °C al minuto); la temperatura di stazionamento è stata 1200 °C per 12 ore, in atmosfera inerte di argon, campione dopo il trattamento aveva un peso di 0,3209 grammi.

Questa prova nasce per sperimentare gli effetti di un trattamento termico spinto su un campione non conforme ottenuto per sintesi idrotermale, valutando se è come la composizione viene variata.

Per un più agevole confronto viene riportato in Figura 28 il diffrattogramma normalizzato considerando prima è dopo il trattamento

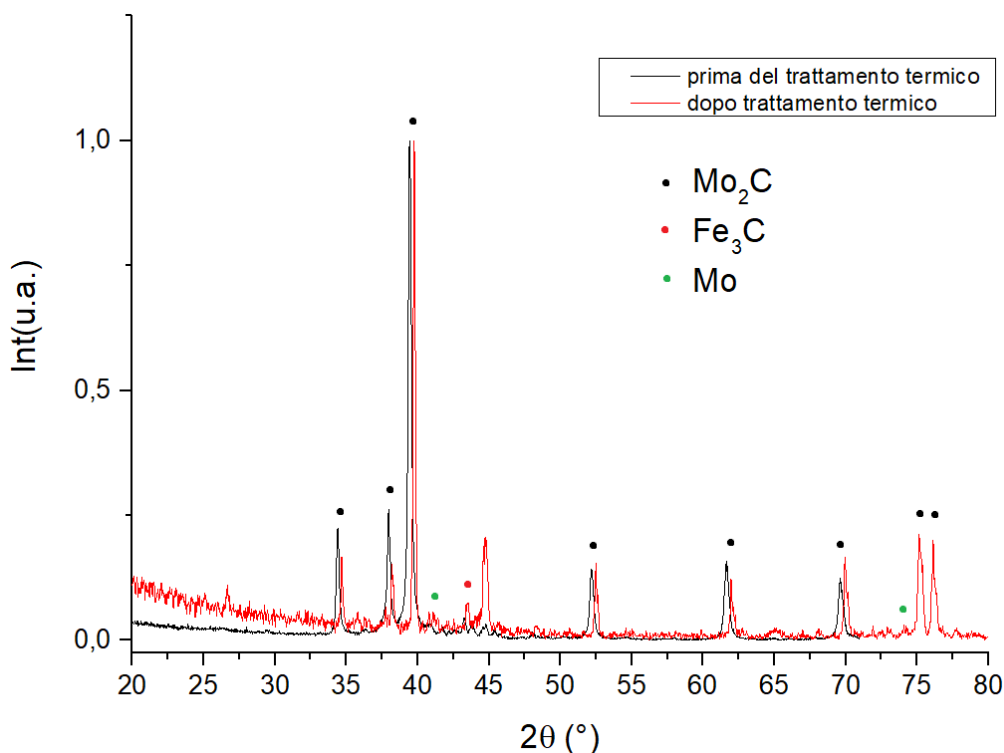


Figura 28. XRD campioni 12 e 24 ore prima e dopo trattamento termico a 1200 gradi

Sebbene non siano presenti riflessi associati al carburo binario si osservano dei cambiamenti nel diffrattogramma: quello del campione in seguito all'ulteriore trattamento termico ha i riflessi della fase Mo_2C spostati di $+0,2-0,3$ 2θ rispetto al precedente XRD. Questo può indicare uno *strain* della fase presente, che può essere legato ad una eventuale migrazione o rilassamento della stessa all'interno del campione. Inoltre, si fanno più evidenti il riflesso a $26,67$ gradi associato alla grafite, e a $43,44$ gradi associato al Fe_3C , fasi non distinguibili nel campione precedentemente; la maggiore variazione rimane il picco a $44,73$ gradi seppur non sia associabile alle fasi desiderate dalla sintesi.

Da quanto riportato in letteratura nella sintesi del carburo binario parrebbe si possa procedere con una metodologia che impiega i reagenti metallici e grafite, in un *ball miller* ad alta velocità, avendo cura di sottoporre successivamente il materiale al trattamento termico in atmosfera inerte, operando su temperature di $700-1200$ gradi^[18]. Se guardiamo ai risultati di questo tentativo appaiono evidenti differenze rispetto a quanto ottenuto con il riscaldamento del campione ottenuto a reflusso. Una delle ipotesi che si può fare, se consideriamo anche quanto riportato nell'articolo,^[16] sulle ragioni di insuccesso di questo trattamento termico è che non fosse presente sufficiente fase amorfa di Mo-Fe, o che le

fasi se presenti non fossero sufficientemente in contatto per far sì che potessero diffondere tra di loro, dato che le reazioni in fase solida avvengono inevitabilmente solo nella superficie di contatto tra le fasi. La presenza della fase amorfa non è rivelabile dal XRD ma se guardiamo ai risultati EDX notiamo la carenza di ferro nel sistema, e conseguentemente la sua difficoltà nel poter eventualmente migrare nel carburo dando vita al carburo binario.

3.11. SINTESI SESTA IDRO-150² E IDRO-RID2

Nella sesta ed ultima sintesi è stato valutato l'impatto del tempo nel trattamento idrotermale, sebbene non si sia ottenuto il prodotto voluto possiamo compiere alcune considerazioni. Se consideriamo l'analisi EDX osserviamo come nel campione trattato 24 ore la presenza di ferro rilevato è maggiore; questo risultato è concorde con quanto ottenuto nelle sintesi operate e reflusso, i carburi di molibdeno si formano preferenzialmente, anche con condizioni di lavoro più blande, mentre $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ è stato prodotto solamente in alcune sintesi idrotermali, soprattutto quando si è lavorato a 170 gradi. La formazione di Fe_3C è stata in tutti i casi molto marginale, e spesso non è stata osservata; questa difficoltà nel fissare il ferro nel campione lo si denota intersecando i risultati degli XRD con le analisi EDX, dove si osserva che i segnali associati al ferro metallico o al carburo di ferro sono minori nel campione trattato 12 ore e maggiori in quello con il regolare trattamento idrotermale, a confermare la necessità di condizioni di reazione opportune per produrre il prodotto voluto, seppur contaminato dai composti di molibdeno.

Dato che le sintesi svoltesi con la medesima procedura, non han portato al prodotto aspettato, si è svolto un ulteriore tentativo con la medesima procedura ma dopo aver ottimizzato il trattamento di riduzione in idrogeno modificando i parametri di flusso. 100 ml di soluzione sono stati posti in autoclave idrotermale per 24 ore a 150 gradi confidando di produrre il composto voluto, la massa del campione asciutto è di 0,4524 grammi, dopo la riduzione 0,1709 grammi.

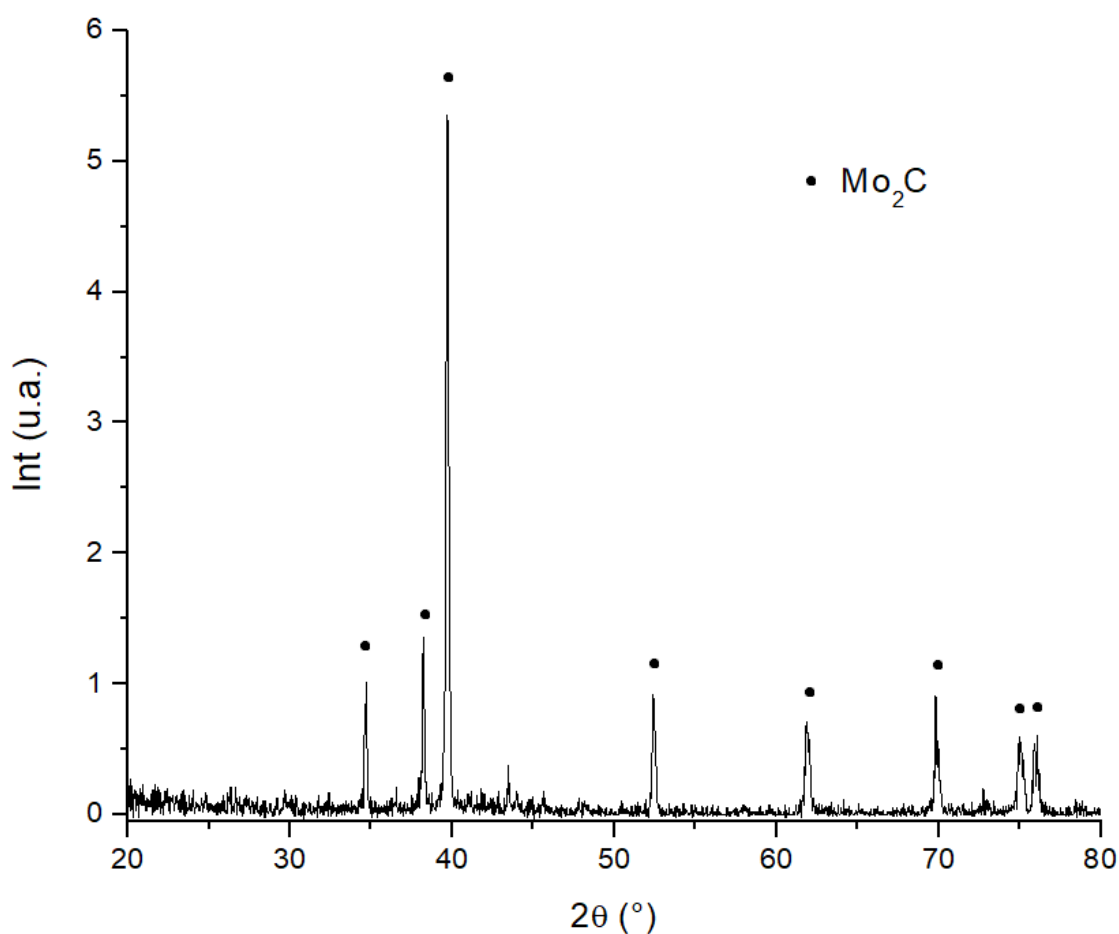


Figura 29. XRD sesto campione ridotto

Dal XRD riportato in figura 29 si nota di come il campione ottenuto sia formato praticamente solo da Mo_2C , considerando che le uniche differenze sostanziali tra queste due sintesi e la terza risultata soddisfacente è l'impiego del generatore di idrogeno come sorgente e non la bombola, dove seppur atmosfera risultate in percentuale sia la medesima, 5% idrogeno in argon, la configurazione con il generatore operava a 128 sccm, rispetto alle 50 della bombola. Si è pensato che questo flusso maggiore potrebbe aver variato l'equilibrio portando solo a questo prodotto, non è chiaro tuttavia come in un trattamento riducente con un flusso maggiore, e di conseguenza una portata di idrogeno maggiore, non abbia prodotto Mo o Fe allo stato metallico, dove il primo era talvolta la seconda fase costituente i campioni ottenuti.

Considerando questo campione non riuscito, lo si è impiegato per studiare l'effetto di un ulteriore trattamento riducente, operato con le medesime condizioni di temperatura, ed usando la bombola di idrogeno usata in precedenza, il campione dopo l'ulteriore

trattamento pesava 0,1390 grammi, con una diminuzione di 0,0319 grammi di massa. successivamente si è registrato XRD qui riportato

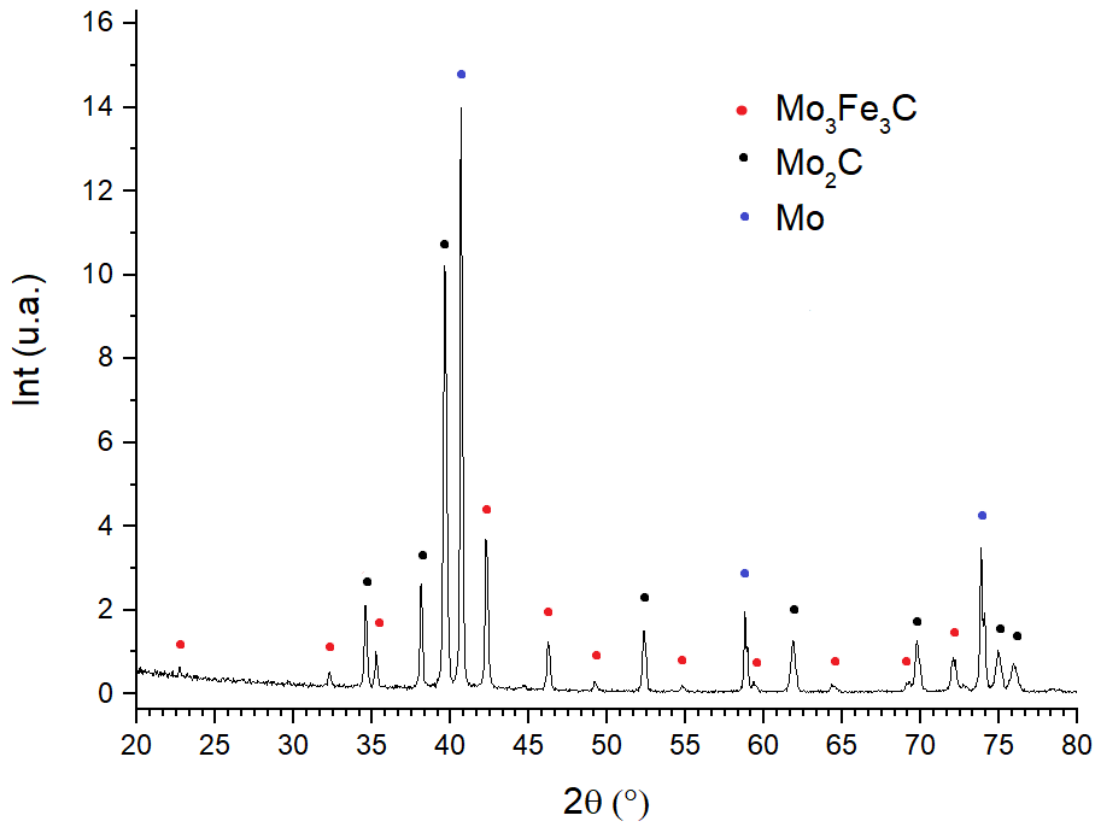


Figura 30. XRD sesto campione dopo la seconda riduzione con bombola

Si vedono importanti cambiamenti nella composizione del campione, se il campione precedentemente aveva riflessi associati al carburo di molibdeno, in questo si vedono anche i riflessi associati al molibdeno metallico, e al carburo binario Mo₃Fe₃C. Questi risultati sono stati sorprendenti, ci si aspettava di trovare riflessi associati ai metalli completamente ridotti; (Mo ha intensi riflessi a 40,68; 58,77 e 73,84 2θ)

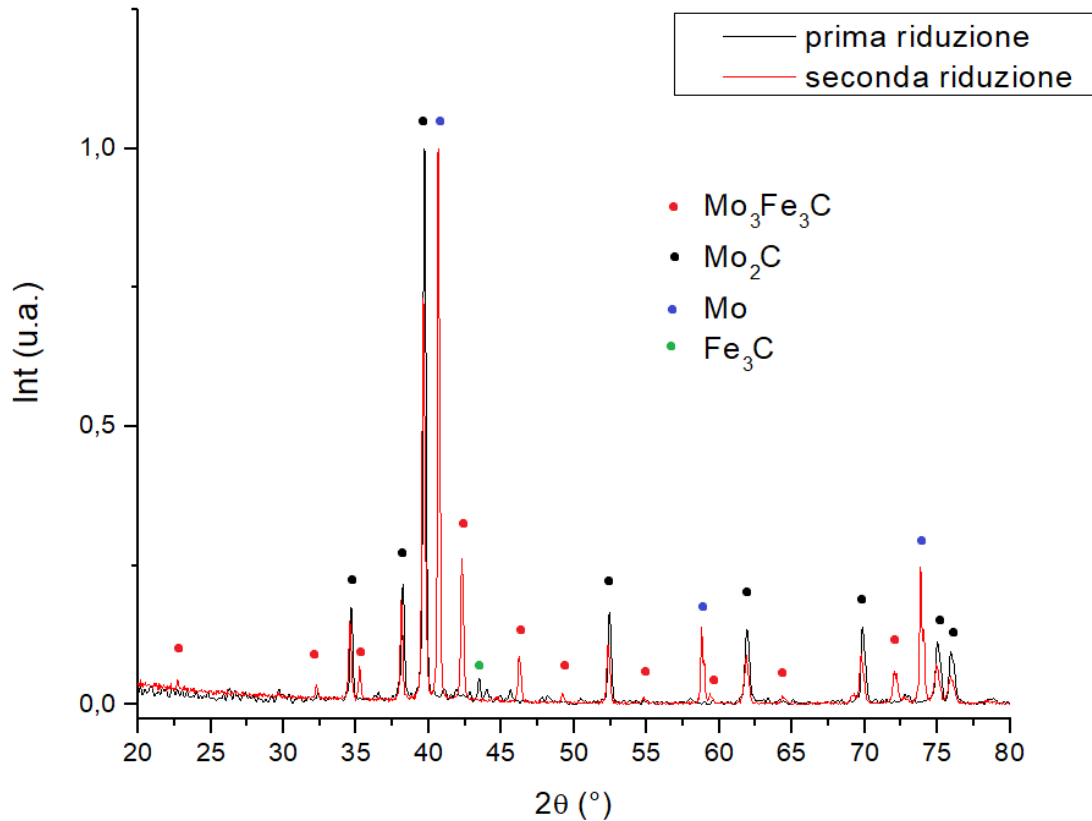


Figura 31. XRD sesto campione confronto prima e dopo la seconda riduzione

Come si vede anche dai due diffrattogrammi confrontati dopo esser stati normalizzati appaiono evidenti le differenze, oltre alla presenza maggioritaria del molibdeno ci sono anche i riflessi associati al carburo binario, rispettivamente osserviamo i riflessi a 32,25; 35,23; 39,63 ; 42,25; 46,20; 49,18; 64,49; 69,25 e 72,07 2θ associati a $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$, che sono chiaramente assenti prime del trattamento, questa trasformazione è coerente con l'abbassamento relativo delle intensità degli altri riflessi, che sono associati al Mo_2C , inevitabilmente consumato per formare il metallo o il carburo binario.

In questo trattamento di riduzione si vede che trattamenti riducenti prolungati o con condizioni più spinte portano al aumento del molibdeno, ma congiuntamente la migrazione delle fasi amorfe di ferro e molibdeno permette la formazione del carburo $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$, obiettivo di queste sintesi.^[17] Appare interessante, da questi risultati, svolgere ulteriori studi sull'effetto di un'unica riduzione prolungata che sarebbe comunque da ottimizzare, dato che si rischierebbe di spingere l'equilibrio verso le fasi metalliche; inoltre il materiale sintetizzato per questa via è inevitabilmente contaminato da Mo_2C .^[19]

3.12. SETTIMA SINTESI IDRO170²

Dato che le sintesi operate a 150 gradi han dato risultati discontinui e non completamente riproducibili, si è proceduto con una ulteriore sintesi a 170 gradi, operando in un'autoclave Parr DAB-3 con 100 ml di soluzione preparati; si è posta particolare attenzione alle fasi di miscelazione ed omogeneizzazione delle soluzioni precursori e successivamente il tutto è stato trasferito nel contenitore in teflon e posto nell'autoclave e inserito nel forno a 170 gradi per 24 ore. Successivamente il materiale ottenuto è stato purificato tramite centrifuga, primo lavaggio con acque madri e successivi 3 con acqua deionizzata, infine asciugato sottovuoto a 60-70 gradi durante la notte.

Il prodotto è stato poi ridotto in forno con la medesima atmosfera riducente utilizzando il generatore di idrogeno, per alcuni inconvenienti non è stato possibile lavorare con la medesima configurazione del forno, ovvero con una barchetta di allumina contenente la polvere, in questa sintesi si è usato un tubo di quarzo posto all'interno del forno, il campione è stato fermato con della lana di quarzo, il flusso di gas è stato fatto passare direttamente in questo tubo.

La miscela di gas è la medesima ma la velocità del gas nel sistema è inevitabilmente maggiore dato che la sezione è diminuita, purtroppo il primo tentativo di riduzione non ha avuto esito positivo dato che il campione è stato spostato dal centro del forno proprio dal flusso di gas, il colore del campione appariva marroncino, e non grigio come tutti gli altri in seguito alla riduzione, questo fatto ha fatto sì che si procedesse per una successiva riduzione ponendo particolare attenzione al posizionamento al interno del forno, per evitare che si spostasse fuori dalla zona calda del forno.

Il peso del campione asciutto è di 0,6178 grammi, dopo la riduzione 0,1667 grammi; il campione risultava contaminato da fibre di lana di quarzo, il peso reale del campione è sicuramente minore di quello pesato.

