



UNIVERSITÀ
DI PAVIA

Dipartimento di Chimica

Direttore Prof. Mauro Freccero

Corso di Laurea Magistrale in Chimica

Sintesi di catalizzatori per la produzione di idrogeno dall'acqua di mare

Relatore:

Prof. Umberto Anselmi Tamburini

Correlatore:

Dott.ssa. Martina Ilaria Fracchia

Tesi di Laurea Magistrale di

Maria Alejandra Zalbo

Anno Accademico 2025/2026

Indice

1. Introduzione.....	9
1.1 Produzione di idrogeno dall'acqua di mare.....	9
1.2 Catalizzatori.....	12
1.2.1 Ossido di cobalto come catalizzatore	13
1.2.2 Ossido ad alta entropia come catalizzatore.....	15
1.3 Supporto di Al_2O_3	17
1.4 Scopo della tesi.....	19
3. Metodo sperimentale	21
3.1 Preparazione dei catalizzatori.....	22
3.1.1 Sintesi sol-gel	22
3.1.2 Sintesi idrogel.....	24
3.2 Supporto di Al_2O_3	24
3.2.1 Preparazione del robocasting <i>slurry</i>	25
3.2.2 Processo di stampa.....	25
3.2.3 Processo di sinterizzazione.....	27
4. Caratterizzazione	28
4.1 Diffrazione a raggi X.....	28
4.2 Raffinamento Rietveld.....	30
4.3 Microscopio elettronico a scansione – Spettroscopia a dispersione di energia.....	32
5. Risultati e discussioni	36
5.1 Catalizzatori a base di CoO	36
5.1.1 Catalizzatore senza supporto	36

5.1.2 Catalizzatore supportato su α -Al ₂ O ₃ commerciale	40
5.1.3 Catalizzatore supportato su α -Al ₂ O ₃ preparata per sinterizzazione dello <i>slurry</i>	49
5.1.4 Catalizzatore di ossido di cobalto preparato per sinterizzazione dello <i>slurry</i>	56
5.2 Catalizzatori a base di HEO.....	60
5.2.1 HEOCo ₂ supportato su Al ₂ O ₃ commerciale.....	60
5.2.2 HEOCo ₄ supportato su Al ₂ O ₃ preparata per sinterizzazione dello <i>slurry</i> . Sol-gel e idrogel.....	62
5.3 Al ₂ O ₃ come supporto	66
6. Conclusioni.....	70
7. Riferimenti bibliografici.....	73

Abstract

Hydrogen production from seawater through decoupled electrolysis represents a promising strategy for developing more flexible and sustainable energy systems. In this framework, the decomposition of hypochlorite is a key step because it allows regeneration of the chlorine-based redox mediator and oxygen evolution in a separate reactor, making the overall cycle more efficient and potentially more suitable for practical application. Among the transition-metal oxides investigated for this reaction, cobalt oxide has attracted particular interest, and preliminary comparisons showed that CoO promotes oxygen evolution more effectively than NiO and CuO, supporting its selection as the main system studied in this thesis.

The thesis was therefore conceived as a preliminary materials-centered investigation focused on the stabilization of Co^{2+} , considered the most relevant redox-active species for hypochlorite decomposition, in cobalt-based catalysts intended for chlorine-mediated decoupled seawater electrolysis. The work had two main aims: first, to evaluate whether Co^{2+} could be stabilized in CoO-based catalysts supported on α -alumina or incorporated into high-entropy oxide matrices; second, to understand how support nature, porosity, and structural configuration influence phase evolution and the final integration of the catalyst into bodies compatible with reactor operation.

