

Relazione dell'attività di ricerca svolta da 1/9/15 al 22/9/15 presso Likat- Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock

L'attività di ricerca ha riguardato sintesi, applicazione e caratterizzazione di catalizzatori nanostrutturati contenenti Cobalto o Ferro.

Sintesi e applicazione. La sintesi dei catalizzatori eterogenei avviene in tre fasi. Inizialmente si procede con la preparazione dei corrispondenti complessi omogenei a partire da $\text{Co}(\text{OAc})_2$ o $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ ed un legante azotato (i. e. 1,10-fenantrolina, bipyridina, piridinoxazolina, carbazolo, indolo, triazina) usati in un rapporto molare metallo/legante 1:2. Essi vengono successivamente immobilizzati su un supporto eterogeneo, nel caso specifico sono stati utilizzati comuni supporti commerciali. I materiali solidi ottenuti sono poi sottoposti a pirolisi condotta a temperature diverse, in atmosfera di Argon. I catalizzatori così ottenuti sono stati applicati nella reazione tra nitrobenzene ed un surrogato di monossido di carbonio (paraformaldeide) per dare N-dimetilanilina. Si tratta, in sostanza, di una reazione di amminazione riduttiva in cui la paraformaldeide svolge un duplice ruolo. Da una parte agisce come sorgente di idrogeno molecolare (H_2), dall'altra come precursore solido, stabile ed economico di formaldeide, il partner carbonilico coinvolto nella reazione di condensazione con l'ammina aromatica (anilina), generata in situ per idrogenazione del nitroderivato corrispondente. I catalizzatori sintetizzati, sia quelli contenenti Fe che Co, sono stati utilizzati nella reazione modello ed entrambi hanno dato risultati promettenti: il prodotto atteso (dimetilanilina) è stato ottenuto con buone rese ed in condizioni blande. La semplicità operativa rende questa reazione particolarmente adatta per applicazioni industriali.

Caratterizzazione. E' stata condotta sui catalizzatori di Cobalto che sono stati sottoposti ad analisi TEM, XPS, EPR and XRD. I risultati hanno rivelato la formazione di cristalliti ben definiti, che contengono singole particelle attive aventi una struttura "core-shell" costituita da Co e dal suo ossido ($\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$). Sulla base degli studi spettroscopici è stato disegnato e riportato di seguito un semplice modello 3D che rappresenta il catalizzatore ed in particolare la struttura core/shell (Fig 1). La presenza delle particelle attive è supportata da analisi XRD (X-ray diffraction analysis) condotta sulle polveri, e da misure EPR (electron paramagnetic resonance). Le loro dimensioni sono comprese nell'intervallo di 20–200 nm (TEM, transmission electron microscopy). Le nanoparticelle risultano incapsulate da strati di grafene che si formano a seguito della carbonizzazione del legante organico, nel caso specifico la fenantrolina. Il grafene contiene atomi di azoto che in base all'analisi XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) risultano tipici di una piridina e di un pirrolo. E' interessante

notare che il 64% di tutti gli atomi di azoto presenti sono legati agli ioni metallici. Sono in corso studi per chiarire come il grafene dopato con azoto influenzi l'attività del catalizzatore.

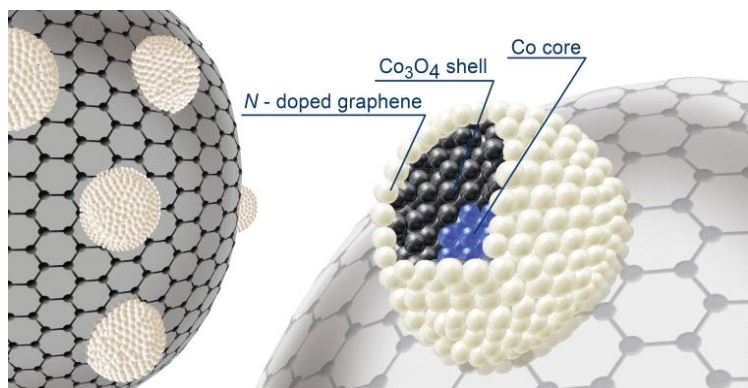


Fig.1

I risultati di reattività ottenuti sono interessanti e lo studio dell'applicazione di questi sistemi catalitici nanostrutturati in reazioni di idrogenazione in presenza ed in assenza di H₂ è tuttora in corso.

23/10/2015

Raffaella Gervacchi