Dopo il trattamento riducente si è visto il campione del tipico colore grigio, segno che la riduzione è stata operata con successo, si riporta XRD registrato

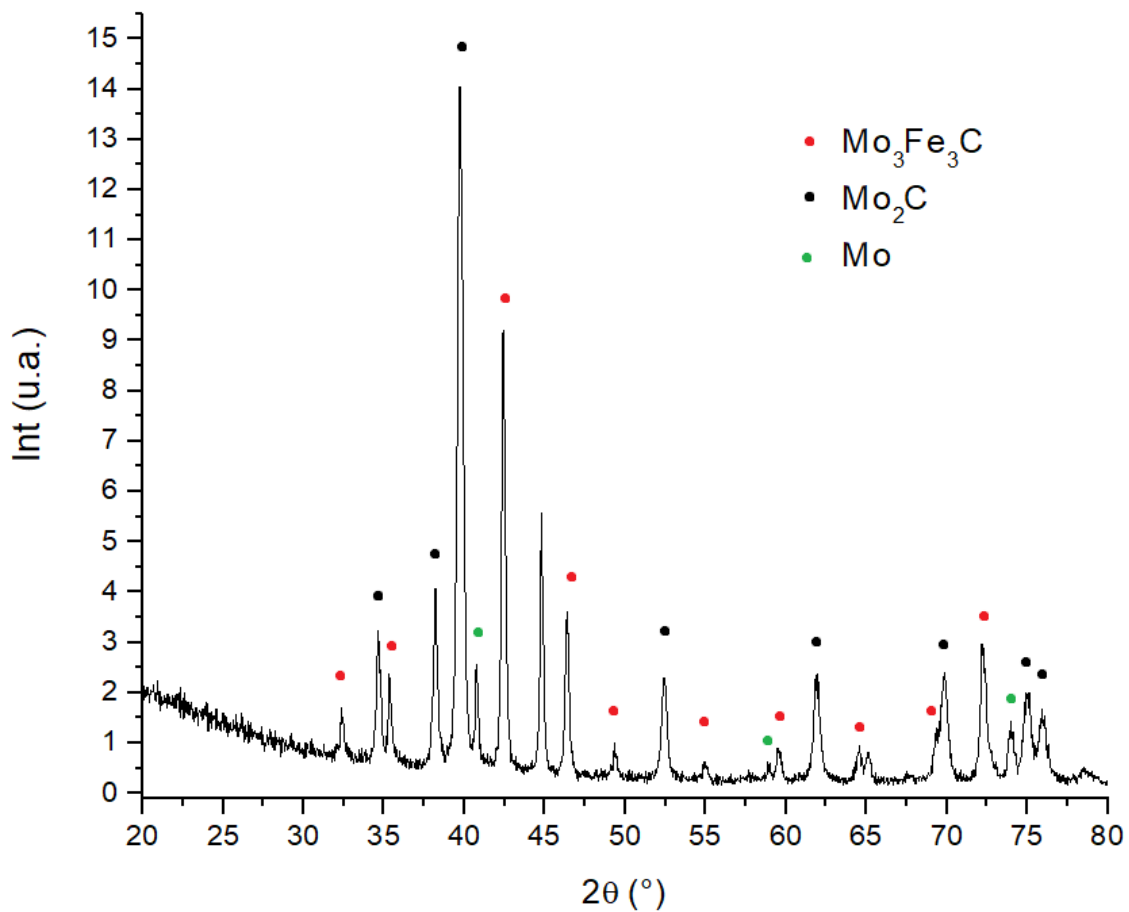


Figura 32. XRD seconda sintesi idrotermale a 170 gradi, dopo riduzione

Dal diffrattogramma di figura 32 si evince che sebbene ci siano state difficoltà nella riduzione il risultato è promettente, sono evidenti i riflessi associati a Mo₃Fe₃C che sembra essere una delle fasi principali assieme a Mo₂C, risulta chiaramente presente molibdeno metallico ma è assente la grafite, i picchi residui sono convenientemente assegnati alla lana di quarzo, che non è stata possibile rimuovere completamente dal campione, oltre a portare a complicazioni nell'omogeneizzazione del campione per l'analisi. Si riporta il confronto con l'altra sintesi svoltasi a 170 gradi.

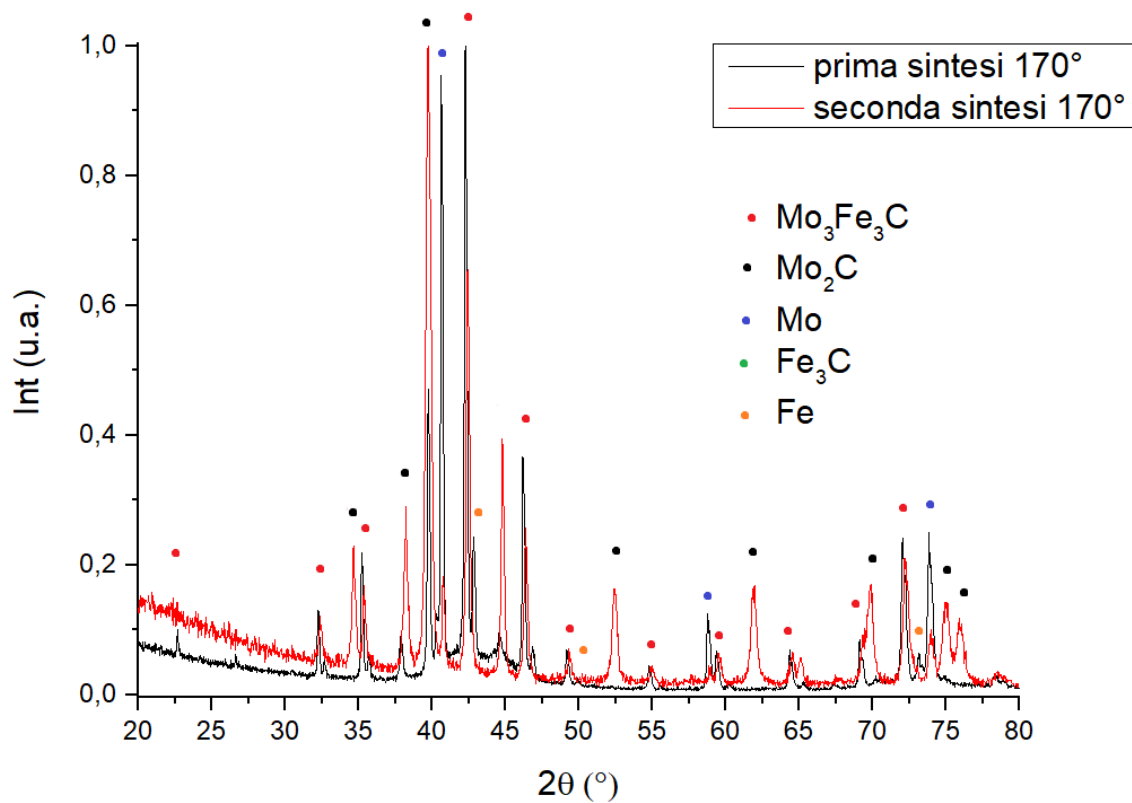


Figura 33. XRD confronto campioni da trattamento idrotermale a 170 gradi

Si osserva dal confronto tra i diffrattogrammi, come le fasi ottenute siano simili: nella prima sintesi a 170 gradi la fase maggioritaria è il carburo binario, a seguire ampia presenza di molibdeno metallico e a seguire il carburo di molibdeno, oltre a presenza di grafite e in tracce ferro, nella seconda sintesi invece il prodotto maggiore è Mo_2C a seguire il carburo bimetallico, risulta molto minore la presenza di metalli ridotti invece, assente la grafite ma presente la contaminazione dal forno di lana di quarzo.

Le fibre sono ben visibili nelle immagini SEM scattate

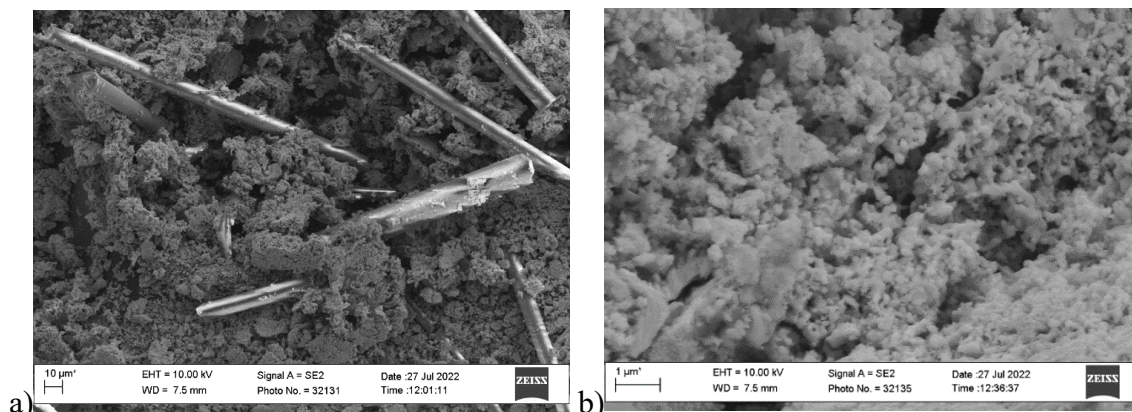


Figura 34. immagini SEM IDRO-170², a)5000x, b)25000x

Se andiamo ad ingrandimenti superiori si nota di come questo campione abbia una morfologia più fine rispetto a quelli precedenti, compatibile se non migliore del precedente ottenuto a 170 gradi.

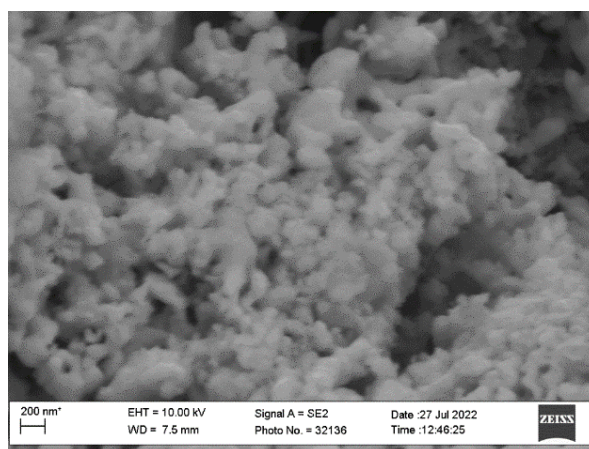


Figura 35. immagini SEM IDRO-170² 50000x

Su questo materiale è stata svolta un'analisi EDX per verificarne la composizione, i risultati sono i seguenti:

- C 85,8 %
- Fe 7,0 %
- Mo 7,2 %

I risultati vanno consideranti alla luce del setup del SEM, dove il materiale viene posto su un nastro adesivo conduttivo al carbonio; questo aspetto, unito alla difficoltà di analizzare elementi leggeri, fa sì che la stima del carbonio non possa essere precisissima, se consideriamo invece il rapporto tra i due metalli troviamo un riscontro rispetto alle fasi trovate. Il molibdeno è maggiore come ci si aspettava, ma il rapporto tra i due metalli è pari a 1,04, essendo di fatto prossimo a 1 possiamo considerare che la sintesi sia stata efficace nel fissare entrambi i metalli all'interno del bulk di carbonio, dove la formazione del carburo binario risulta difficile e inevitabilmente contaminata da molibdeno o il suo carburo, sempre presente in ogni sintesi. Con questi dati comparati al XRD possiamo dire che questa sintesi è più che soddisfacente, seppur un catalizzatore deve essere necessariamente testato per la sua attività e non necessariamente un materiale più puro ed omogeneo è un catalizzatore migliore, dato che i fattori che possono modificare la reattività intervenendo sulla densità elettronica della superficie sono molti e non sempre facilmente prevedibili.

4. CONFRONTO SINTESI

Verrà riportata una tabella riassuntiva dei campioni prodotti con i nomi utilizzati nei capitoli successivi

| Nome campione | Sintesi | note | Presenza Mo ₃ Fe ₃ C |
|-------------------|---------|---|--|
| IDRO-P | Prima | Dopo idrotermale | No |
| IDRO-P1 | Prima | IDRO-P Dopo calcinazione | No |
| IDRO-P2 | Prima | IDRO-P1 Dopo riduzione 900 gradi | No |
| IDRO-170^1 | Seconda | Idrotermale a 170 gradi | Si |
| REF | Terza | Sintesi a reflusso | No |
| REF-1100 | Terza | REF dopo trattamento termico a 1100 in argon | Si |
| IDRO-150^1 | Quarta | Standard per le successive | Si |
| IDRO-12h | Quinta | Sintesi idrotermale per 12 ore | No |
| IDRO-24h | Quinta | Sintesi idrotermale 24 ore controllo | No |
| IDRO-1200 | Quinta | IDRO-12h e IDRO-24h trattati a 1200 gradi in argon | No |
| IDRO-150^2 | Sesta | Sintesi standard | No |
| IDRO-RID2 | Sesta | IDRO-150^2 con ulteriore riduzione | Si |
| IDRO-170^2 | settima | Seconda sintesi a 170 gradi con preparazione standard | Si |

Tabella 1. Nomi dei campioni per le successive discussioni

4.1. CONFRONTO DIMENSIONI

Per calcolare le dimensioni delle fasi si è ricorso alla equazione di Scherrer ^[20] che permette di calcolare la dimensione media dei domini cristallini di un campione dal diffrattogramma registrato sulle sue polveri, l'equazione è la seguente

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Dove K è un valore adimensionale detto fattore di forma, che corregge la lunghezza d'onda in funzione della forma dei cristalli, il valore è prossimo all'unità, per cristalli pseudo sferici si usa tipicamente come valore 0,89, β è l'ampiezza a meta altezza dei picchi (FWHM), mentre θ è l'angolo di Bragg espresso in radianti, λ è la lunghezza d'onda, τ è il risultato ovvero la dimensione in nanometri dei domini cristallini.

Per il calcolo dei valori riportati nella tabella 2, sono stati considerati per ogni fase i tre riflessi con maggiore intensità mediando il risultato ottenuto.

| sintesi | Dimensioni medie (nm) | | | | |
|------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|------|------|
| | Mo ₃ Fe ₃ C | Mo ₂ C | Fe ₃ C | Mo | Fe |
| IDRO-170^{^1} | 8,8 | 6,2 | \\ | 9,6 | 14,7 |
| REF | \\ | 8,8 | 17,3 | 18,8 | 12,3 |
| REF-1100 | 7,9 | 7,2 | 17,6 | 14,4 | 21,2 |
| IDRO-150^{^1} | 8,6 | 10,1 | \\ | \\ | \\ |
| IDRO-24h | \\ | 6,7 | \\ | \\ | 5,7 |
| IDRO-12h | \\ | 8,6 | \\ | \\ | 7,3 |
| IDRO-1200 | \\ | 9,1 | 6,1 | \\ | \\ |
| IDRO-150^{^2} | \\ | 9,4 | 26,1 | \\ | \\ |
| IDRO-RID2 | 13,1 | 8,1 | \\ | 17,3 | \\ |
| IDRO-170^{^2} | 6,6 | 5,1 | \\ | 9,3 | 10,3 |

Tabella 2. Dimensioni medie (nm) dei domini cristallini calcolati con eq. Scherrer

Da questi dati possiamo svolgere numerose osservazioni, se confrontiamo le due sintesi svolte; per valutare l'effetto del tempo nel trattamento idrotermale vediamo come, a parità di trattamento riducente, il campione con trattamento idrotermale di 12 ore risulta con domini più grandi di quello trattato 24 ore.

Il campione ottenuto lavorando a reflusso ha mediamente dimensioni maggiori degli altri ottenuti lavorando in autoclave, questo rafforza il fatto che il trattamento idrotermale porta a dimensioni minori dei domini cristallini.

Il campione REF-1100 ha visto aumentare ancor di più le dimensioni medie dei cristalliti delle fasi presenti, con l'eccezione del molibdeno; invece, se consideriamo la comparsa della fase $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$, osserviamo che ha una dimensione minore rispetto alle altre fasi del campione.

Le dimensioni di questa fase confrontabile con quelle delle altre sintesi, ci fa ipotizzare che questa fase, essendosi formata successivamente nel campione, ed essendo presente in piccole quantità, sia diffusa nella massa e caratterizzata da dimensioni minori.

Se consideriamo che la cinetica per le reazioni in fase solida dipende dalla diffusione, lenta per questo tipo di reazioni, ci appare ragionevole che i domini siano piccoli, dato che successivamente alla nucleazione la fase di crescita non può aver sviluppato cristalli grandi.

La fase del carburo binario risulta quella che mediamente ha la dimensione minore rispetto alle altre, questo può essere attribuito ai meccanismi che portano alla sua formazione, ovvero solo quando i due metalli sono nel giusto rapporto e sono messi in coordinazione si riesce a formare la struttura voluta. Successivamente i meccanismi che portano alla crescita dei cristalliti sono legati alla cinetica di reazioni allo stato solido e conseguentemente se è l'ultima fase a formarsi, le dimensioni saranno minori rispetto a quelle delle altre fasi. Per i carburi di molibdeno e di ferro, basta che sia presente un singolo elemento metallico ed il carbonio, questo è statisticamente più facile, e porta a dimensioni maggiori.

Il campione con le dimensioni dei cristalli minori è l'ultimo, questo fatto può essere collegato alla temperatura più alta durante la sintesi idrotermale, dato che anche la prima

sintesi svoltesi con la medesima temperatura presentava dimensioni medie inferiori a quelle ottenute lavorando a 150 gradi.

Non possiamo escludere che le minori dimensioni siano legate alle due riduzioni svoltesi in forno nell'ultimo campione; sebbene la prima riduzione non sia stata efficace, non possiamo a priori escluderne l'effetto, sebbene il campione IDRO-RID2 abbia cristalli più grandi e ci farebbe ipotizzare che più riduzioni facciano aumentare le dimensioni medie.

Non escludiamo che la riduzione svoltasi con maggiore velocità dei gas possa aver portato ad un materiale con dimensioni minori, fatto che si vede anche dalle immagini SEM registrate che mostrano come la morfologia del campione appaia più piccola, possiamo quindi aspettarci una variazione anche nelle fasi interne.

Potremmo considerare anomale le dimensioni del campione che ha subito due riduzioni, dato che in precedenza i trattamenti termici avevano portato ad un allargamento delle dimensioni medie, che in questo campione ritroviamo soprattutto nella fase $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$. Va considerato che il trattamento riducente opera a temperatura minore con un'atmosfera che modifica in modo considerevole il materiale, e che quindi alcune fasi potrebbero accrescere a discapito delle dimensioni delle altre.

4.2. CARATTERIZZAZIONE XPS

Dato che in materiali da impiegare come catalizzatori è interessante avere l'analisi della composizione superficiale sono state svolte delle analisi XPS; dato che questa tecnica va ad indagare gli strati più esterni del campione, circa 5-10 nm di profondità, dando informazioni sulla composizione della superficie, sia in termini semiquantitativi che qualitativi, intendendosi con ciò sia gli elementi presenti che il loro stato di ossidazione e dunque l'intorno chimico. Per l'identificazione e la caratterizzazione dei picchi si è fatto riferimento alle fonti riportate nei riferimenti 8, 21 e 22.

Sono stati registrati spettri XPS survey, estesi a tutta la regione spettrale, e ad alta risoluzione, centrando l'intervallo di acquisizione nell'intorno dei vari campioni.

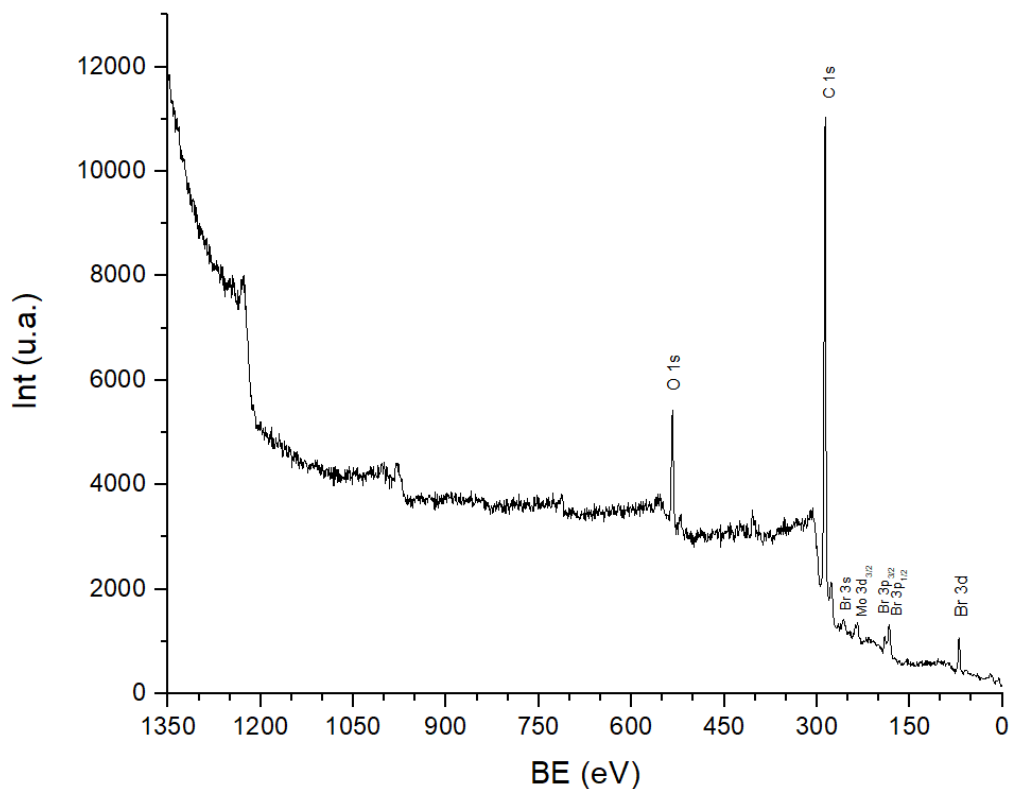


Figura 36. spettro XPS survey campione da sintesi a refluxo non ridotto

In figura 36 è riportato lo spettro XP del campione preparato per sintesi a riflusso e non ancora sottoposto al trattamento di riduzione. Questo campione è piuttosto particolare, dato che sicuramente non è composto da carburi. Il campione è stato testato al XPS per valutare se in un campione che non ha subito trattamenti in condizioni spinte, sono

rivelabili in modo significativo le specie metalliche. Le specie che risultano presenti sono carbonio, ossigeno, molibdeno e bromo.