A first important result concerns unsupported cobalt oxide. The data showed that stabilization of the rocksalt CoO phase is strongly controlled by thermal treatment and cooling conditions. After calcination at 1000 °C for 2 hours followed by quenching, the unsupported sample already contained CoO as the dominant phase, corresponding to 68.5 wt%, together with 31.5 wt% spinel Co_3O_4 . When the calcination time was extended to 12 hours under the same temperature regime, the CoO fraction increased up to 95.1 wt%, while the spinel contribution decreased to 4.9 wt%, indicating that prolonged calcination combined with quenching was the most effective condition among those investigated for maximizing stabilization of the desired phase. In contrast, treatment in a reducing atmosphere (Ar/H_2) led to the formation of metallic cobalt, showing that excessively reducing conditions do not provide a selective route to CoO stabilization.

When cobalt oxide was supported on commercial α -alumina, the system became significantly more complex because the support did not behave as an inert substrate. In the residual powders

obtained during the synthesis of the supported catalysts, the sample calcined at 1000 °C for 2 hours showed 48.8 wt% CoO and 51.2 wt% spinel, while the sample treated at 1000 °C for 12 hours reached 72.6 wt% CoO and 27.4 wt% spinel. However, prolonged calcination also caused a clear macroscopic color change from black to bright blue, consistent with the formation of cobalt aluminate spinel due to diffusion of cobalt into the alumina support. SEM observations showed that, in these catalysts, the active material remained confined within a superficial layer about 2 to 4 μm thick. At the same time, the longest thermal treatment produced a more defined reaction interface, suggesting stronger interaction between cobalt species and alumina and therefore more extensive interfacial reaction. These results highlight that, in supported systems, phase stabilization cannot be considered independently from support-induced interdiffusion and surface availability of the active phase.

The supported CoO catalyst calcined at 1000 °C for 2 hours was also tested in a fixed-bed reactor fed with electrochemically generated hypochlorite solution. The catalyst caused a systematic decrease in ClO^- concentration after passage through the bed, and gas chromatography showed that the outlet gas was composed mainly of oxygen, confirming catalytic activity toward hypochlorite decomposition. At the same time, post-test characterization revealed unidentified diffraction peaks and residues associated with the reaction medium, indicating that the catalyst continues to evolve structurally under operating conditions and that its transformation pathways are not yet completely clarified.

Additional observations after one month of sealed storage showed that the supported catalyst maintained lattice parameters comparable to those of the fresh material, while phase fractions changed only slightly in a way consistent with a slight oxidation of CoO.

A further part of the thesis investigated catalysts deposited on porous alumina supports prepared from printable slurry, made mixing alumina to Pluronic in optimized proportions. In these systems, support porosity strongly affected cobalt distribution and phase evolution. For the sol-gel route, the residual powders showed an increase in CoO fraction from 59.2 wt% at 950 °C for 2 hours to 72.0 wt% at 1000 °C for 2 hours, followed by a decrease to 43.8 wt% when the treatment at 1000 °C was prolonged to 12 hours. In parallel, the spinel fraction changed from 40.8 wt% to 27 wt% and then rose to 56.2 wt%, indicating that stronger cobalt-alumina interaction at longer treatment times promotes the formation of the mixed spinel phase.

SEM analysis of the catalysts deposited on slurry-derived alumina showed that the active phase was distributed more diffusely on the support surface and did not form the same sharply defined interface observed on commercial alumina. In these samples, the catalytic layer had a thickness between 3 and 7 μm . This broader distribution reflects the higher porosity of the support, which facilitates penetration of cations into the pore network but also increases the extent of cobalt-support interaction.

The hydrogel route, applied to CoO catalysts supported on slurry-derived alumina, led to a markedly higher stabilization of rocksalt CoO in the residual powders than the sol-gel route. The powders contained 93.4 wt% CoO after calcination at 950 $^{\circ}\text{C}$ for 2 hours and 97.4 wt% CoO after calcination at 1000 $^{\circ}\text{C}$ for 2 hours, while the spinel fraction was reduced to 6.6 wt% and 2.6 wt%, respectively. However, this improvement in phase stabilization was accompanied by much stronger grain growth. The hydrogel route therefore provided a better stabilization of CoO in the powder fraction, but at the cost of reduced surface development, suggesting a trade-off between phase purity and potential catalytic performance.