Da questo spettro di figura 36 vediamo che prima della riduzione il carbonio è il picco più intenso, inoltre il bromuro è rivelabile chiaramente solo in questo campione, segno che è ancora presente il tensioattivo usato durante la sintesi (CTAB); come già accennato e come si vedrà meglio nel prosieguo, il trattamento termico è sufficiente a degradare e rimuovere il tensioattivo, che anche dopo ripetuti lavaggi rimane presente in tracce in assenza di trattamenti termici.

Non si osservano picchi associati al ferro mentre è evidente il contributo del molibdeno; la posizione del picco 3d_{5/2} è intorno a 234.8-235 eV, posizione tipica del molibdeno nell'ossido. La posizione dei segnali del bromo (3d a 69-70 eV) è corrispondente alla presenza di tale elemento in forma di bromuro mentre la posizione di carbonio 1s (285-286 eV) ed ossigeno 1s (532-533 eV) sono consistenti con la presenza di residui organici, principalmente.

Il secondo XPS registrato è di uno dei campioni promettenti, nello specifico IDRO-150¹

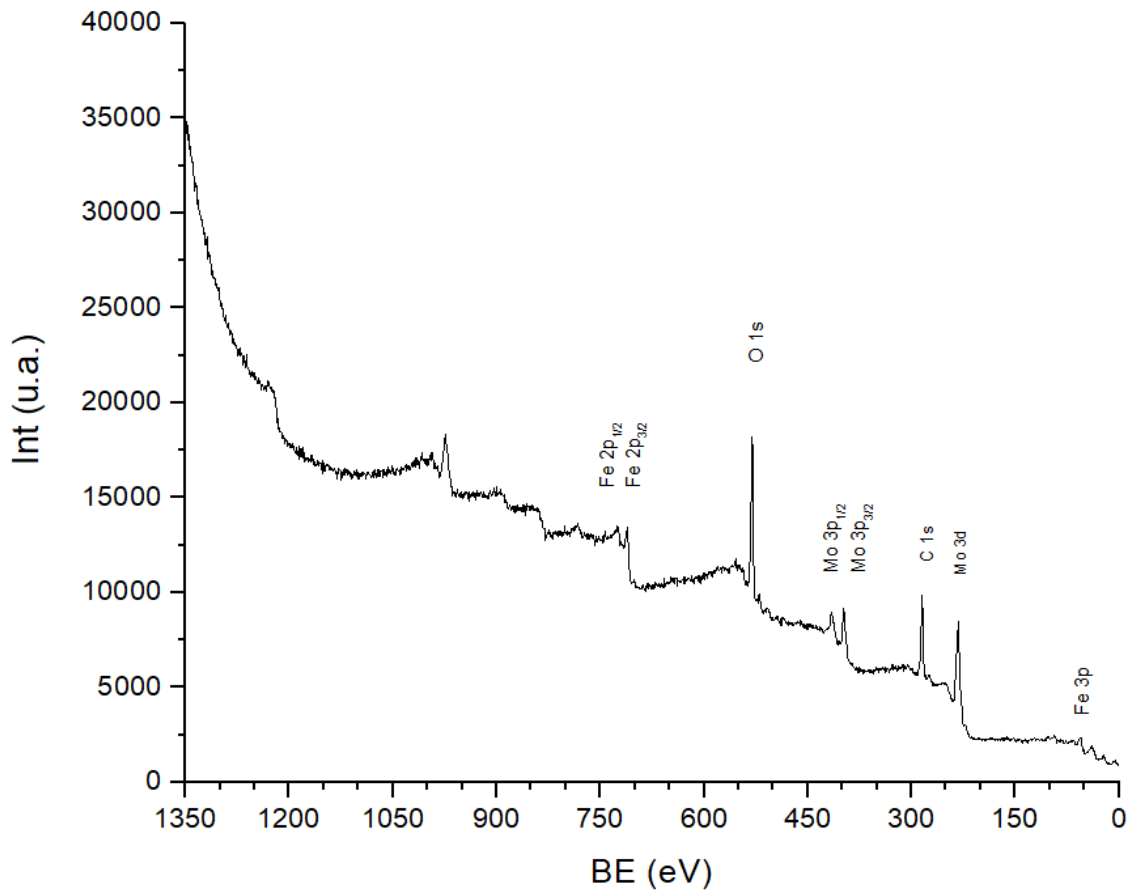


Figura 37. spettro XPS survey campione IDRO-150¹

Questo spettro risulta essere molto interessante, sono ben visibili picchi associati agli elementi focus delle sintesi, a parte l'inevitabile presenza di ossigeno visibile nel picco a 531 eV non sembrano esserci altre contaminazioni superficiali, se guardiamo alle intensità il carbonio è comparabile a Mo e Fe, coerentemente con la composizione del materiale ed il fatto che ci aspettiamo una maggiore concentrazione di fasi metalliche in superficie, essendo la regione più esposta alla riduzione durante i trattamenti termici.

Per avere un migliore discernimento degli stati degli elementi presenti e dei loro stati di ossidazione sono stati registrati spettri ad alta risoluzione, qui riportati (Figure da 38 a 40).

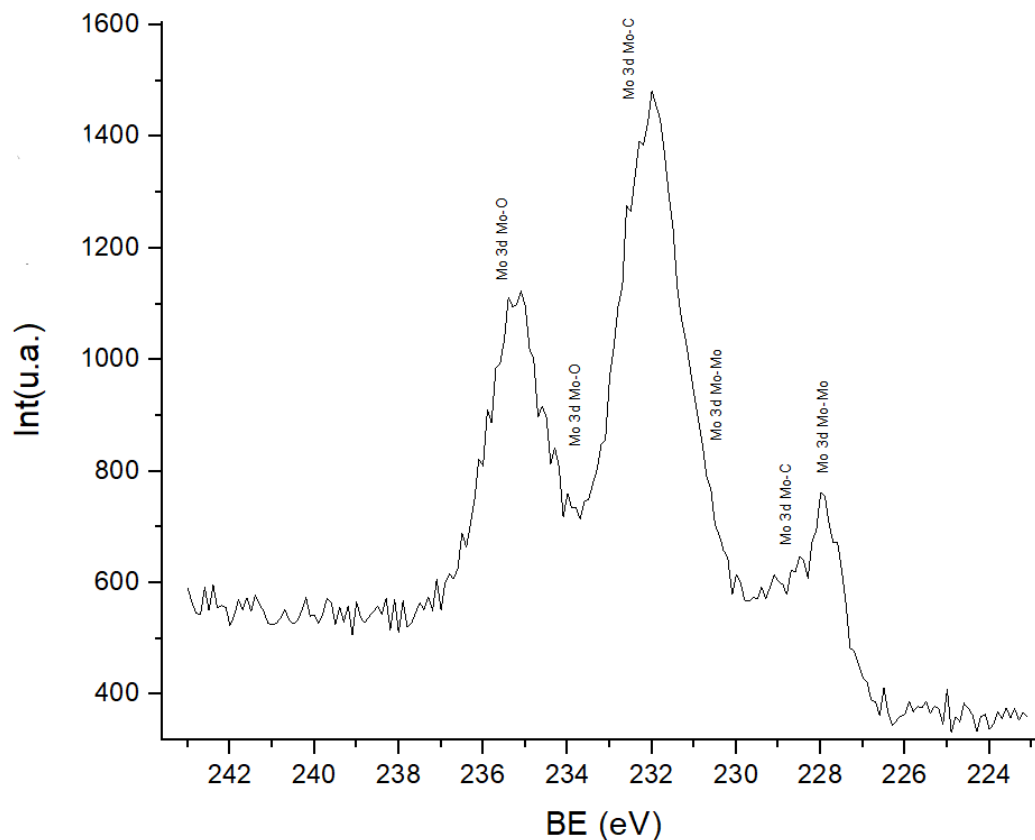


Figura 38. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-150¹ Molibdeno

L'analisi del segnale mostra la presenza di due componenti (due doppietti 3d5/2 – 3d3/2, in parte sovrapposti, in particolare il 3d5/2 della componente a maggiore energia è sovrapposta alla componente 3d3/2 posta a minore energia); il picco principale del doppietto (3d5/2) mostra due contributi: a 228 eV e 232.3 eV. La componente a minore Binding Energy è compatibile con la presenza di legami Mo-Mo e Mo-C; purtroppo non si può distinguere tra questi due contributi. La componente a maggiori BE è invece dovuta alla presenza di legami M-O del Mo(VI). Si ritiene positiva l'ampia presenza di legami Mo-C che conferma la presenza di carburi in superficie, positivi anche i legami Mo-Mo, ritrovabili sia nel carburo che nelle fasi metalliche. La presenza di molibdeno ossido è aspettata dato il carattere superficie specifico della tecnica e la reattività del molibdeno.

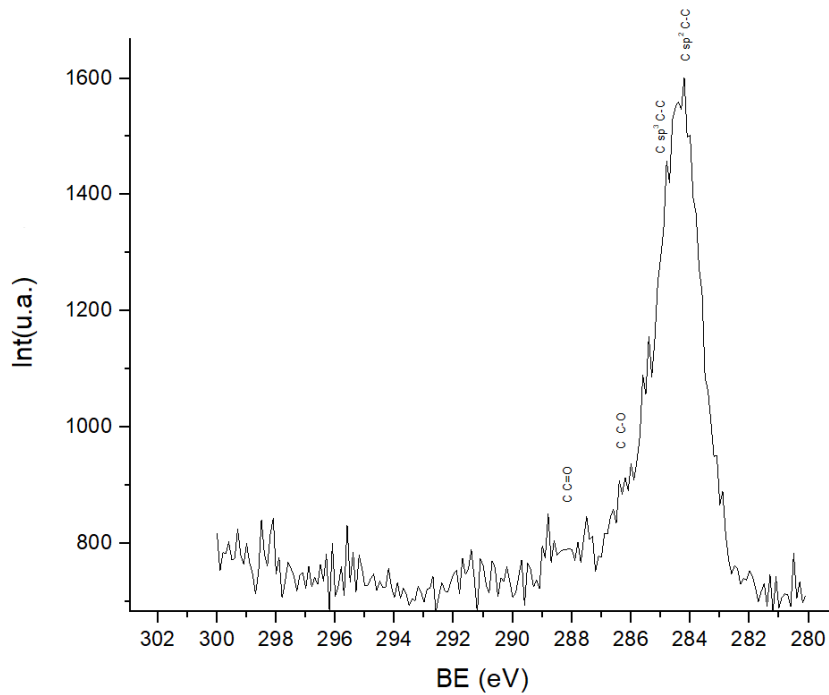


Figura 39. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-150¹ Carbonio

Da questo spettro osserviamo l'ampia presenza di legami carbonio-carbonio, inevitabili sullo strato di carbonio presente come impurezza sulle superfici ma per la sua intensità dato soprattutto dal materiale, essendo costituito prevalentemente da carburi. Ciò è in accordo con la posizione del picco 283.8-284 eV, posizione del carbonio nei carburi. Infatti il carbonio tipo grafítico è posizionato a 284.6 eV circa mentre il carbonio di contaminazione è centrato intorno ai 285 eV.

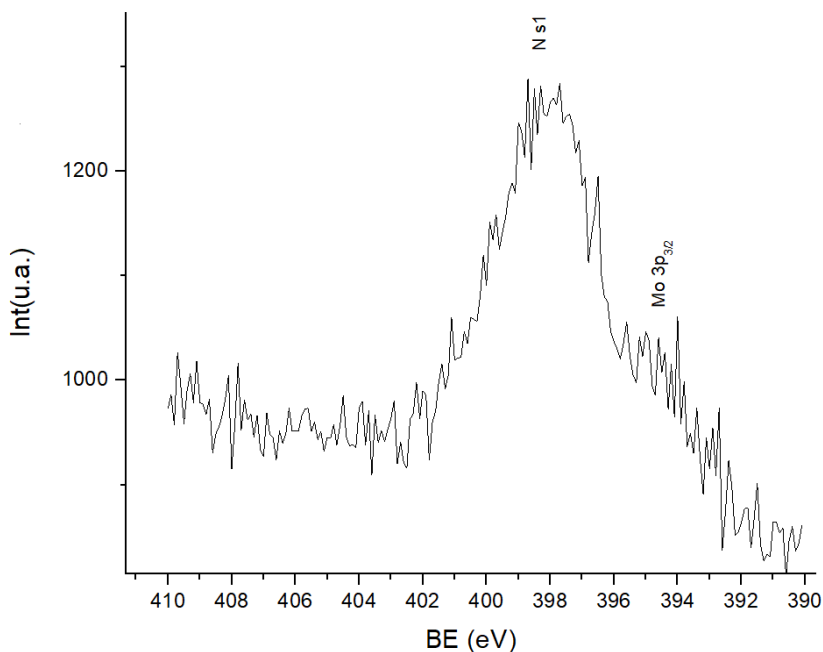


Figura 40. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-150¹,

Nello spettro riportato in figura 40, notiamo un importante picco a 398 eV derivante da azoto adsorbito sulla superficie; non ci si aspetta la presenza di azoto in struttura: sebbene sia stato usato come reagente il nitrato di ferro, infatti, va considerato che la sua temperatura di degradazione è 120 °C e che tale temperatura viene superata sia nel trattamento idrotermale e soprattutto durante la riduzione. Non essendo stato rilevato nelle analisi XRD non ci aspettiamo la sua presenza nel materiale; quindi, necessariamente si tratta di azoto adsorbito sul materiale.

La presenza di azoto è un fatto positivo dato che mostra l'affinità del materiale per la reazione di fissazione dell'azoto.

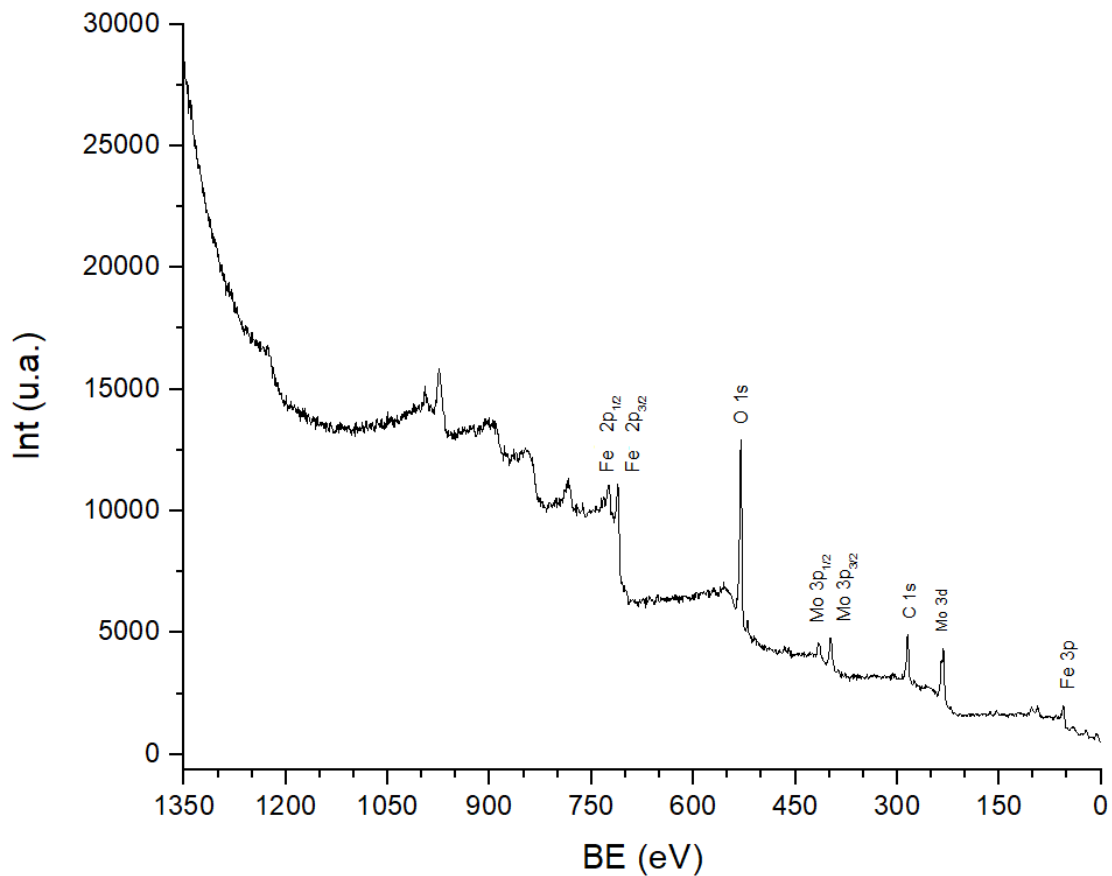


Figura 41. spettro XPS survey campione IDRO-170¹

Anche questo spettro si mostra simile a quello riportato nella figura 37, associato all'altro campione dove la fase $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ è presente considerevolmente; si evidenzia la presenza di entrambi i metalli oltre che ossigeno e carbonio.

Maggiori considerazioni potranno essere svolte con gli spettri ad alta risoluzione che danno indicazioni sullo stato di ossidazione e la connettività del sistema,

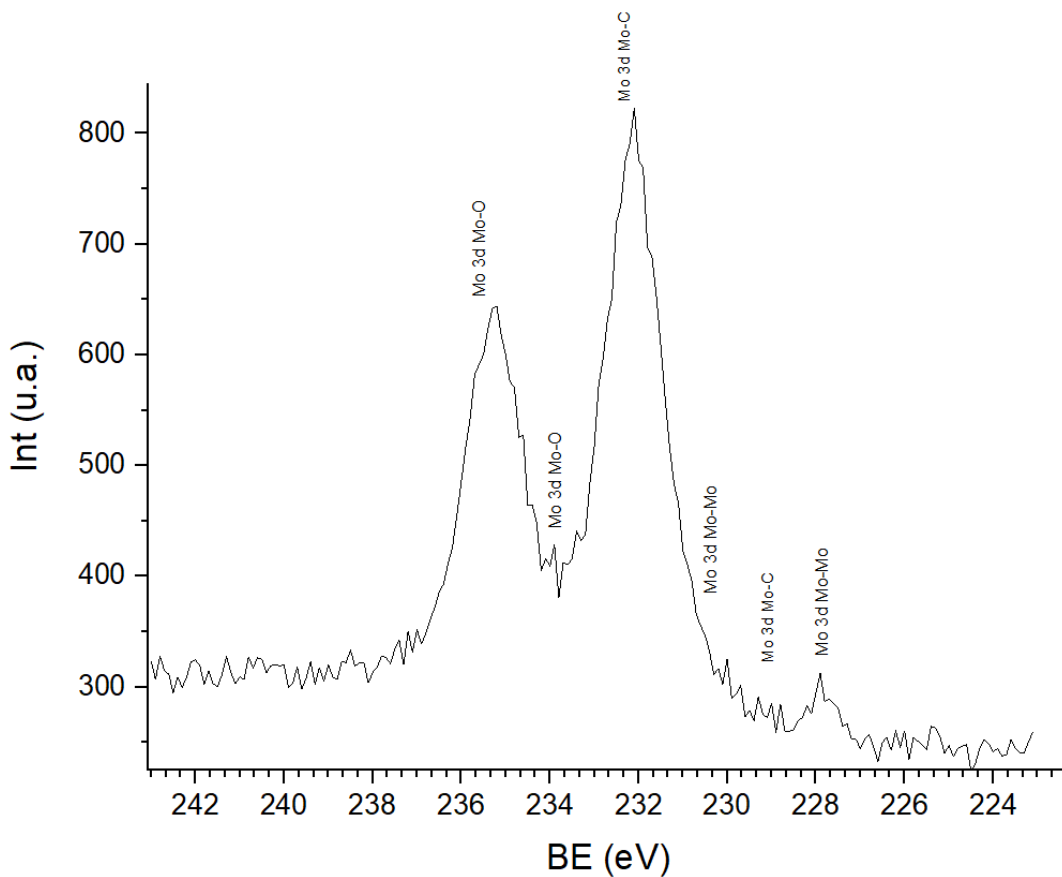


Figura 42. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-170¹, molibdeno

In questo spettro in figura 42 si vede che in questo campione in modo preponderante il picco a 232,2 associato al legame Mo-O, indice della presenza di ossidi di Mo(VI) in superficie.

Dal diffrattogramma XRD di questo campione (figura 18) è emersa la forte presenza di molibdeno in fase metallica; forse alla presenza di specie metalliche distribuite è dovuto il più rilevante contributo della specie ossido rispetto alla specie carburo.

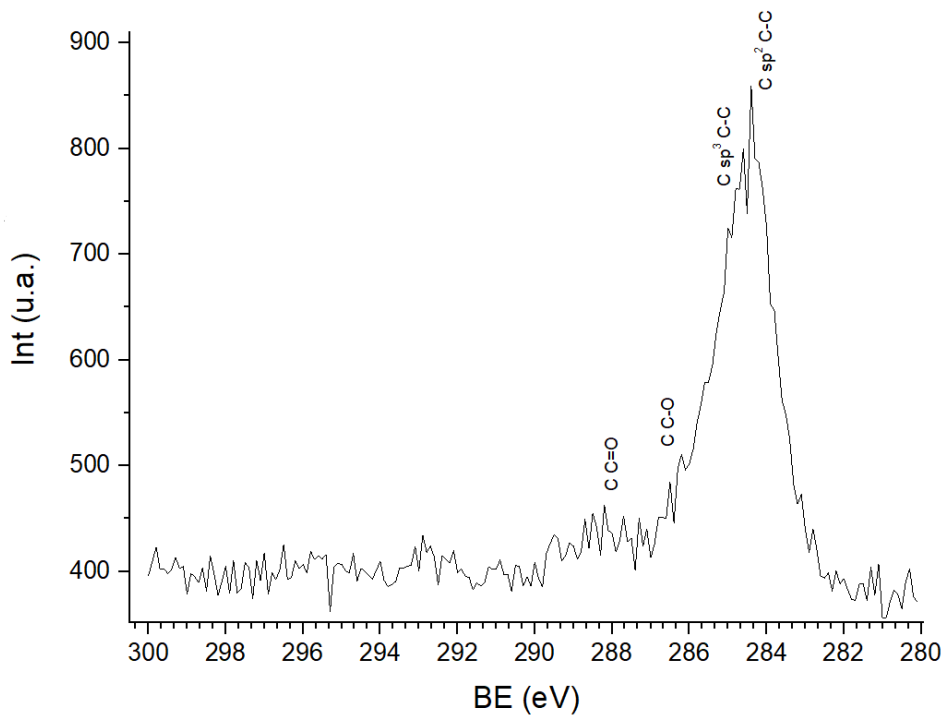


Figura 43. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-170¹, molibdeno

Lo spettro del C 1s riportato in figura 43 è in posizione (284.5 eV) più vicina a quella relativa ai legami C-C che ai carburi, congruente con quanto riportato discutendo sul segnale del molibdeno.

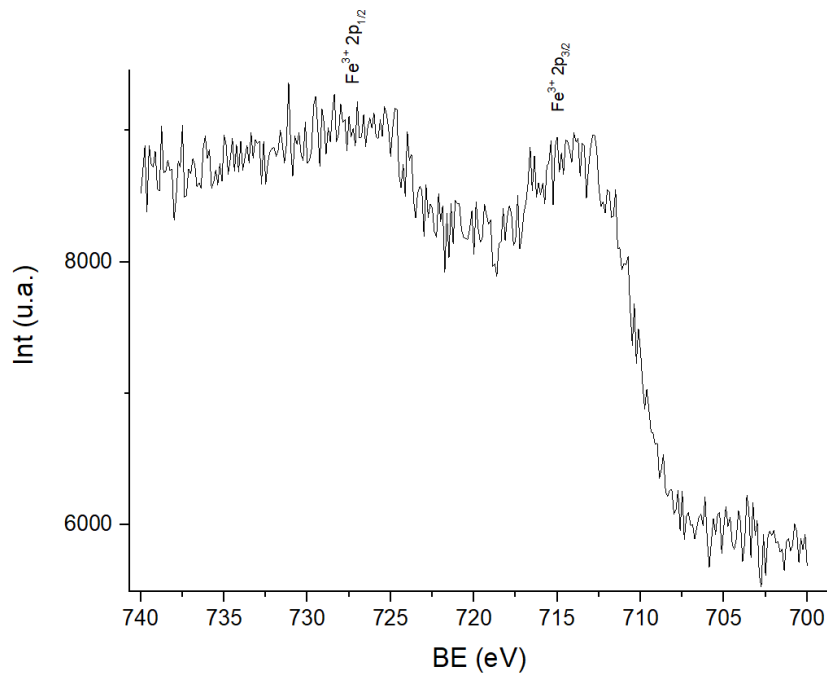


Figura 44. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-170¹, ferro

Dallo spettro riportato in figura 44 si vede che il ferro è presente in stato di ossidazione +3, se guardiamo anche alla posizione dei picchi sono correlabili ad ossidi di ferro, come Fe_2O_3 con picco $2p_{3/2}$ a 710,9 eV.

È comprensibile che il ferro presente venga facilmente ossidato dall'ossigeno atmosferico, per poter attivare il campione sarà necessario ridurre la superficie del campione al fine di avere il catalizzatore attivato per la reazione voluta.

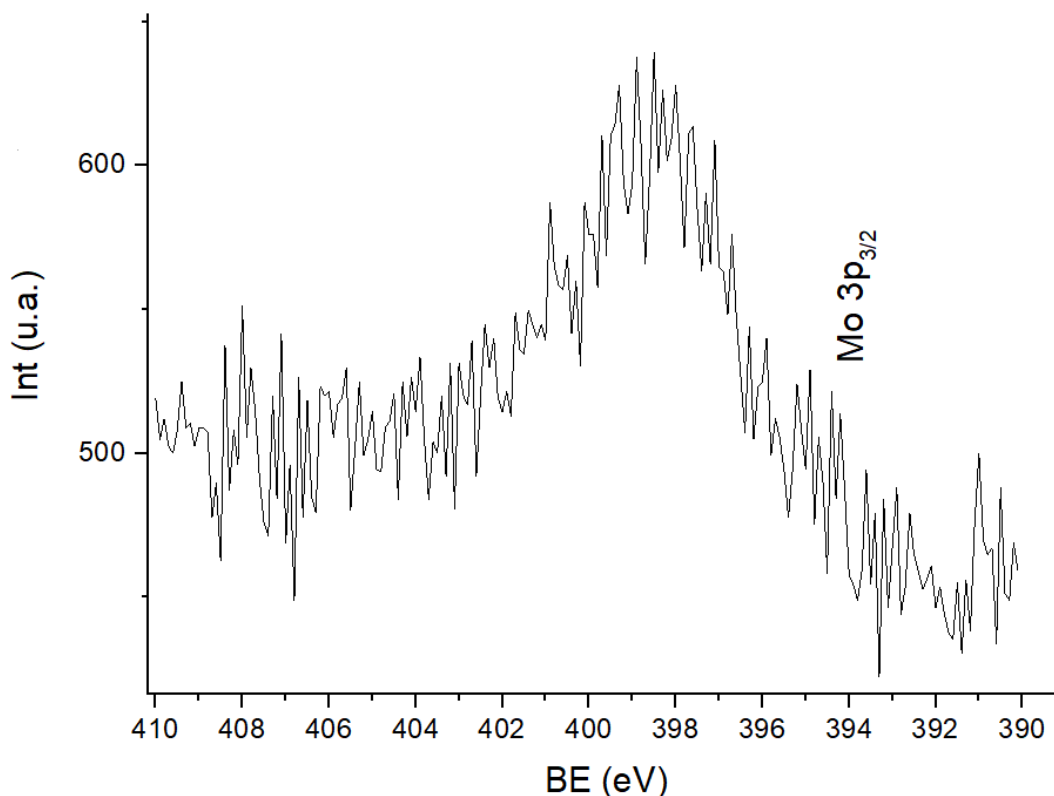


Figura 45. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-170¹, extra

Anche in questo campione si vede la presenza di un picco a 398 eV associabile al $1s$ dell'azoto. Si può escludere che si tratti di segnali dovuti al Mo $3p$ poiché, in questo caso, sarebbero presenti le due componenti $3/2$ ed $1/2$ in rapporti quantitativi precisi come risultanti dall'accoppiamento spin-orbita.

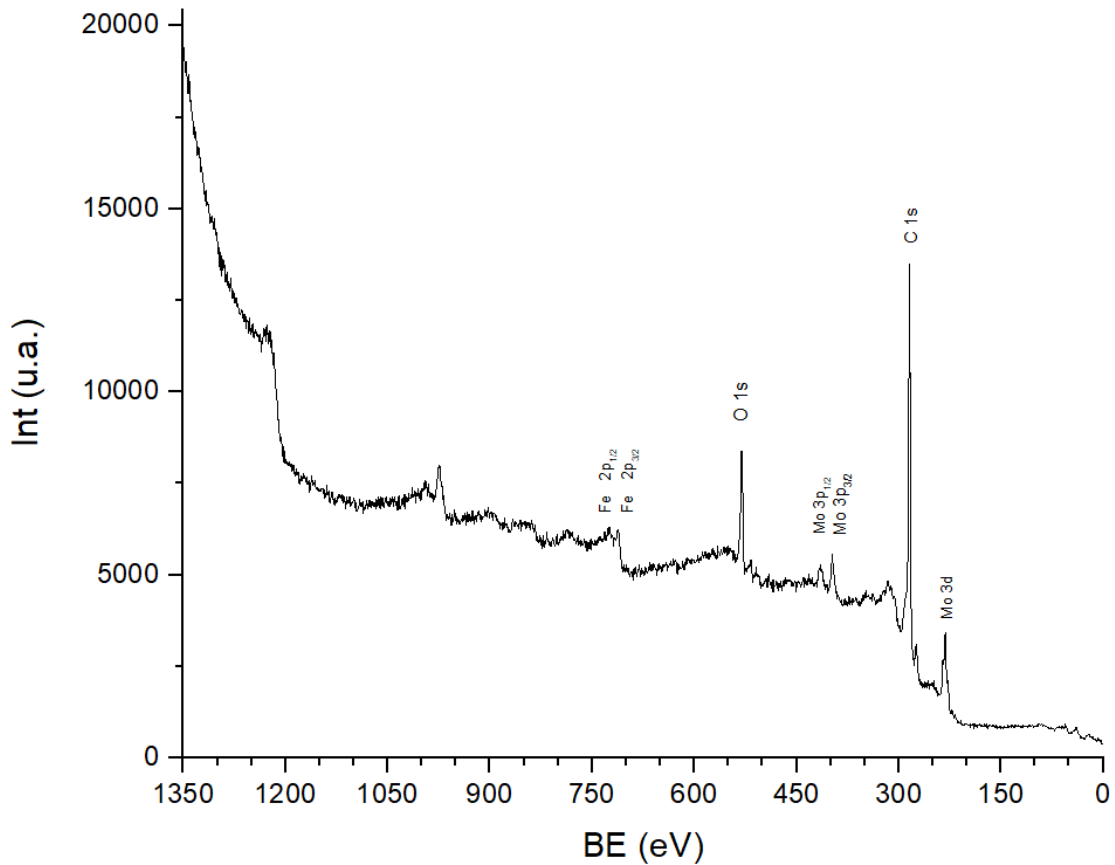


Figura 46. spettro XPS survey campione RID-1100

Dallo spettro in figura 46 si osservano significative differenze rispetto ai campioni ottenuti dalle precedenti sintesi idrotermali, nello specifico il picco più intenso è quello associato al carbonio, sono presenti i picchi associati ai metalli con maggiore intensità del molibdeno rispetto al ferro.

Se consideriamo che questo campione è prevalentemente costituito da Mo_2C quanto rilevato da questo spettro è confrontabile con quanto presente nel bulk del materiale.

Maggiori considerazioni potranno essere svolte con i seguenti XPS ad alta risoluzione

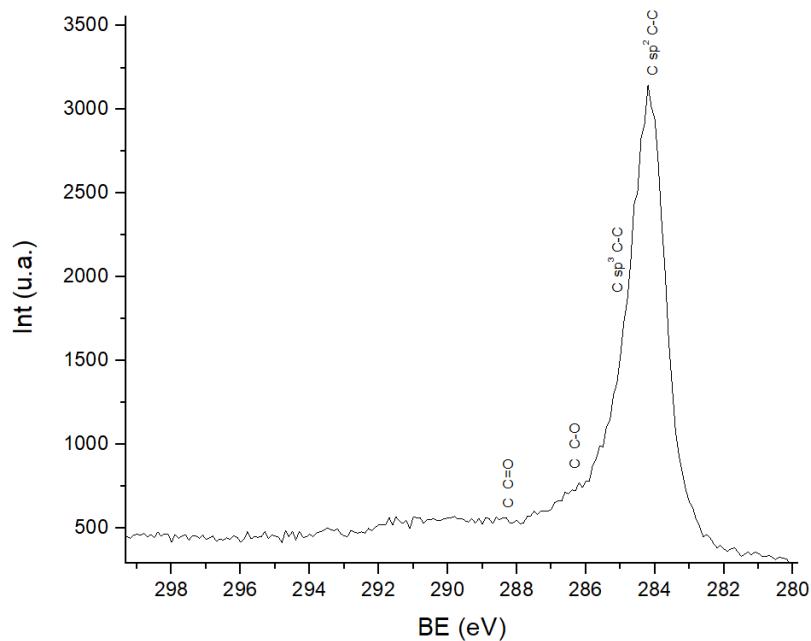


Figura 47. spettro XPS alta risoluzione campione RID-1100, carbonio

Come si vede alla figura 47 il picco è centrato a 284.1 eV circa; questa posizione è compatibile con la presenza di carbonio carburico.

Risultano quasi assenti i legami carbonio ossigeno, segno che il trattamento termico in atmosfera inerte non provoca l'ossidazione del campione.

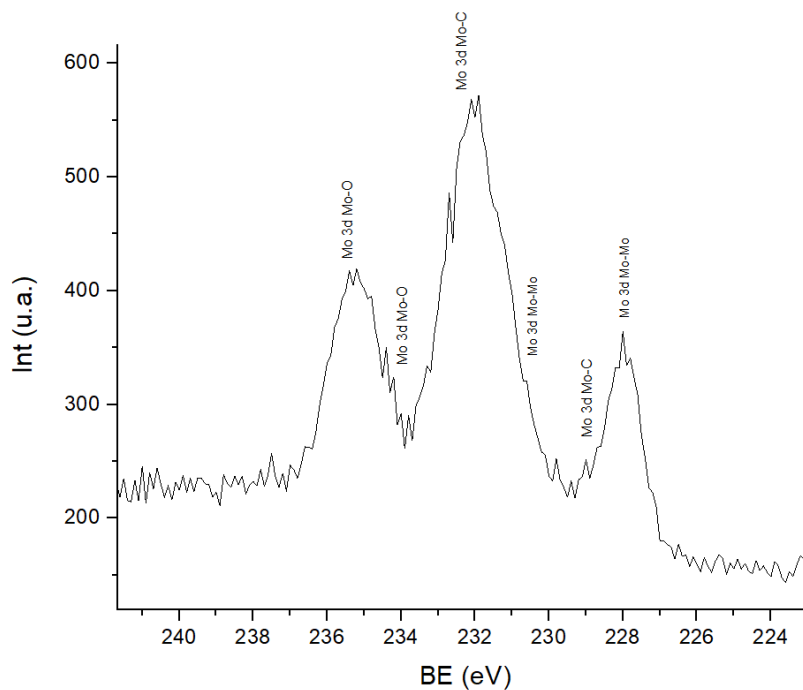


Figura 48. spettro XPS alta risoluzione campione RID-1100, molibdeno

Dallo spettro in figura 48 si vede che il campione RID-1100 presenta una maggiore quantità di legami molibdeno-molibdeno e molibdeno carburo; anche il molibdeno ossido (VI) è presente e questo è compatibile alla presenza di fasi metalliche che successivamente vengono ossidate.

GLViste le similitudini degli XPS registrati per i due campioni afferenti alla sintesi quinta verranno riportati assieme i due spettri survey

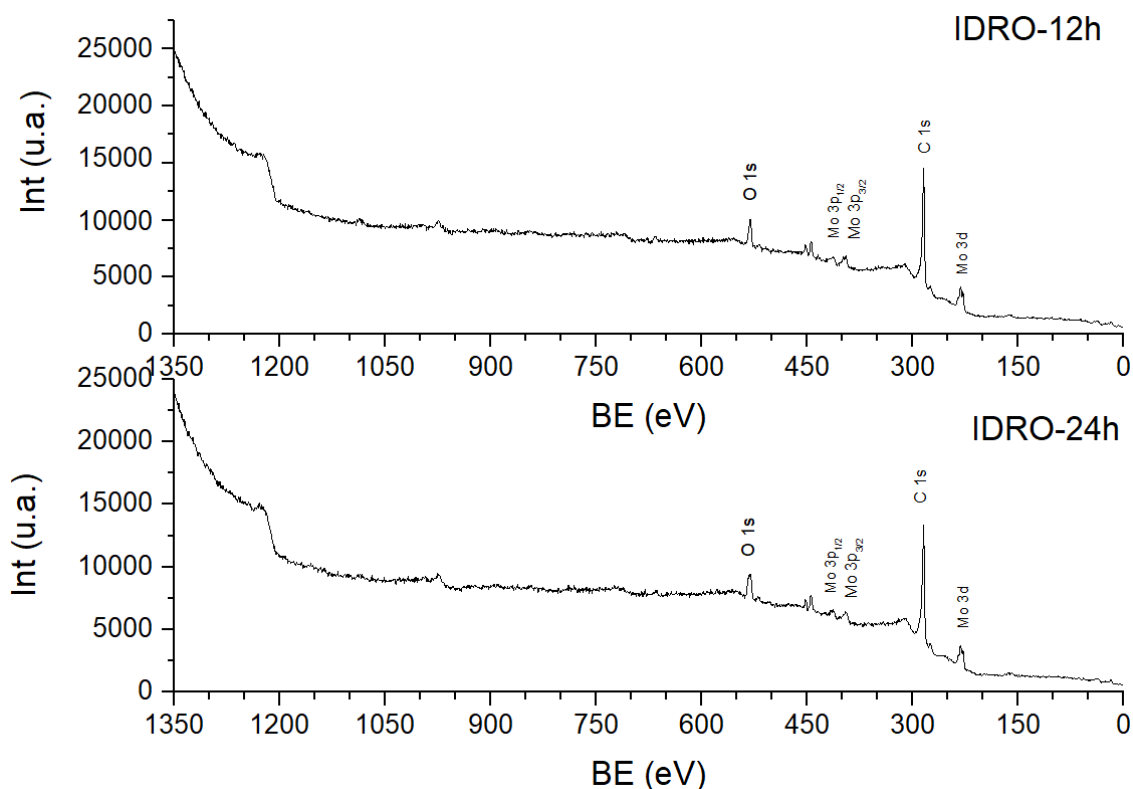


Figura 49. spettro XPS survey campioni IDRO-12h e IDRO-24h

Dallo spettro in figura 49 si notano differenze rispetto agli altri campioni ottenuti da sintesi idrotermale IDRO-150¹ e IDRO170¹, il picco più intenso è quello associato al carbonio s1, inoltre non si vedono picchi associati al ferro, l'ossigeno è di intensità simile con i picchi associati al molibdeno, ulteriori considerazioni verranno svolte con gli spettri ad alta risoluzione.