The thesis also explored high-entropy oxides as an alternative strategy for stabilizing cobalt within a multicomponent rocksalt lattice. In the $(\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ (HEOCo2) system supported on commercial alumina, the residual powders showed exclusively the rocksalt phase, whereas the supported catalysts exhibited a multiphase assemblage dominated by alumina and also containing spinel and only a minor rocksalt contribution. A similar result was obtained for the cobalt-enriched $(\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.15}\text{Cu}_{0.15}\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.15})\text{O}$ (HEOCo4) systems supported on slurry-derived alumina. In both the sol-gel and hydrogel preparations, the residual powders again showed the desired rocksalt phase, but the supported catalysts contained alumina as the main phase together with spinel and only a reduced amount of rocksalt. These observations show that the high-entropy strategy is structurally promising at the powder level, but it does not eliminate the dominant role of the support in the final supported catalyst.

EDS analysis of HEOCo4 further confirmed that all five cations were incorporated in both synthetic routes, with compositions overall close to the nominal target.

Morphological observations showed that the sol-gel route produced more compact and homogeneous agglomerates, whereas the hydrogel route yielded a more irregular and

fragmented morphology, although both methods converged toward the same thermodynamically stable phase at the powder level.

Another relevant outcome of the thesis concerns support engineering. The starting alumina was confirmed to be phase-pure α -alumina, and the optimization of the printable slurry showed that the best composition was 64 wt% Al_2O_3 relative to Pluronic. After sintering at 1300 °C for 12 hours, this formulation yielded supports that were completely rigid and mechanically stable. Macroscopic observations also confirmed that the extruded and printed bodies preserved their geometry well and could be produced with different sizes and filling degrees, demonstrating the feasibility of obtaining structured ceramic supports compatible with the reactor geometry required for the target application.

Finally, the possibility of directly preparing a printable CoO slurry was investigated as a proof of concept. A slurry containing 76 wt% CoO relative to Pluronic could be extruded and sintered at 1200 °C for 12 hours followed by quenching, yielding mechanically resistant bodies. X-ray diffraction confirmed the formation of single-phase rocksalt CoO without detectable secondary phases. Although this result demonstrates the feasibility of shaping the active phase itself into a macroscopic body, the route was considered less advantageous for the intended catalytic application because it requires a substantially larger amount of cobalt oxide than the supported catalyst configuration.

Overall, the thesis demonstrates that stabilization of Co^{2+} in cobalt-based materials for hypochlorite decomposition depends on a combination of thermal treatment, cooling rate, synthesis route, support nature, porosity, and interfacial reactivity. The most effective stabilization of the rocksalt CoO phase was obtained in unsupported samples subjected to prolonged calcination and quenching. In supported catalysts, alumina proved essential for shaping and reactor integration, but at the same time promoted cobalt diffusion and the formation of mixed spinel phases, showing that the support plays both a positive and a limiting role in catalyst design.

High-entropy oxides were obtained as single-phase materials in the powder form, but their supported counterparts still remain strongly conditioned by support-induced multiphase behavior. The engineering of printable alumina supports represents an important technological

advancement of the work, because it provides mechanically stable and geometrically controllable bodies suitable for future reactor implementation. For these reasons, the thesis should be interpreted as a preliminary but solid structural study that identifies the main variables governing phase stability and catalyst integration, and that provides the basis for future catalytic optimization rather than a final demonstration of a fully optimized catalyst system.