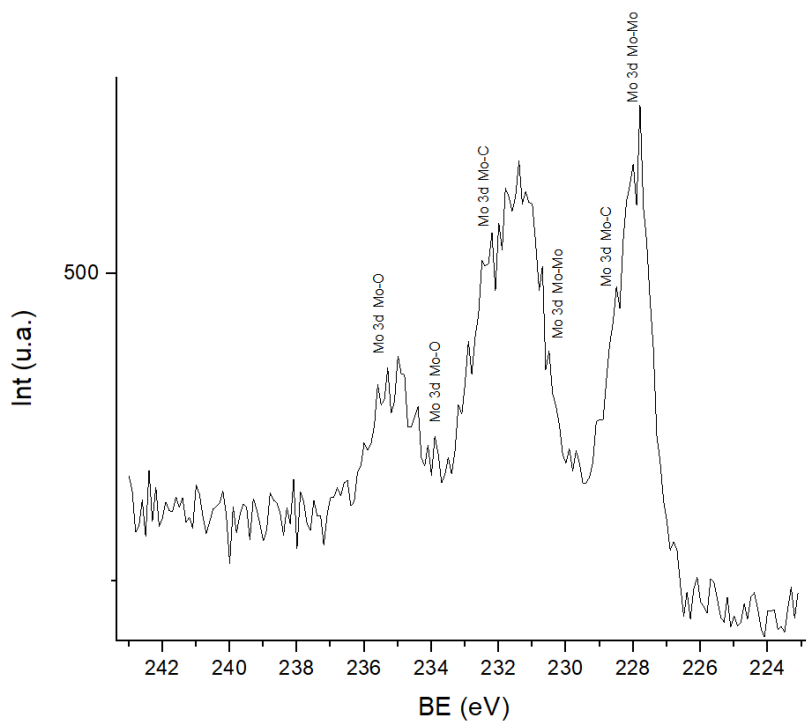


Figura 50. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-24h, molibdeno

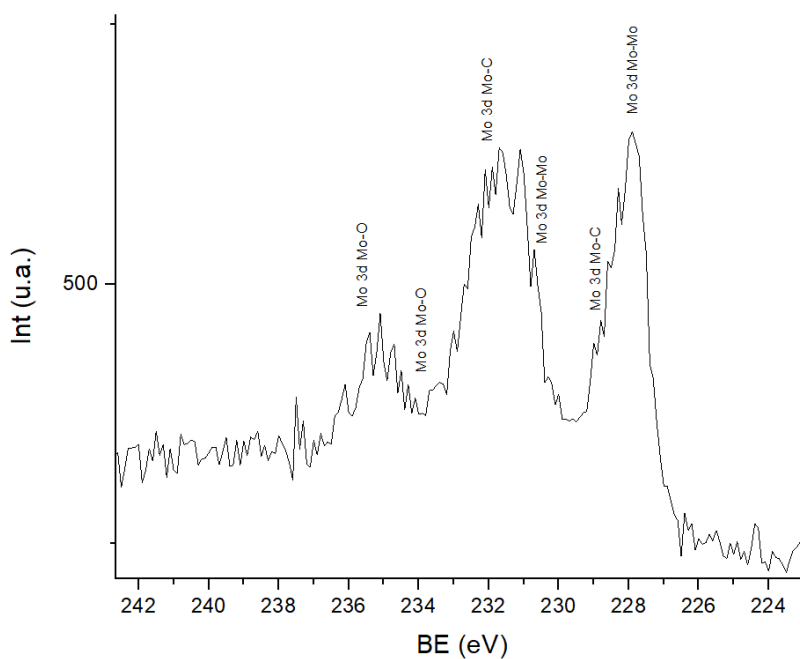


Figura 51. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-12h, molibdeno

I due spettri appaiono molto simili, c'è una preponderanza di legami molibdeno-carbonio e molibdeno-molibdeno, considerando che i campioni sono costituiti quasi interamente

da Mo₂C e molibdeno questi risultati sono complementari. Notiamo però che la bassa presenza di legami Mo-O rispetto agli altri campioni può far immaginare che in superficie non siano presenti estese fase metalliche, che inevitabilmente avrebbero formato ossidi a contatto con l'aria considerando quanto osservato con i precedenti campioni.

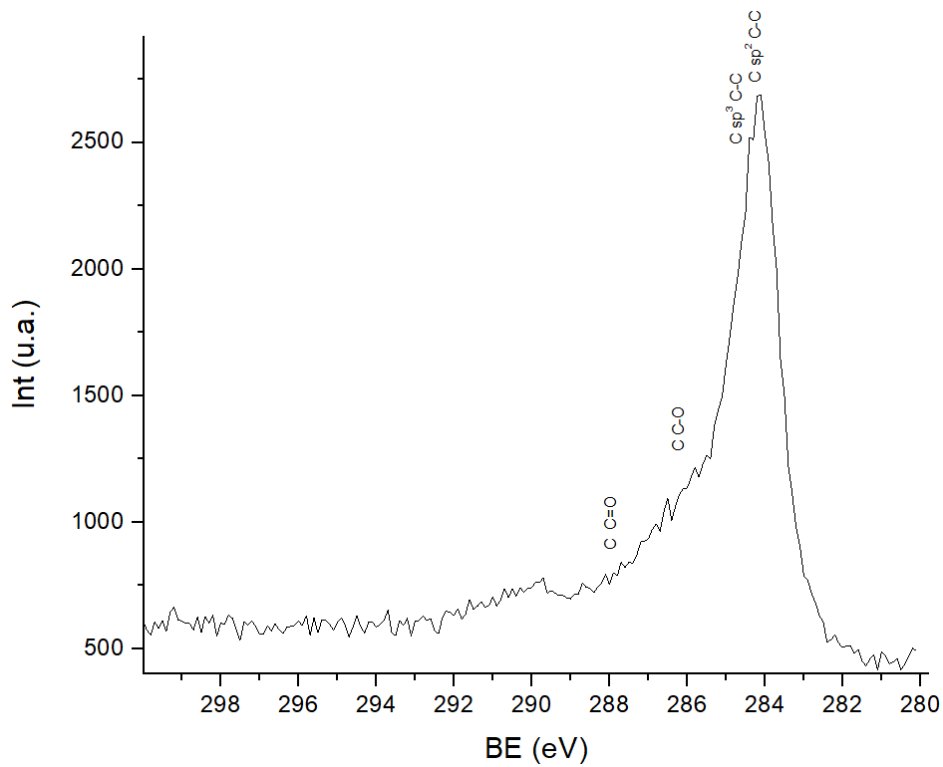


Figura 52. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-24h, carbonio

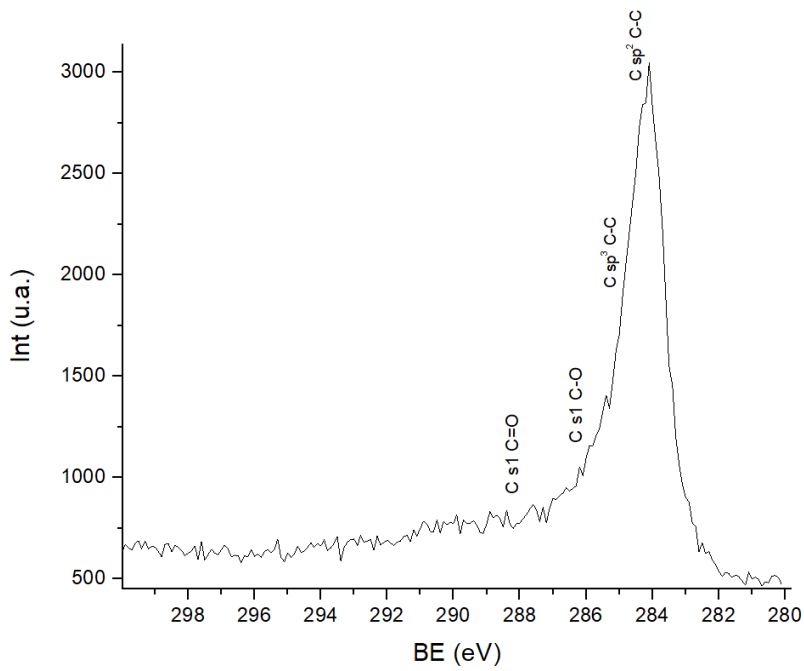


Figura 53. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-12h, carbonio

Anche in questo caso i due campioni IDRO-24h e IDRO-12h sono simili, con maggioranza di legami C-C derivanti da Mo_2C e il conseguente carbonio presente in struttura.

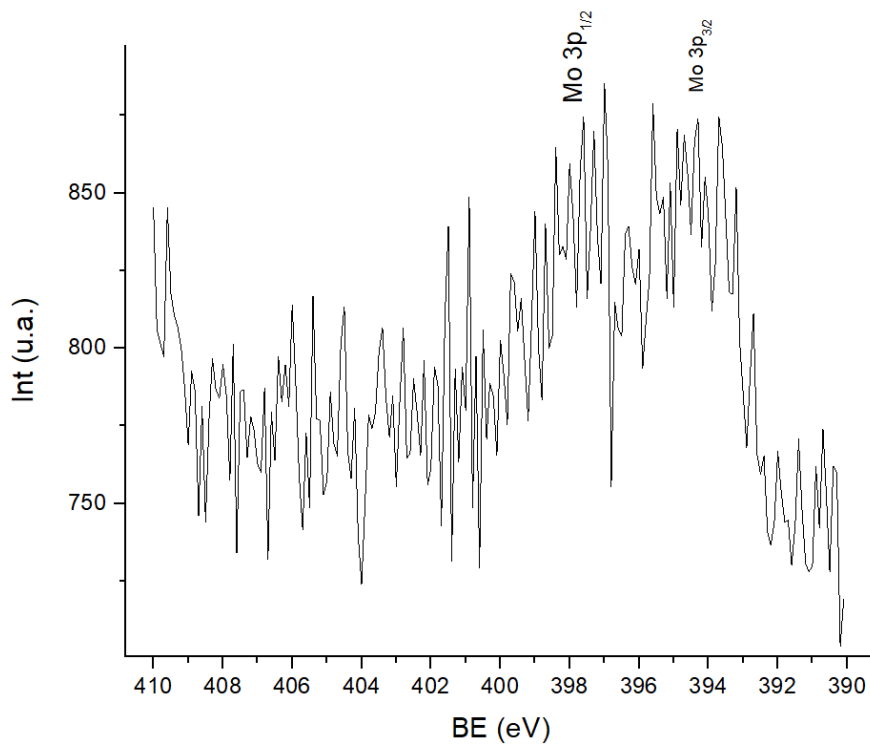


Figura 54. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-24h, molibdeno 3p

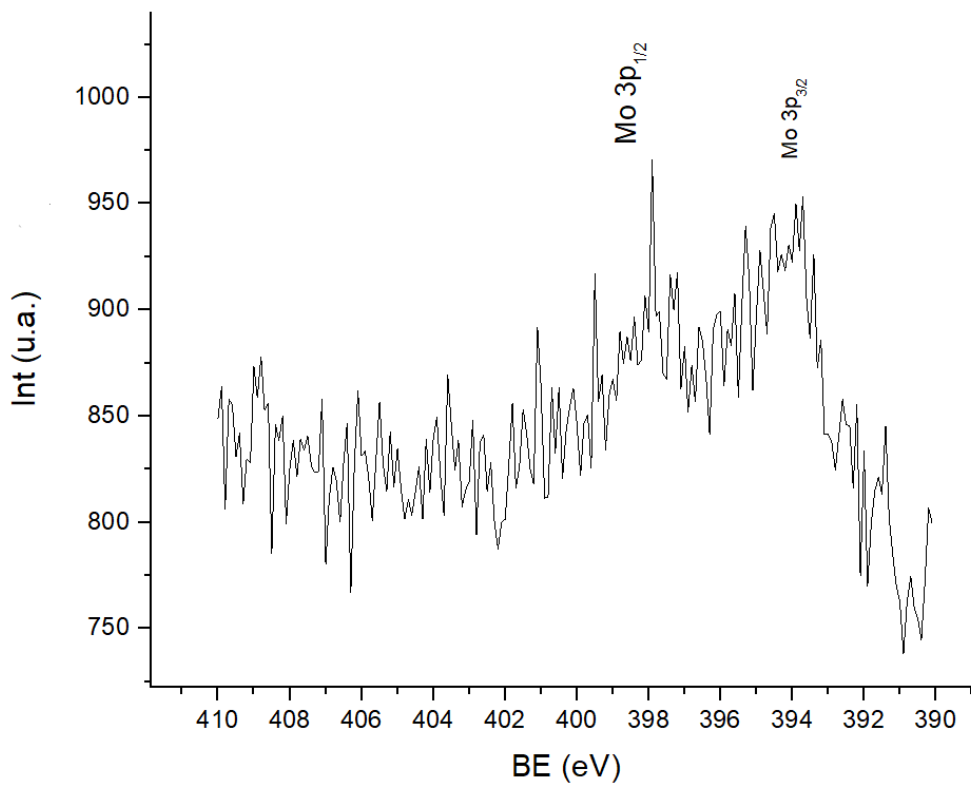


Figura 55. spettro XPS alta risoluzione campione IDRO-12h, molibdeno 3p

Questi due spettri in figura 54 e 55 sono differenti rispetto a quelli associati agli altri campioni idrotermali: qui il rapporto tra le intensità dei picchi associati al molibdeno 3/2 ed 1/2, è coerente con quanto aspettato in termini di accoppiamento. Vale la pena osservare l'assenza di azoto assorbito in concomitanza con l'assenza della fase $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$.

4.3 CONFRONTO COMPOSIZIONE EDX E XPS

Andiamo a fare un confronto totale rispetto ai campioni di cui è stata indagata la composizione tramite analisi EDX ed XPS; verranno riportate le tabelle riassuntive di questi confronti.

| Campioni | Concentrazioni EDX (%) | | |
|-----------------------------|------------------------|------|-----|
| | C | Mo | Fe |
| IDRO-150¹ | 86,9 | 7,0 | 6,1 |
| IDRO-24h | 88,1 | 6,8 | 5,1 |
| IDRO-12h | 85,2 | 13,6 | 1,2 |
| IDRO-170² | 85,9 | 7,2 | 6,9 |

Tabella 3. composizione analitica ricavata dall'analisi EDX

L'analisi EDX è stata compiuta su una parte estesa dei campioni, i risultati sono interessanti. Nello specifico si è provveduto ad analizzare i campioni ottenuti variando il tempo di trattamento idrotermale dato che non avendo ottenuto la fase binaria voluta, era interessante verificare la presenza di ferro nel campione; inoltre, si è voluto valutare l'effetto della temperatura durante il trattamento idrotermale, per vedere se ci sono differenze massive in campioni considerati riusciti.

Immediatamente si vede che i campioni che hanno avuto 24 ore di trattamento idrotermale hanno una composizione simile, con circa 85-88% di carbonio ed un rapporto tra molibdeno e ferro di circa 1-1,3; nello specifico osserviamo che il campione con la maggior presenza di carbonio ed il rapporto Mo/Fe con la maggiore varianza rispetto al valore ottimale 1 è IDRO-24h, gli altri due campioni positivi hanno un rapporto migliore; si nota che il campione con il trattamento idrotermale a 170 °C ha il rapporto Mo/Fe più prossimo a 1 e minor contenuto di carbonio, segno che il ferro per essere legato in struttura ha bisogno di condizioni di reazione spinte, ed analogamente il carbonio viene probabilmente maggiormente degradato durante il trattamento idrotermale al aumentare della temperatura.

Se guardiamo il campione IDRO-12h, seppur dal suo XRD la fase sembri simile a IDRO-24h, vediamo che in struttura la presenza di ferro è prossima al 1%: in tutti i campioni non riusciti c'è una certa tendenza ad avere ferro in difetto o assente, in questa analisi si vede che per aver l'inclusione del ferro nei carburi un opportuno trattamento idrotermale è fondamentale, unito alle considerazioni che per l'idratazione del nitrato di ferro la quantità effettiva di ferro pesata era minore e conseguentemente il rapporto 1:1 per gli ioni metallici era sbilanciato verso il molibdeno.

| Campioni | Concentrazioni xps totali (%) | | | |
|--|--------------------------------------|-----|------|------|
| | C | Mo | Fe | O |
| IDRO-170^1 | 26,6 | 4,2 | 23,9 | 45,3 |
| IDRO-24h | 76,2 | 3,2 | 3,1 | 17,5 |
| IDRO-12h | 92,8 | 3,6 | 3,6 | / |
| Campione reflusso non ridotto | 89,1 | 0,1 | 0,8 | 10,0 |
| REF-1100 | 79,0 | 2,7 | 4,2 | 14,1 |
| IDRO-150^1 | 41,7 | 7,7 | 11,6 | 39,0 |

Tabella 4. Composizione analitica ricavata con analisi XPS

Se osserviamo le concentrazioni ottenuti con l'analisi XPS appaiono differenti rispetto a quanto visto con EDX, questo fatto trova ragione nel fatto che possiamo considerare la spettroscopia di fotoelettroni una tecnica di indagine superficie specifica, che permette di esplorare 5-20 nm del campione, mentre l'EDX possiamo considerarla una tecnica "di bulk", avendo una profondità di campionamento maggiore. È comprensibile che in superficie, a causa di, fenomeni di segregazione o accrescimento di fasi differenti, si possa trovare una differente composizione rispetto al "bulk".

Come è logico aspettarsi i campioni essendo mantenuti in aria presentano ossigeno superficiale, probabilmente sia come ossigeno adsorbito che legato come ossido ai metalli presenti, ragion per cui è necessario attivare il catalizzatore prima del suo uso.

| Campioni | Concentrazioni xps senza ossigeno (%) | | |
|--|--|-----------|-----------|
| | C | Mo | Fe |
| IDRO-170^1 | 48,6 | 7,6 | 43,8 |
| IDRO-24h | 92,2 | 3,9 | 3,7 |
| IDRO-12h | 92,8 | 3,6 | 3,6 |
| Campione reflusso non ridotto | 99,0 | 0,1 | 0,9 |
| REF-1100 | 92,0 | 3,1 | 4,9 |
| IDRO-150^1 | 68,4 | 12,6 | 19,0 |

Tabella 5. Composizione analitica ricavata con analisi XPS ricalcolata senza carbonio

Se osserviamo ad i dati normalizzati senza la presenza di ossigeno osserviamo immediatamente che nel campione prima del trattamento riducente non sono presenti in modo apprezzabile metalli sulla superficie, segno che il carbonio organico è preminente prima della riduzione, fatto confermato dall'ampia riduzione di massa dopo il trattamento termico. Si nota che nei campioni del batch in cui si è indagato l'effetto del tempo non ci sono sostanziali differenze nella concentrazione superficiale di metalli, differente rispetto a quanto si ritrova nel bulk dei medesimi, il campione sintetizzato a reflusso dopo il trattamento termico presenta prevalentemente carbonio in superficie. Una particolarità di questo e degli altri due campioni promettenti ottenuti è l'eccesso di ferro presente in superficie, rispetto al bulk: soprattutto il campione IDRO-170^1 ha una quantità di ferro molto maggiore al molibdeno, tendenza che si ritrova nell'altro campione idrotermale dove è presente la fase binaria. Nei campioni analizzati si è notato che nei casi in cui il carburo binario era presente c'era un eccesso di ferro superficiale, segno che il ferro tende a segregare in superficie. Questo fatto è interessante dal punto vista catalitico, dato che una delle preoccupazioni delle sintesi è che il ferro non fosse presente in struttura sufficientemente, fatto ancor più rassicurante e positivo trovarlo in superficie dato che è la regione interessata ai fenomeni catalitici. Altro fatto rassicurante è che nei campioni che hanno dato i risultati di sintesi sperati, sulla superficie ci sono più metalli rispetto al bulk, segno che la superficie essendo maggiormente interessata durante il trattamento riducente fa sì che i carburi e le fasi metalliche si formino e si stabilizzano in superficie, risultato che possiamo considerare positivo rispetto alle sintesi svoltesi.

| Campioni | Concentrazioni XPS solo metalli (%) | |
|--|--|------|
| | Mo | Fe |
| IDRO-170^1 | 14,8 | 85,2 |
| IDRO-24h | 51,2 | 48,8 |
| IDRO-12h | 49,9 | 50,1 |
| Campione reflusso non ridotto | 9,8 | 90,2 |
| REF-1100 | 38,7 | 61,3 |
| IDRO-150^1 | 39,8 | 60,2 |

Tabella 6. Composizione analitica ricavata con analisi XPS ricalcolata solo per metalli

Considerando le varie sintesi svolte, solo in 5 di esse si è formato il carburo bimetallico, considerando anche che nel campione REF-1100 il carburo binario è presente in tracce.

Di fatto osserviamo che il trattamento idrotermale è fondamentale per formare questa fase, inoltre possiamo fare alcune considerazioni: in tutte le sintesi dove il trattamento idrotermale è stato svolto a 170 gradi la fase è risultata ampiamente presente mentre in quelle dove la temperatura era 150 gradi solo in una si è formato il carburo voluto, mentre in una seconda solo in seguito ad una successiva riduzione, altro aspetto fondamentale dato che i carburi si formano in seguito alla riduzione, si può quindi ipotizzare che gli ioni metallici vengano inclusi nella struttura andando a legarsi e diffondendo nel carbonio residuo. Il meccanismo, avvenendo in fase solida, si svolge nelle interfacce tra i bordi di grano delle differenti fasi.

4.4 CONFRONTO RIFLESSI XRD

Dato che l'obiettivo delle sintesi è l'ottenimento di $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$, andremo a confrontare ed analizzare i diffrattogrammi delle sintesi che hanno avuto successo nell'ottenimento della fase voluta, al fine di valutare se le differenti condizioni hanno portato a modifiche nelle fasi cristalline, rispetto ai riferimenti bibliografici [8].

I campioni considerati per questo confronto sono riportati nella seguente tabella 7

| Campioni→ | IDRO-170^1 | | IDRO-150^1 | | REF-1100 | | IDRO-RID2 | | IDRO-170^2 | |
|-------------|------------|----------|------------|----------|-----------|----------|-----------|----------|------------|----------|
| | ΔRif (2θ) | Int norm | ΔRif (2θ) | Int norm | ΔRif (2θ) | Int norm | ΔRif (2θ) | Int norm | ΔRif (2θ) | Int norm |
| 22,6 | 0,04 | 0,096 | -0,02 | 0,0619 | / | / | 0,64 | 0,642 | 0,25 | 0,175 |
| 32,1 | 0,13 | 0,126 | 0,29 | 0,110 | / | / | 0,53 | 0,528 | / | / |
| 35,1 | 0,1 | 0,215 | 0,28 | 0,201 | / | / | 0,64 | 0,990 | 0,23 | 0,350 |
| 39,6 | 0,12 | 0,469 | 0,29 | 0,600 | / | / | / | / | / | / |
| 42,1 | 0,14 | 1 | 0,31 | 1 | / | 0,08 | 0,15 | 1 | 0,30 | 1 |
| 46,0 | 0,17 | 0,364 | 0,30 | 0,341 | / | 0,16 | 0,19 | 0,333 | 0,37 | 0,391 |
| 49,0 | 0,16 | 0,065 | 0,36 | 0,067 | / | / | 0,18 | 0,077 | 0,32 | 0,097 |
| 54,6 | 0,16 | 0,040 | 0,33 | 0,040 | / | / | 0,17 | 0,053 | 0,36 | 0,056 |
| 59,1 | 0,25 | 0,120 | 0,48 | 0,067 | / | / | 0,31 | 0,078 | 0,37 | 0,086 |
| 64,2 | 0,15 | 0,064 | 0,39 | 0,061 | / | / | 0,29 | 0,054 | 0,36 | 0,090 |
| 68,9 | 0,28 | 0,081 | 0,39 | 0,080 | / | / | 0,35 | 0,080 | / | / |
| 71,8 | 0,29 | 0,246 | 0,43 | 0,270 | / | / | 0,27 | 0,230 | 0,41 | 0,320 |

Tabella 7. Confronto spostamento riflessi dei campioni rispetto ai riferimenti

Le maggiori differenze che si notato sono quelle del campione REF-1100: in quel caso sono presenti solo i riflessi a 42,1 e 46,0 2θ, che, essendo i riflessi più intensi per $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$, risultano gli unici visibili, gli altri non hanno un'intensità tale da essere rivelati rispetto al rumore. Il piano associato a quei riflessi può essere il più stabile e facilmente ottenibile, ma non abbiamo sufficienti elementi per ipotizzare una crescita preferenziale

di quei piani. Considerata l'irrisoria quantità formata del carburo binario, gli altri piani potrebbero essere presenti ma non rivelabili.

In questo campione osserviamo una bassa differenza nella posizione dei riflessi rispetto al riferimento.

Possiamo giustificare questo fatto dato che questa fase si deve essere formata nelle interfasi, il carburo binario è probabilmente costituito da cristalli molto piccoli e diffusi: una stima della loro dimensione media si osserva nella Tabella 2. Questi cristalli essendosi formati in seguito potrebbero non aver inclusioni che provocano *strain* e conseguente distorsione del reticolo.

Il riflesso principale della fase in tutti i campioni è quello a $41,1\ 2\theta$, associabile al piano (511), in due dei 5 campioni, nello specifico IDRO-170¹ e IDRO-150¹, il secondo riflesso principale è quello a $39,6\ 2\theta$, che può essere assegnato al carburo binario dato che è presente in quantità relative maggiori rispetto al carburo di molibdeno, che ha anch'esso un riflesso in prossimità, ($39,4\ 2\theta$ nello specifico); l'attribuzione di questo riflesso potrebbe essere ambigua per la vicinanza dei riflessi e lo shift dei riflessi.

Per questi campioni possiamo associare quel riflesso al carburo bimetallico guardando il *patten* delle fasi e considerando lo spostamento medio dei riflessi; ulteriori conferme ci vengono osservando quel riflesso del campione IDRO-150¹, dove c'è una sovrapposizione, assente invece in IDRO-170¹, caratterizzato da minore presenza di Mo₂C

Negli altri 3 campioni, invece, dato che il carburo di molibdeno è la fase principale, quel riflesso non è stato assegnato al carburo binario, dato che per una sua risoluzione sarebbe stato necessario estrapolare il contributo dei due segnali. Analizzando, però il *patten* delle due fasi e facendo un'analisi basata sullo shift, si nota di come quei riflessi siano centrati ad angoli più prossimi al carburo singolo e si può dedurre che non appare comunque preponderante il contributo della fase binaria.

Nei campioni IDRO-150¹, REF-1100 e IDRO-RID2 il secondo riflesso più intenso è quello a $46,0\ 2\theta$, conseguentemente il terzo per intensità nei primi due campioni.

I campioni IDRO-170¹ e IDRO-150¹ hanno tutti i riflessi della fase rilevabili, segno che la sintesi è avvenuta come previsto, seppur il primo campione sia ricco di fasi metalliche, quasi assenti nel secondo che è ha come contaminante il carburo di molibdeno. Se consideriamo che la superficie esterna durante il trattamento riducente è la parte più esposta, ci aspetteremmo una maggiore presenza di metalli nella regione superficiale. Possiamo ipotizzare che per queste ragioni questo campione sia caratterizzato da riflessi con mediamente meno shift rispetto agli altri, dato che esso è correlato alla distorsione del reticolo delle fasi espresse dai vari riflessi: se il metallo ridotto fosse esterno alle fasi di carburo non dovrebbe apportare uno *strain* significativo.

Nei campioni come IDRO-150¹ e IDRO-170² vediamo shift maggiori conseguentemente alla presenza di Mo₂C, possibile responsabile dello *strain*.

Una prova complementare alla precedente affermazione la troviamo in IDRO-RID2, dove i metalli sono la fase principale, lo shift dei riflessi è minore, il che è ragionevole dato che le fasi carburo si formano con l'inclusione degli elementi costituenti, e possono potenzialmente subire successive trasformazioni e migrazioni, portando alla fase binaria. I metalli ridotti invece non sono ancora stati inclusi in altre fasi o sono il risultato di una completa riduzione, la loro presenza, che immaginiamo preferenziale nelle regioni superficiali dei campioni, non alterano sensibilmente la posizione dei riflessi.

Se guardiamo al patten dei riflessi dei cinque campioni, considerando che ogni riflesso è associato ad un differente piano cristallino, le differenti fasi possono avere una crescita preferenziale in funzione delle condizioni di sintesi.

Confronteremo il rapporto dei riflessi associati a Mo₃Fe₃C per valutare eventuali crescite preferenziali, dato che tra i diversi piani cambia l'energia potenziale associata ad essi, ricordiamo che ogni sistema tende alla minima energia se è nelle condizioni opportune, in alternativa piani ad energia più alta possono essere prodotti in condizioni dove il processo è controllato dalla cinetica non avvenendo in regime di controllo termodinamico. Se osserviamo i primi due campioni notiamo di come i rapporti tra i riflessi sono simili, unica eccezione il riflesso a 39,7 gradi, dove nel campione IDRO-150¹ la presenza di Mo₂C probabilmente porta ad una sovrastima dell'intensità, per la probabile sovrapposizione dei riflessi, i due campioni risultano confrontabili e simili analizzando l'insieme del patten.

| Campioni→ | IDRO-170^1 | IDRO-150^1 | REF-1100 | IDRO-RID2 | IDRO-170^2 |
|------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|------------------|-------------------|
| Rapporto riflessi 42/46 | 2,75 | 2,93 | 3,01 | 2,35 | 2,56 |
| Rapporto riflessi 46/35 | 1,69 | 1,70 | / | 1,24 | 1,12 |
| Rapporto riflessi 35/72 | 0,87 | 0,74 | / | 1,17 | 1,10 |

Tabella 8. Confronto rapporti di intensità riflessi principali nei campioni con $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$

Tra i primi due campioni non risultano differenze significative, riportiamo come indicato nel capitolo precedente che son gli unici campioni con un apprezzabile riflesso a $39\ 2\theta$, la sua inclusione nell'analisi non porta a differenze significative.

Notiamo però nei che campioni IDRO-RID2 e IDRO-170^2 c'è una diminuzione del primo rapporto, portando ad avere il piano (440), associato al riflesso a $35\ 2\theta$, più espresso rispetto ai primi due campioni: questo si ripercuote nei rapporti successivi, i primi due campioni hanno inoltre il riflesso a 72 gradi, associato al piano (660) più intenso, con conseguentemente maggiore presenza di quel piano nel materiale.

Si nota una certa somiglianza tra l'andamento dei picchi nei campioni IDRO-170^1 e IDRO-150^1, e nei campioni IDRO-RID2 e IDRO-170^2, da questi dati non apprezziamo effetti derivanti dalla differente temperatura nel trattamento idrotermale nei campioni rispetto alla ripartizione preferenziale delle fasi. La quantità di Mo_2C invece, modifica la struttura interna dei campioni, rendendo sia più difficile vedere alcuni riflessi oltre allo *strain* generato, come riportato nel capitolo precedente.

Dai dati riportati in tabella 8 rispetto alle differenti condizioni di reazione non si riescono a identificare chiaramente relazioni che portano ad una crescita preferenziale di fasi; tuttavia, non possiamo escludere che con studi più approfonditi si riesca a prevedere l'effetto dei parametri di sintesi sulla crescita dei piani.

5. PROVE CATALITICHE

Per testare l'efficacia dei campioni prodotti come catalizzatori per la reazione di sintesi dell'ammoniaca si è proceduto a delle prove di catalisi.

Il set-up è costituito da un tubo di quarzo di diametro interno 0,5 cm, dove il campione in polvere viene posto tra due strati di lana di quarzo, 0,05 grammi di campione per circa 1-1,5 cm di letto, il tubo viene chiuso con un sistema di connettori munito di guarnizioni, posto poi in un forno tubolare e collegato ai flussimetri che gestiscono il flusso dei gas reagenti. La temperatura è misurata mediante una termocoppia sistemata nelle immediate vicinanze del letto catalitico (Fig. 56).

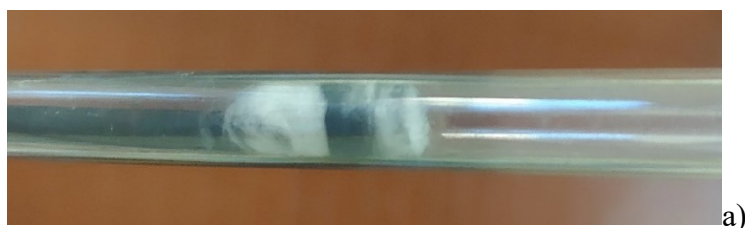


Fig. 56: immagine del dettaglio del reattore in quarzo contenente il catalizzatore (a) e pronto per essere posto nel riscaldatore (b); in basso (c) è rappresentato l'intero set-up sperimentale costituito dal reattore la cui uscita è connessa con il gas-cromatografo, il quadrupolo, e, fuori immagine, la cella per gas/FTIR.

Il controllo della temperatura avviene via software mentre il sistema di analisi dei prodotti è composto da un gas cromatografo con rivelatore conduttimetrico ed uno spettrometro di massa con rivelatore quadrupolare, questi due sistemi permettono identificazione e la misurazione dei gas impiegati e prodotti. Lo spettrometro svolgeva l'analisi in continuo, mentre il cromatografo ogni 12 minuti analizzava la miscela di gas prodotti dal sistema.

Per ogni prova catalitica sono stati usati circa 0,05 grammi di campione, posti tra due batuffoli di lana di quarzo per un totale circa di 2 cm di spessore complessivo; la miscela dei gas reagenti è sempre stata fatta impiegando un rapporto N₂/H₂ 1:3; sono state svolte due prove catalitiche.

5.1 PRIMA PROVA CATALITICA

La prima prova catalitica è stata condotta impiegando le seguenti condizioni sperimentali

- campione IDRO-170²
- 1 sccm N₂
- 3 sccm H₂
- 94 sccm Ar

Il programma termico è stato il seguente: pretrattamento in idrogeno a 200 gradi per 15 minuti e successivamente rampa di temperatura di 2 gradi al minuto fino a 600 gradi.

L'intervallo di tempo per la separazione nel gascromatografo è di 12 minuti a 60 gradi.

Poiché dai cromatogrammi non è stata rilevata ammoniaca, si è deciso di svolgere alcune modifiche considerando l'articolo ^[14], dove si rilevava che solo dopo 4 ore in atmosfera di reazione si osservava attività catalitica. Inoltre, si è provveduto ad aumentare la concentrazione dei gas reagenti, dato nel timore che, la bassa conversione potesse essere la causa della mancata rivelazione dell'ammoniaca.

5.2 SECONDA PROVA CATALITICA

La seconda prova catalitica è stata condotta impiegando le seguenti condizioni sperimentali

campione IDRO-170²

- 2 sccm N₂
- 6 sccm H₂
- 92 sccm Ar

Per quanto riguarda le modifiche al programma di temperatura: il campione è stato per tutta la prova mantenuto in atmosfera di reazione, il tubo di reazione è stato riscaldato fino a 400°C, con una rampa di temperatura pari a 5°C al minuto, successivamente è rimasto stazionario per 4 ore, e, infine, è stato portato a 600°C con rampa di 1°C al minuto.

La prima prova, infatti, aveva lasciato il sospetto che la superficie del catalizzatore potesse non essere stata ridotta e resa attiva per le condizioni di reazione, e che potessero essere presenti strati passivanti. Anche la condizione dei siti attivi è di particolare rilievo. I siti attivi, infatti, potrebbero essere completamente ricoperti da idrogeno, rendendo così statisticamente difficile la reazione. A tal scopo va ricordato che i meccanismi che intercorrono per l'attivazione dell'azoto possono essere diversi, ma il primo stadio è sempre l'adsorbimento dell'azoto sulla superficie. Questo adsorbimento non può avvenire se essa è totalmente coperta da idrogeno. Se, come riportato nell'articolo ^[23] si ipotizza un meccanismo tipo Langmuir – Hinshelwood, che richiede entrambe le specie chimiche adsorbite sul catalizzatore, si ha, conseguentemente, un adsorbimento competitivo dei reagenti ed il rateo ottimale si raggiunge quando si riesce a creare uno stato stazionario caratterizzato da una copertura efficace di entrambi i reagenti, se uno prevalesse si inibirebbe la velocità di reazione.

Pertanto, è stato modificato il trattamento aumentando il tempo di permanenza a 400°C e trattando poi a 600°C, per avere una maggiore efficacia nell'attivazione della superficie e nella rimozione di eventuali strati passivanti

Nemmeno in questa prova catalitica non è stato possibile rilevare la formazione di ammoniaca: evidentemente la conversione ottenuta è minore di quella che ci si aspettava.

Si è dunque optato per modificare il sistema di rivelazione, impiegando uno spettroscopio IR con camera per analisi di gas, che permette la rilevazione di concentrazioni molto basse, nell'ordine dei ppm.

5.3 MODIFICHE SET-UP PROVE CATALITICHE

In questa terza tipologia di prove catalitiche sono state modificate le condizioni di pretrattamento e si è sostituito al rivelatore TCD una rivelazione via FTIR.

Al fine di essere sicuri di aver attivato il catalizzatore, anche a fronte di quanto rilevato dalle analisi XPS, si è deciso di svolgere un pretrattamento più aggressivo sul catalizzatore all'interno del set-up di reazione: il campione posto all'interno del tubo di quarzo è stato riscaldato a 5 °C al minuto fino a 800 °C, temperatura a cui il campione è stato mantenuto per circa 90 minuti; questo trattamento si è svolto con un'atmosfera del 5% di idrogeno (5 sccm H₂, 95 sccm Ar). In seguito, il campione è stato raffreddato a 5 °C al minuto fino alla temperatura di inizio delle varie prove catalitiche; nelle prove svolte la temperatura di partenza è stata tipicamente 350 gradi.

Il sistema di rivelazione impiegato è uno spettroscopio IR Bruker tensor 27 con camera a flusso di gas RED shift, accoppiato ad una pompa di campionamento.

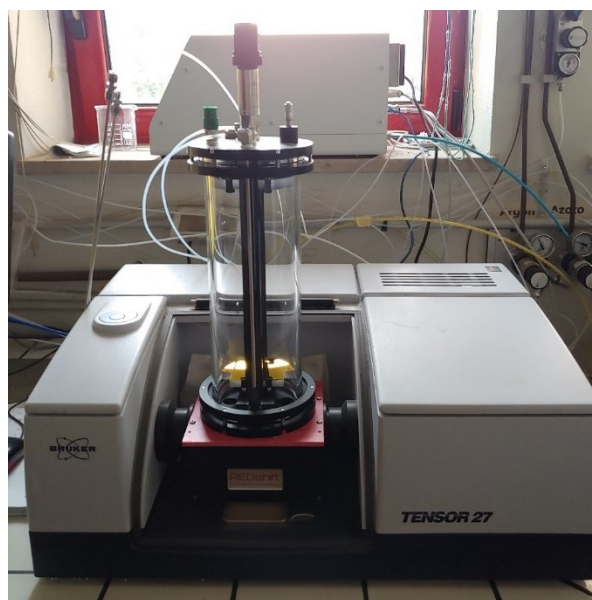


Figura 57. IR usato come sistema di rivelazione

Questo set-up sperimentale si è rivelato adeguato ed ha permesso di svolgere prove catalitiche.

Anche per questo set up catalitico il forno ed il controllore di temperatura sono i medesimi, la maggiore differenza sta nell'uso del FT-IR come sistema di rivelazione. Data la natura del set-up sperimentale e per le portate di gas impiegate le analisi non hanno potuto essere svolte in continuo, ma a determinate temperature e dopo un opportuno tempo, necessario sia per raggiungere condizioni stabili sia per raccogliere una quantità sufficiente di gas. Sfruttando la pompa di campionamento la camera è stata flussata e si è provveduto a registrare lo spettro IR; dopo ogni analisi la camera è stata sottoposta ad un programma di lavaggio che constava di tre cicli di depressurizzazione e riempimento con azoto.

5.4. PRIMA PROVA CATALITICA CON RIVELATORE IR

Nella prima prova catalitica è stato impiegato il campione IDRO-170². 0,05 grammi di campione (contaminato da lana di quarzo dal trattamento riducente) sono stati posti nel tubo tra due stradi di lana di quarzo per permettere la corretta diffusione dei gas reagenti in tutto il volume utile del letto e per riscaldare il gas. La termocoppia posta in uscita dal letto catalitico misura la temperatura, quindi eventuali effetti di raffreddamento della stessa ad opera dal gas presente in linea, (che non viene preriscaldato se non all'ingresso del tubo), possono essere ragionevolmente esclusi. Pur avendo posto attenzione a diversi aspetti del set-up sperimentale un affinamento del set up di catalisi può essere comunque considerato.

Dopo il trattamento di attivazione del catalizzatore (a 800 gradi in 5% H₂) il campione è stato portato a 350 °C con rampa di 5 °C al minuto, rampa di riscaldamento mantenuta per tutto il resto della prova. La miscela di alimentazione del sistema è stata la medesima dell'ultima prova catalitica (H₂:N₂ 3:1, N₂ 2 sccm, H₂ 6 sccm, Ar 92 sccm). Prima di ogni misura la camera del IR è stata sottoposta al programma di pulizia e successivamente al campionamento; le temperature a cui sono state svolte le analisi sono le seguenti: 350, 380, 410, 440, 470, 500, 530 e 360 °C.