1. Introduzione

1.1 Produzione di idrogeno dall'acqua di mare

L'idrogeno viene considerato un vettore di energia promettente, con una densità di energia di 142.351 MJ/kg e la possibilità di essere utilizzato senza emissioni dirette di gas serra, qualora venga convertito mediante processi quali la combustione o l'impiego in celle a combustibile.¹

La classificazione dell'idrogeno secondo un codice cromatico è un criterio empirico utilizzato per differenziare le fonti energetiche impiegate nella produzione e i relativi processi di trasformazione. Tale sistema distingue le diverse tipologie di idrogeno in base alla fonte energetica impiegata e al processo produttivo adottato. L'idrogeno grigio è quello ottenuto da fonti fossili (in particolare gas naturale) e presenta un'impronta carbonica elevata. Al contrario, l'idrogeno verde, prodotto tramite elettrolisi alimentata da fonti rinnovabili, si caratterizza da un contenuto di emissione ridotto. Ulteriori varianti cromatiche distinguono altre fonti o processi produttivi, con emissione di CO₂ variabile.²

In questo scenario, la produzione di idrogeno verde mediante elettrolisi dell'acqua rappresenta una strategia promettente per l'accumulo dell'energia proveniente da fonti rinnovabili e per mitigarne l'intermittenza.³ Tuttavia, la complessa composizione dell'acqua marina introduce sfide significative⁴, tra cui la corrosione degli elettrodi, reazioni collaterali indesiderate, formazione di precipitati e degrado dei catalizzatori.⁵

Negli ultimi anni sono stati compiuti notevoli progressi nello sviluppo di catalizzatori selettivi, membrane avanzate e sistemi ibridi che mirano a migliorare l'efficienza, stabilità e sostenibilità economica della produzione del vettore energetico prescelto.

L'elettrolisi alcalina dell'acqua è stata introdotta per la prima volta da Troostwijk e Diemann nell'anno 1789 ed è una tecnica elettrochimica che utilizza l'energia elettrica per promuovere la scissione dell'acqua in idrogeno e ossigeno. Lo splitting si basa su due reazioni individuali: *Hydrogen Evolution Reaction* (HER), al catodo; *Oxygen Evolution Reaction* (OER), all'anodo.⁶



Inizialmente, al catodo, due molecole di acqua vengono ridotte per produrre una mole di idrogeno (H_2), e due moli di ioni idrossido (OH^-). Questi ultimi attraversano il separatore poroso e migrano verso l'anodo sotto l'azione del campo elettrico, dove partecipano alla successiva reazione di ossidazione, come mostrato nella Figura 1.

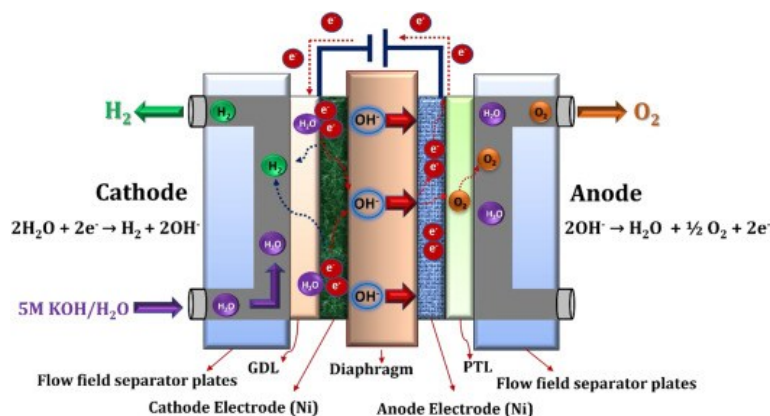


Figura 1. Illustrazione schematica del principio di funzionamento dell'elettrolisi dell'acqua con membrana a scambio protonico. Fonte: S. Shiva Kumar, Hankwon Lim.: An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production 2022 ⁶

Nell'elettrolisi convenzionale le due semi-reazioni, HER e OER, avvengono simultaneamente nella stessa cella e sono quindi strettamente accoppiate. Questo assetto presenta diversi limiti intrinseci. Il primo è di natura cinetica: la OER, coinvolgendo il trasferimento simultaneo di quattro elettroni, è una reazione lenta che impone un elevato sovrapotenziale e di conseguenza limita la HER, che deve evolvere alla stessa velocità ridotta, penalizzando l'efficienza energetica complessiva del processo. Il problema si aggrava con l'acqua di mare perché l'elevato potenziale anodico necessario a sostenere il sistema rende termodinamicamente competitiva la reazione di evoluzione del cloro (CER), generando specie corrosive come Cl_2 e ClO^- , compromettendo il catalizzatore e le componenti del sistema. ¹