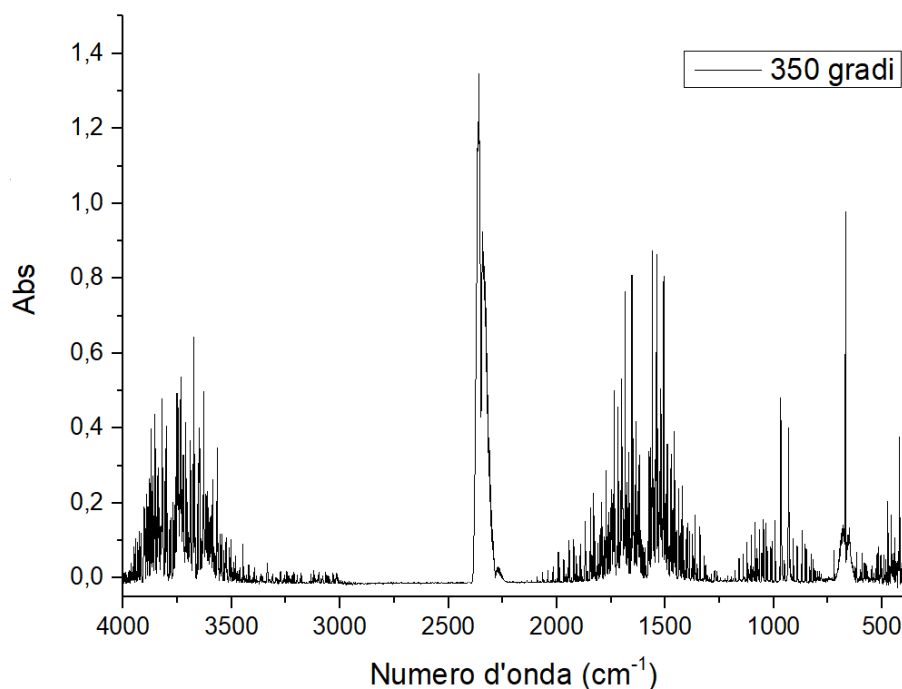


Figura 58. spettro IR prima prova catalitica a 350°C

Se guardiamo il seguente spettro infrarosso registrato in assorbanza si nota immediatamente che il set up di catalisi non è scevro da infiltrazioni. La reazione tra azoto ed idrogeno dovrebbe portare solo alla formazione di ammoniaca e poiché i reagenti, oltre che l'argon, non sono molecole con moti IR attivi, ci si aspetterebbe di osservare solo la presenza del prodotto.

Nello spettro si vedono, tuttavia, i picchi associati alla CO₂ centrati a circa 3750, 2350 e 670 Cm⁻¹ e di H₂O con picchi centrati a 3750, 1750 e 500 cm⁻¹.^[24]

La presenza di acqua rende probabile la contaminazione di ossigeno, elemento che inevitabilmente riduce l'attività del sistema catalitico, dato che l'acqua può essersi formata con la reazione dell'ossigeno con l'idrogeno adsorbito nel sistema catalitico, oltre che quelle inevitabilmente presente come umidità se consideriamo infiltrazioni di aria.

Considerazioni sull'attività assoluta del sistema sono rese ardue dal fatto che, seppur queste infiltrazioni siano, probabilmente, di ordine molto piccolo potrebbero tuttavia essere sufficienti ad alterare il sistema, dato che l'ossigeno riduce l'attività del sistema

potendo reagire con idrogeno o ossidando la superficie. Inoltre, dato che l'aria è formata per il 78% di azoto, si può ipotizzare che la miscela di alimentazione sia leggermente più ricca di azoto rispetto alla concentrazione erogata dai flussimetri. Infine, l'idrogeno potrebbe essere coinvolto nella reazione parassita di formazione di acqua. S'è deciso, dunque, di assumere che questi contaminanti siano costanti durante tutte le prove svolte, così che seppur non sia stimabile con accuratezza l'attività del sistema (che ci si aspetta maggiore di quanto rilevato), la sistematicità dell'errore permetta comunque di fare considerazioni su quali materiali e temperature, portino a migliori conversioni seppur relativamente al nostro sistema sperimentale.

L'ammoniaca è una molecola con un forte assorbimento nell'infrarosso, nello specifico ha picchi centrati circa a 1000, 1500 e 3200 cm^{-1} . Nello spettro in figura 58 si vede chiaramente la presenza di ammoniaca, seppur alcune regioni spettrali siano parzialmente sovrapposte a quelle dell'acqua. Per stimare la quantità di ammoniaca prodotta si è preso come riferimento il picco a 967 cm^{-1} , che, oltre ad essere il più intenso dell'ammoniaca si trova in una regione dello spettro senza interferenze.

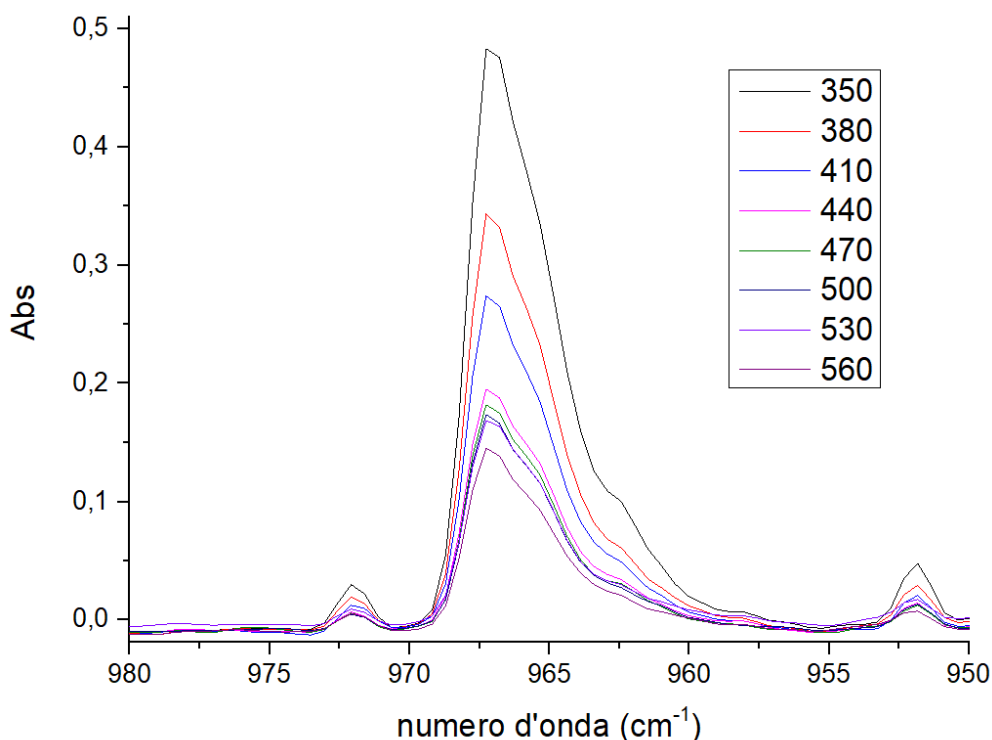


Figura 59. Spettri IR di assorbimento acquisiti all'uscita del reattore catalitico, in funzione della temperatura di reazione. Campione IDRO-170²

| Temperatura (°C) | Assorbanza |
|-------------------------|-------------------|
| 350 | 0,48287 |
| 380 | 0,34332 |
| 410 | 0,27389 |
| 441 | 0,19507 |
| 470 | 0,18211 |
| 500 | 0,17378 |
| 530 | 0,16864 |
| 560 | 0,14536 |

Tabella 9. Valori di assorbanza acquisiti all'uscita del reattore catalitico, in funzione della temperatura di reazione.

Da questi dati si nota che la concentrazione di ammoniaca presente nel sistema diminuisce all'aumentare della temperatura (Tabella 9). Val la pena ricordare che questo campione era uno di quelli in cui la sintesi aveva avuto un esito soddisfacente rispetto alla composizione, essendo stata evidenziata una sostanziale presenza della fase di carburo bimetallico (oltre che di altri contaminanti). Considerazioni su questi risultati verranno affrontate alla luce dei risultati ottenuti con le successive prove catalitiche.

5.5. SECONDA PROVA CATALITICA CON RIVELATORE IR

Per la seconda prova catalitica il campione è stato preparato nel medesimo modo, il materiale selezionato per questa prova è quello ottenuto da sintesi a refluxo con conseguente trattamento termico (campione REF-1100), così da poter avere un confronto con un campione molto diverso da quello precedente. Questo campione, infatti, presenta forti differenze dal punto di vista della composizione e della morfologia.

Anche in questo campione il pretrattamento di attivazione è stato lo stesso del campione precedente, come sono state mantenute le stesse temperature per le prove catalitiche e la medesima miscela di gas reagenti.

| Temperatura (°C) | Assorbanza |
|------------------|------------|
| 300 | 0,013345 |
| 350 | 0,14234 |
| 380 | 0,25525 |
| 410 | 0,15078 |
| 440 | 0,30852 |
| 470 | 0,31708 |
| 500 | 0,360467 |

Tabella 10. Valori di assorbanza acquisiti all'uscita del reattore catalitico, in funzione della temperatura di reazione.

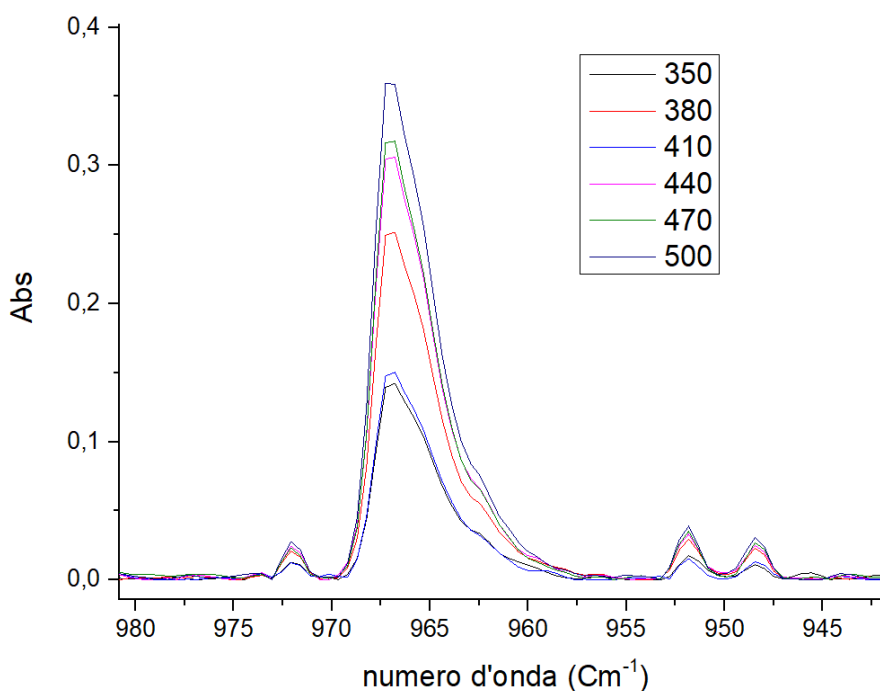


Figura 60. Spettri IR di assorbimento acquisiti all'uscita del reattore catalitico, in funzione della temperatura di reazione.

Anche per questo campione la prova catalitica ha dato esito positivo ed è stata osservata la formazione di ammoniaca (Figura 60); notiamo però che il comportamento del sistema è opposto a quello del campione testato in precedenza, in questo la conversione aumenta assieme alla temperatura (Tabella 10).^[23]

5.6. TERZA PROVA CATALITICA CON RIVELATORE IR

È stata svolta una terza prova catalitica con uno dei primi campioni sintetizzati in cui era stata osservata una presenza considerevole di $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$, il campione ottenuto da sintesi idrotermale svoltasi a 150 gradi, (campione IDRO-150¹), il campione ha subito il medesimo trattamento di attivazione dei precedenti ma, in questo caso, si è preferito indagare anche il comportamento del catalizzatore a temperature minori di 350°C. Avendo osservato la possibilità di aumento dell'attività catalitica con il diminuire della temperatura, si è iniziato ad indagare il campione a 300 gradi, per poi proseguire con 330, 360, 390, 420, 450, 480 e 510 °C.

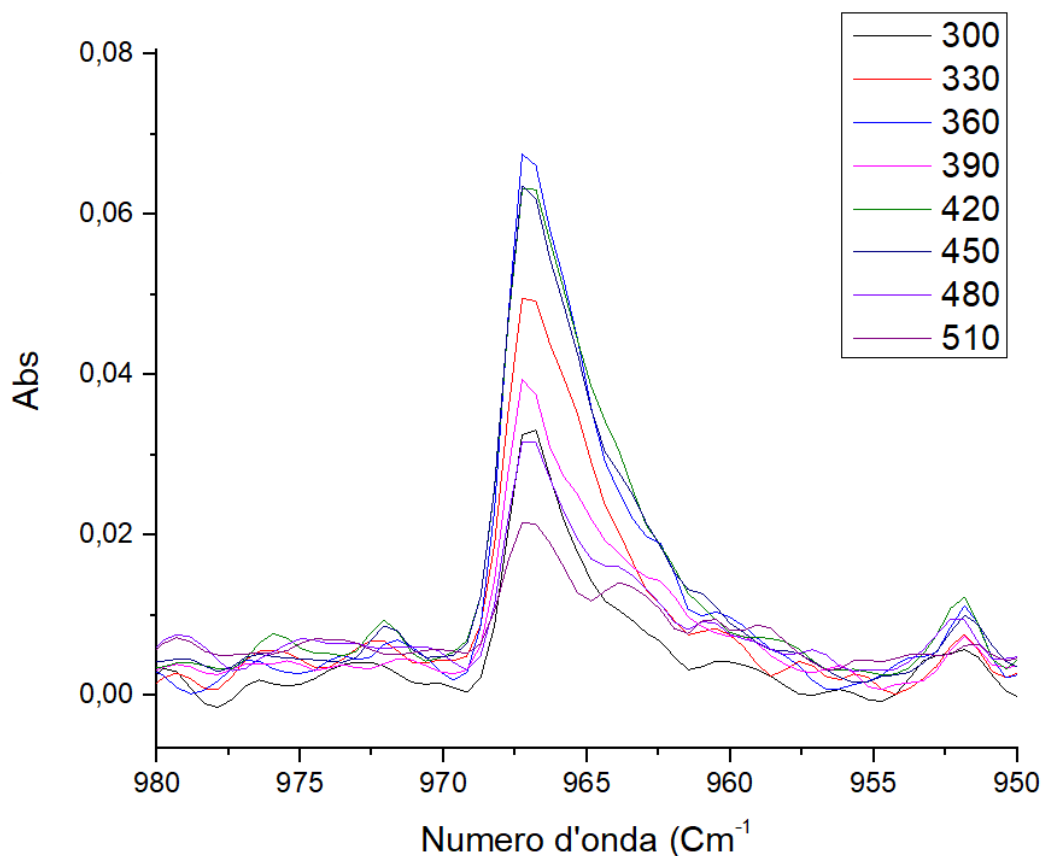


Figura 61. Spettri IR di assorbanza acquisiti all'uscita del reattore catalitico, in funzione della temperatura di reazione.

| Temperatura (°C) | Assorbanza |
|------------------|------------|
| 300 | 0,032968 |
| 330 | 0,049532 |
| 360 | 0,067569 |
| 390 | 0,039381 |
| 420 | 0,063303 |
| 450 | 0,063537 |
| 480 | 0,03163 |
| 510 | 0,02154 |

Tabella 11. Valori di assorbanza ottenuti per il campione IDRO-150¹ in funzione della temperatura di reazione.

Come si vede questo campione ha avuto un comportamento intermedio, meglio rappresentato nel seguente grafico

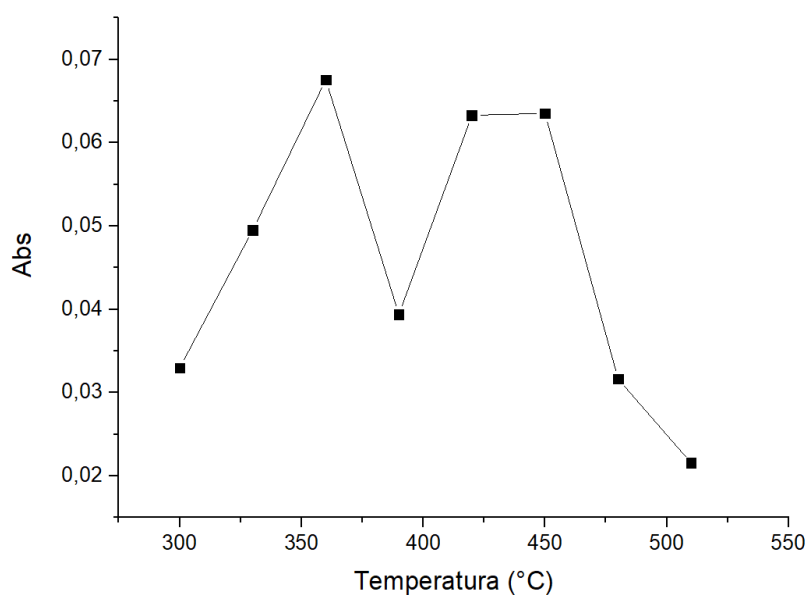


Figura 61. Confronto valori assorbanza campione IDRO-150¹ all'uscita del reattore catalitico, in funzione della temperatura di reazione

L'andamento del materiale è particolare, la quantità di ammoniaca rilevata cresce da 300 gradi fino a 360 gradi che è il suo massimo, il punto successivo a 390°C presenta un andamento particolare rispetto al precedente e successivi, difficile stimare se è l'effettivo comportamento del materiale o un refuso strumentale, successivamente c'è un comportamento stazionario e successivamente la conversione cala dai 450 °C.

5.7. PROVA DI CALIBRAZIONE

La quantificazione della resa di reazione richiederebbe un'adeguata calibrazione. Tuttavia, i flussimetri a disposizione permettevano di erogare una quantità minima di ammoniaca di 1 sccm. La concentrazione di 1 sccm corrisponderebbe, nelle condizioni di reazione impiegate, ad avere una conversione almeno del 25%, una quantità molto maggiore di quella che ci si può aspettare se si considerano le rese di reazione che caratterizzano processi ben più consolidati. Dato che l'unica calibrazione possibile sarebbe un'interpolazione per lo 0, che inevitabilmente porta con sé un consistente errore e data l'impossibilità sperimentale di conoscere il comportamento del sistema di misura a regimi minori non si è ritenuto opportuno dare per scontato, a priori, un comportamento lineare e si è preferito, dunque, limitare la valutazione dei dati ottenuti ad un confronto tra i diversi materiali considerando che ad assorbanza maggiore si associ una maggiore concentrazione di ammoniaca. Senza conoscere, di fatto, la concentrazione effettiva, è difficile stimare la qualità intrinseca del catalizzatore ma è possibile determinare quale catalizzatore funzioni meglio ed in che condizioni. Questo è, infatti, anche il senso del lavoro di tesi che era volto ad esplorare la possibilità impiegare carburi nell'attivazione dell'azoto.

5.8. CONFRONTO PROVE CATALITICHE

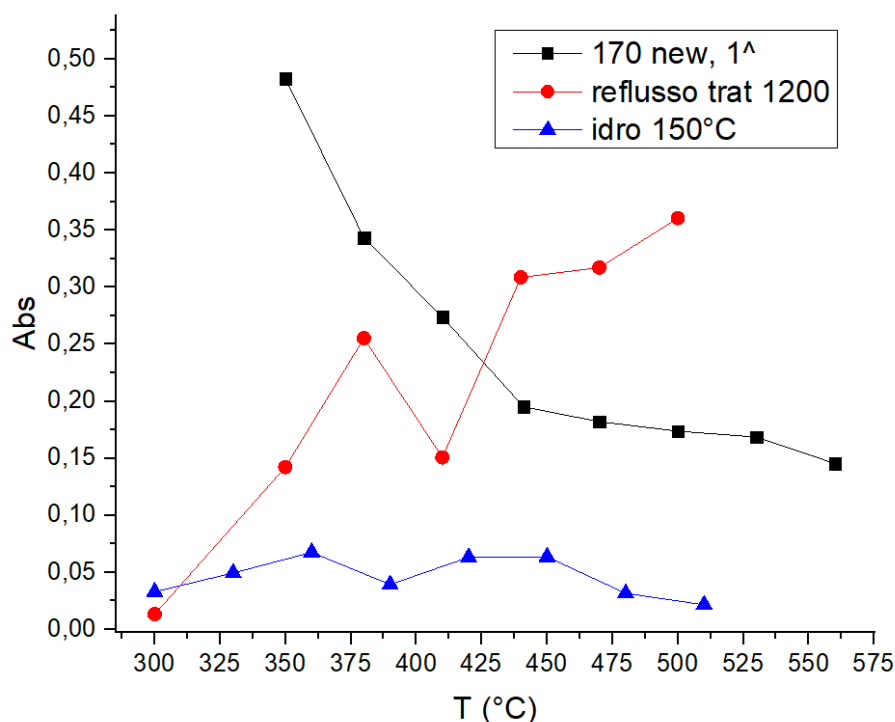


Fig. 62 Confronto tra i valori di assorbanza determinati all'uscita del reattore per i diversi catalizzatori in funzione della temperatura di reazione.

I materiali testati han avuto delle prestazioni catalitiche molto differenti tra di loro; l'ultimo campione sintetizzato, ed il primo ad essere indagato come catalizzatore ha mostrato un andamento decrescente della conversione all'aumentare della temperatura. Questo comportamento, che necessariamente porta ad un massimo di attività catalitica a 350 °C, fa sperare che l'interazione tra la molecola di azoto, ed il sistema catalitico siano buone; sulla base delle ipotesi menzionate sopra, questa interazione va positivamente ad attivare la molecola e conseguentemente catalizza la produzione di ammoniaca.

Come già accennato nella prima parte del lavoro, vari studi ^{[25][7]} presenti in letteratura, suggeriscono che materiali che sfruttano elementi come ferro e molibdeno possano favorire attività e selettività nella sintesi dell'ammoniaca, grazie alla formazione di dimeri di questi due metalli che, con i loro centri attivi, possono generare coppie simultaneamente donatori ed accettori.

Sebbene questi studi siano orientati all'uso elettro catalitico di questi materiali ^{[7][8]} i calcoli DFT a cui fanno riferimento mostrano comunque le interazioni favorevoli tra gli

orbitali d di ferro e molibdeno che vanno ad attivare la molecola di azoto. Ragionevolmente un'interazione favorevole da parte del materiale rispetto ai reagenti non può che migliorare la conversione anche nel loro impiego nella catalisi termica.

Il comportamento del primo campione indagato sembra assicurare circa la bontà di queste assunzioni, dato che la conversione decresce con la temperatura, e allo stesso tempo si osserva il massimo della conversione se vengono posti a confronto tutti i campioni indagati. Il campione è costituito principalmente da queste tre fasi: $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$, Mo_2C e Mo metallico; inoltre, osservando le immagini al microscopio elettronico, si può osservare che le dimensioni delle particelle sono ben minori di 200 nanometri, morfologia non ritrovabile negli altri. Questa morfologia suggerirebbe una maggiore area superficiale specifica (anche se questa misura non è stata possibile richiedendo quantità di campione significativamente maggiori di quelle ottenute), segno che la sintesi svoltasi a 170 gradi permette di avere un materiale con dimensioni più fini. Andrebbe anche considerato che, nei confronti con gli altri campioni, questo era in parte contaminato da lana di quarzo; quindi, la massa di campione effettiva è probabilmente leggermente minore che negli altri casi. Altra osservazione riguarda lo spessore del letto catalitico che era molto modesto rispetto agli altri casi, ad indicare che il materiale ha una densità più consistente. Per una migliore prestazione sarebbe opportuno valutare modifiche nel riempimento del set-up catalitico, come alternare il materiale con inerte, miscelarlo con esso, o impiegare quantità superiori per avere uno spessore più elevato.

Il secondo campione studiato mostra un andamento opposto al primo: la conversione aumenta con la temperatura, mostrando conversioni minime a 300 gradi; già a 350 gradi la conversione è apprezzabilmente maggiore (di un ordine di grandezza) per poi aumentare progressivamente con la temperatura. In questo materiale, a differenza del primo, ci si aspettava questo andamento: non essendo presenti in quantità apprezzabili centri bimetallici le interazioni con l'azoto sono *on-top* di un atomo metallico. Nello specifico il campione è costituito prevalentemente da Mo_2C con piccole tracce del carburo binario, del carburo di ferro; sono inoltre presenti i metalli: ferro e molibdeno.

Il carburo di molibdeno, presente in tutti i campioni pur se in diversa quantità, è riconducibile alla fase $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ come si deduce dall'analisi del pattern XRD (e come confermato dalle analisi XPS). Si tratta di un materiale con struttura ad impacchettamento

esagonale compatto (hcp).^[23] Questo carburo ha un comportamento catalitico migliore del α -MoC, altro possibile carburo di molibdeno che non risulta essere presente in forma apprezzabile nei campioni ottenuti. La presenza di questa fase sarebbe deprecabile portando ad avvelenamento (reversibile) della superficie con idrogeno, diminuendo i siti di assorbimento disponibili per l'azoto e, conseguentemente, porterebbe ad un'attività catalitica minore.^[23]

La crescita di produzione di ammoniaca conseguente all'aumento della temperatura è imputabile anche alla derivante maggiore mobilità delle molecole adsorbite sulla superficie oltre che all'indebolimento del triplo legame dell'azoto per effetto dell'agitazione termica.^[26]

Il terzo campione testato (IDRO-150¹) ha mostrato prestazioni catalitiche non ottimali, se confrontato agli altri due: sebbene sia costituito principalmente dalla fase desiderata, Mo₃Fe₃C e da Mo₂C, non ha mostrato i livelli di conversione e l'andamento ottimale visto con il primo campione. Si osserva solo una conversione maggiore rispetto al campione REF-1100 a 300 gradi. Osservando l'andamento dell'attività catalitica rispetto alla temperatura, si nota una fase di crescita, un intervallo di temperatura in cui l'attività catalitica rimane stazionaria per poi discendere. Questo andamento potrebbe essere promettente, seppur la quantità di ammoniaca prodotta sia molto bassa. Andrà, tuttavia, riconsiderato per verificare se non ci siano errori nella prova catalitica. Ci si attendeva, infatti, che le prestazioni di questo catalizzatore, più rispondente alle previsioni modellistiche, fossero migliori. Varrà dunque la pena indagare più a lungo, anche in considerazione del fatto che questo catalizzatore è l'unico, tra quelli testati, in cui non è stata rivelata la presenza di molibdeno o ferro in fase metallica. Si può anche ipotizzare che il materiale possa essere più sensibile all'avvelenamento di ossigeno, che, ricordiamo, potrebbe essere presente nell'ambiente di reazione a causa di condizioni non ottimali del set-up sperimentale.

6. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Durante lo svolgimento di questa ricerca si sono indagati numerosi aspetti legati alla sintesi e alla composizione dei materiali ottenuti fino al loro test catalitico.

L'idea di base della tesi era lo studio e l'impiego di catalizzatori formati dal carburo binario $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$, materiale dalle interessanti proprietà che lo rendono un promettente componente di catalizzatori, o elettro catalizzatori per la reazione di fissazione dell'azoto, non estensivamente studiato rispetto ai carburi mono metallici come Mo_2C .

Un grosso impegno è stato posto per la sintesi di questi materiali, la metodologia di sintesi che è stata maggiormente usata è la sintesi idrotermale, da cui si sono ottenuti i campioni dalla composizione più promettente. La sintesi operata in condizioni di reflusso è stata pensata, invece, per valutare la possibilità di sintetizzare quantitativi maggiori di quelli ottenuti per via idrotermale e di operare con condizioni di sintesi più facili da applicare a livello industriale. Si è verificato che, mediante sintesi a reflusso non si ottiene il carburo binario ma i singoli carburi, Mo_2C e Fe_3C ; la presenza del carburo di ferro è interessante essendo, questa fase, normalmente assente nelle altre sintesi. Questi due carburi sono anch'essi di interesse per la catalisi, questo metodo permette di usare agevolmente volumi maggiori.

Non tutte le sintesi idrotermali hanno portato alla produzione della fase voluta; va considerato che in letteratura ^{[8][14]} le sintesi idrotermali vengono svolte a 200 °C, temperatura non sostenibile in sicurezza con i dispositivi impiegati in questa tesi. Osservando che le due sintesi svolte a 170 °C, la temperatura maggiore per le sintesi idrotermali svolte in questa tesi, hanno avuto grado di successo del 100% per l'ottenimento del materiale voluto, avendo anche la più interessante morfologia e dimensioni osservate al microscopio elettronico.

È stato inoltre osservato, che anche sintesi operate a 150 °C hanno prodotto $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ ma con comportamento difficilmente prevedibile sulla loro riuscita; conseguentemente guardando ai risultati ottenuti e alla letteratura, si raccomandano temperature di almeno 170 °C o superiori per la conduzione di queste sintesi, dato che l'aumento della temperatura nel trattamento idrotermale aumenta la pressione, porta al prodotto desiderato con maggiore cristallinità e dimensioni minori.

Altro importante aspetto indagato è l'effetto dei trattamenti termici, se consideriamo che i carburi vengono prodotti in seguito alla riduzione degli ossidi ottenuti dal trattamento idrotermale. Durante le prove sperimentali si è osservato che questo trattamento è fondamentale per ottenere carburi, va tuttavia attentamente calibrato dato che congiuntamente ai carburi si possono ottenere fasi metalliche totalmente ridotte.

Se consideriamo che nei campioni ottenuti mediante sintesi idrotermale condotta a 150°C solo in seguito alla seconda riduzione si è ottenuto $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ e, con qualche differenza nel campione ottenuto per sintesi idrotermale condotta a 170°C, risulta dai dati che successivi trattamenti riducenti spostano l'equilibrio sia verso il carburo bimetallico che verso i metalli completamente ridotti.

Alla luce di questi fatti sarebbe interessante come sviluppo di questo lavoro testare l'impiego di trattamenti riducenti che operino nelle medesime condizioni, ma anche testando temperature e atmosfere più blande, ma per tempi più lunghi, al fine di valutare se svolgendo il trattamento riducente per tempi più lunghi si riesce a ottenere con maggior successo, la fase binaria voluta.

Altro aspetto interessante che è stato studiato è l'effetto di trattamenti termici in atmosfere inerti per valutare l'effetto di questi trattamenti sul materiale, i risultati ottenuti sono interessanti. Si è visto che con trattamenti termici a temperature di 1100-1200 °C è possibile cambiare la composizione dei campioni ottenendo il carburo $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$, tuttavia considerando quanto ottenuto dalle prove, perché questi trattamenti siano efficaci è necessaria la presenza di ferro nel campione, elemento non sempre incluso nel bulk nelle sintesi svolte.

Tuttavia, è da considerare che sebbene trattamenti termici spostino la composizione dei campioni verso le fasi $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ ed eventualmente Fe_3C , trattare i campioni ad alte temperature per lungo tempo fa sì che ne cambi la morfologia visibile al SEM. Si osserva la perdita delle cavità ed un aumento generale delle dimensioni delle particelle, aspetti che portano alla diminuzione dell'area superficiale dei materiali, aspetto negativo per il loro impiego come catalizzatori dato che la più alta area superficiale possibile è da preferire.

Durante le sintesi l'inclusione di ferro e i suoi composti nei materiali è stato l'aspetto più critico, dato che un eccesso o difetto di questo ione altera sensibilmente la ripartizione tra le fasi, sarebbe interessante per ulteriori sviluppi di questa sintesi, approfondire metodologie di sintesi alternative come la sintesi da sale fuso.^[27]

Altra interessante ipotesi di sintesi futura potrebbe essere lo sviluppo di una sintesi mista, dato che i carburi di molibdeno possono essere prodotti in modo semplice da sintesi chimica anche senza trattamenti idrotermali, e si è visto dai risultati dei trattamenti termici che, se sono presenti fasi di ferro nel materiale, il carburo binario può essere prodotto successivamente. Si potrebbe valutare quindi di produrre carburo di molibdeno, accoppiarlo con ferro o carburo di ferro in un ball miller, e successivamente riscaldare.

Sarebbe interessante valutare se questo ipotetico approccio possa consentire di superare i lunghi tempi richiesti per il protocollo di sintesi da ball miller che usa i metalli e grafite come precursori^{[16][18]}, e se i materiali prodotti presentano caratteristiche migliori come catalizzatori.

Importanti informazioni rispetto ai campioni sono giunte dalle analisi XPS, si è potuto verificare che nei materiali analizzati il ferro superficiale risulta ossidato essendo Fe^{+3} , appare quindi evidente la necessità di ridurre i campioni per renderli attivi rispetto alla catalisi termica.

La presenza del picco a 398 eV associabile all'azoto superficiale, nei campioni ottenuti per sintesi idrotermale condotta sia a 150 che 170 °C, è molto interessante e potrebbe giustificare l'uso di questi materiali come catalizzatori ed elettro catalizzatori: la forte interazione con le molecole di azoto dovrebbe consentire di avere maggiore interazione con l'azoto e di proteggere i centri metallici dall'ossidazione mantenendo la superficie attiva.

I campioni preparati sono stati testati nella reazione di formazione di ammoniaca da idrogeno ed azoto ed hanno mostrato un comportamento interessante: dove la fase Mo_3Fe_3C è presente i campioni si sono dimostrati attivi anche a temperature moderate. Sarebbe interessante testare l'effetto della pressione a basse temperature sull'aumento della conversione.

È in programma, tuttavia, lo studio anche dell'attività elettrocatalitica e fotocatalitica. In questa prima fase del lavoro lo scopo è stato quello di comprendere quale tipo di materiale desse il comportamento più adeguato e, corrispondentemente, di formulare un protocollo di sintesi e non sono stati approfonditi questi aspetti, demandandoli a studi successivi partendo da un materiale ottimizzato.

Le prove termo catalitiche svolte sui campioni hanno confermato che per rendere attivi i materiali è necessario procedere ad una riduzione oltre ad avere un sistema di rivelazione adeguato; ulteriore prospettiva è di stimare l'effettiva conversione dei campioni prodotti dato che ciò permettere di valutare l'effettiva bontà di questi catalizzatori rispetto ad altre soluzioni.

I risultati di questo lavoro di ricerca sono interessanti: dato che i carburi sono materiali conduttivi e resistenti sia chimicamente che meccanicamente, si prestano ad essere dei promettenti catalizzatori per la fissazione dell'azoto; si ritiene interessante continuare il loro studio in differenti condizioni catalitiche al fine di indagare le migliori condizioni operative, o in alternativa indagare altre metodologie sintetiche e confrontare i campioni nelle medesime condizioni catalitiche.

BIBLIOGRAFIA

1. B.M. Hoffman; D. Lukoyanov; Z.-Y. Yang; D.R. Dean; L.C. Seefeldt. Mechanism of Nitrogen Fixation by Nitrogenase: The Next Stage *Chemical Reviews* **2014** *114* (8), 4041-4062
2. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry 7th edition, wiley, 2011
3. J. W. Erisman; M.A. Sutton; J. Galloway; Z. Klimont; W. Winiwarter. How a century of ammonia synthesis changed the world, *Nature Geoscience* **2008** *1*(10):636-639
4. M. Yoshimura; K. Byrappa. Hydrothermal processing of materials: past, present, and future *Journal of Materials Science* volume 43 **2008**, pages 2085–2103
5. T. Tsuchida. Formation of ternary carbide Fe₃Mo₃C by mechanical activation and subsequent heat treatment, *journal of material science* 36 **2001** 1735 – 1740
6. X. Guo; X. Wan; J. Shui. Molybdenum-based materials for electrocatalytic nitrogen reduction reaction **2021** *Cell reports physical science* volume 2
7. H. Cheng; P. Cui; F. Wang; L.-X. Ding; H. Wang High Efficiency Electrochemical Nitrogen Fixation Achieved with a Lower Pressure Reaction System by Changing the Chemical Equilibrium. *Angewandte Chemie* **2019** Volume58, Issue43 PAGINA???
8. B. Qin; Y. L; Q. Zhang; G. Yang; H. Liang; F. Peng. Understanding of nitrogen fixation electro catalyzed by molybdenum–iron carbide through the experiment and theory, *Nano Energy* Volume 68, February **2020**, 104374.
9. W. Shiyan; L. Shi; B. Xiaowan; L. Qiang; L. Chongyi; and W. Jinlan. Highly Efficient Photo-/Electrocatalytic Reduction of Nitrogen into Ammonia by Dual-Metal Sites, *ACS Cent Sci.* **2020** Oct 28; *6*(10): 1762–1771.
10. Warren BE (1969). *X-ray Diffraction*. New York. ISBN 0-486-66317-5.
11. P. van der Heide, Wiley 2011. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*
12. K. Nakamoto; J. Wiley and Sons, Inc., 2009 *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*
13. W. Yu-de; M. Chun-lai ; S. Xiao-dan; L. Heng-de. nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method, *Inorganic Chemistry Communications* 5 **2002** 751–755

14. A. Daisley. **2020** The role of composition on the ammonia synthesis activity of nitrides, carbonitrides, carbides and osmium-based compounds. PhD thesis, University of Glasgow.
15. B. Mozafari; M. R. Rahimipour; E. Salahi; S. Farhikhteh. J. J. J. Zhuac; J Jiang; C. J. H. Jacobsenb ; X. P. Linc, A study on the effective parameters of nanocrystalline Fe₃Mo₃C powder formation, synthesized by mechanical alloying process **2009** Mater. Journal of Alloys and Compounds 481 616–621
16. J. J. Zhu, J. Jiang; C. J. H. Jacobsen ; X. P. Linc; Preparation of Fe–Mo–C ternary carbide by mechanical alloying, J. Mater. **2001**, 11, 864-868
17. S. Alconchel; F. Sapiña; E. Martínez, From nitrides to carbides: topotactic synthesis of the carbides Fe₃Mo₃C and Co₃Mo₃C, Dalton Trans., **2004**, 2463-2468
18. A. Zakeri, M.R. Rahimipourb; A. Khanmohammadiana. Mechanically activated synthesis of nanocrystalline ternary carbide Fe₃Mo₃C, Materials Science and Engineering **2008** A 492 311–316
19. C. Zhiming; L. Yutao; f. Gengtao; L. Xiang; and J. B. Goodenough. Robust Fe₃Mo₃C Supported IrMn Clusters as Highly Efficient Bifunctional Air Electrode for Metal–Air Battery Adv. Mater. **2017**, 29,
20. A. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination" **1939**. Phys. Rev. 56 (10): 978–982.
21. <https://xps-database.com/molybdenum-mo-z42-molybdenum-compounds/> accesso in rete 17/11/22
22. <https://xpsdatabase.com/iron-fe-z26-chemicals/> accesso in rete 17/11/22
23. F. Biyun; Y. Miaodi; Z. Chuanfeng; L. Jiahui; L. Chunyan; N. Jun; W. Xiuyun; L. Jianxin; L. Bingyu; J. Lilong. Molybdenum carbide phase effects in heterogeneous catalytic ammonia synthesis, **2022** Chemical Engineering Science Volume 259
24. B. Stuart 2004 J. Wiley & Sons, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications
25. B. H. R Suryanto; H., W. D. Du; Chen; J. Simonov; A. N. & MacFarlane, D. R. Challenges, and prospects in the catalysis of electroreduction of nitrogen to ammonia Nature Catalysis **2019**, 2 (4), 290-296.

26. A. Biswas; S. Bhardwaj; T. Boruah; R. Sundar Dey. Electrochemical ammonia synthesis: fundamental practices and recent developments in transition metal boride, carbide, and nitride-class of catalysts *Mater. Adv.*, **2022**, 3, 5207-5233
27. S. K. Gupta; M. Yuanbing, Recent Developments on Molten Salt Synthesis of Inorganic Nanomaterials: A Review, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 6508–6533

RINGRAZIAMENTI

Giunto al termine di questo lavoro e di questa importante esperienza mi sento di dover ringraziare molte persone per aver reso questo percorso possibile. Ringrazio la mia famiglia per avermi sostenuto e reso possibile il mio percorso accademico, un grande ringraziamento lo voglio dare a mio nonno e mia nonna.

Voglio fare un grande ringraziamento alla Prof.ssa Antonella Glisenti, sotto la sua attenta e professionale supervisione ho potuto sviluppare questa tesi, imparando come svolgere ricerca scientifica ma anche la bellezza e l'impatto che possiamo fare con il nostro lavoro di ricercatori. La ringrazio ancora per non essersi fermata solo a sostenere il mio lavoro di ricerca, ma di aver supportato anche me nei mesi più critici con la sua profonda umanità e di avermi accompagnato alla conclusione di questo lavoro che devo anche a lei.

Un grande ringraziamento a tutti i membri del gruppo IMPACT con cui ho avuto la fortuna di condividere questo percorso di tesi, mi sono trovato bene e accolto ben oltre le aspettative, non solo un gruppo di ricerca ma un vero gruppo di compagni e amici.

Devo ringraziare la Prof.ssa Silvia Gross ed il suo gruppo per avermi supportato e reso possibile lo svolgimento delle sintesi presso i loro laboratori impiegando le loro apparecchiature.

Ringrazio il SAP di Padova per avermi sostenuto e aiutato a terminare il mio percorso.

Ringrazio tutti i miei amici, senza di loro non avrei avuto il sostegno, l'affetto, la spensieratezza e allegria necessaria a concludere il mio percorso, siete stati come una seconda famiglia che non mi ha mai fatto sentire solo, devo anche a voi questo traguardo.

Grazie davvero a tutta la famiglia della mia ragazza, che mi ha accolto e sostenuto, mi avete fatto sentire come a casa ed in famiglia in questi anni, sempre pronti ad aiutarmi ogni volta che ne ho avuto bisogno.

Infine, volevo fare un grandissimo ringraziamento ad Ilaria, ci sei sempre stata per me, con il tuo amore e la tua comprensione ogni volta che ne avevo bisogno, mi hai sostenuto e aiutato con la tua profonda empatia, mi hai aiutato ad arrivare alla fine di questo importante percorso. È difficile rendere a parole la gratitudine ma spero di poter ricambiare il tuo sostegno ogni volta che ne avrai bisogno, hai fatto davvero la differenza.