Si consideri inoltre la gestione dei prodotti gassosi. I compartimenti adiacenti producono contemporaneamente H_2 e O_2 , e a bassa corrente, si genera un incremento del crossover di idrogeno verso il compartimento anodico, con conseguente avvicinamento al limite esplosivo.⁷ La membrana responsabile di separare le due semi-reazioni risulta costosa e sensibile alla presenza delle specie corrosive soprammenzionate. Inoltre, la precipitazione di cationi quali Ca^{2+} e Mg^{2+} , presenti nel sistema in quanto si tratta acqua di mare, sulla superficie catodica destabilizza l'operazione complessiva e compromette la scalabilità industriale del sistema.

Per superare gli ostacoli appena descritti, Symes e Cronin introducono nel 2013 il concetto di *Decoupled Water Electrolysis* (DWE).⁸ Il principio fondamentale della tecnica risiede nella separazione spaziale e temporale delle due semi-reazioni, consentendo a ciascuna di lavorare secondo la propria cinetica. Questa strategia offre un'elevata flessibilità nel disegno del sistema, come la sostituzione parziale di una semi reazione con un'applicazione alternativa.

La separazione implica l'utilizzo di un mediatore redox (RM) con un'elevata solubilità nell'elettrolita, tipicamente in ambiente acquoso. In presenza del mediatore, avvengono le seguenti reazioni:

Anodo



Catodo



Risultato netto



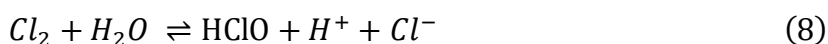
Il mediatore è associato alla HER durante la propria ossidazione, e in un secondo passaggio avviene la riduzione del primo che coinvolge l'evoluzione dell'ossigeno. La formazione di intermedi come ($OH^\bullet$, $O^\bullet$, $OOH^\bullet$), specie radicaliche molto reattive, rappresenta un passaggio essenziale nella OER e non può essere evitato, ma la separazione fisica e temporale delle due semi-reazioni consente di mantenere intatta l'altra parte del sistema.

Impiegando la coppia Cl^-/ClO^- per disaccoppiare la produzione di H_2 e O_2 è possibile disegnare un sistema di processi elettrochimici accoppiati in serie. L'acqua marina diventa il candidato ideale, in queste circostanze, per il suo contenuto di ioni cloruro.

Al catodo avviene la reazione di evoluzione dell'idrogeno, mentre all'anodo, viene prodotto cloro molecolare.



Il cloro prodotto reagisce successivamente con l'acqua, dando luogo alla formazione di acido ipocloroso, in equilibrio con lo ione ipoclorito, la sua forma dissociata (9). La distribuzione tra HClO e ClO⁻ dipende dal pH della soluzione. Queste specie reattive possono essere coinvolte in trasformazioni secondarie, come la formazione di clorato che riduce la selettività del processo desiderato (ovvero la decomposizione dell'ipoclorito a ossigeno e cloruro)



L'insorgere di reazione secondarie può ridurre l'efficienza del processo; pertanto, sono stati studiati vari tipi di catalizzatori.

La messa a punto del sistema elettrochimico disaccoppiato per la produzione di idrogeno dall'acqua di mare è stata effettuata presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Milano, e non è stata investigata in questo lavoro di tesi. L'attività sperimentale della presente tesi riguarda esclusivamente la preparazione e lo studio del catalizzatore impiegato nella fase di decomposizione dell'ipoclorito.

1.2 Catalizzatori

Nell'elettrolisi disaccoppiata dell'acqua di mare, la decomposizione catalitica dell'ipoclorito (ClO⁻) rappresenta un passaggio fondamentale per la rigenerazione del mediatore redox e la produzione di ossigeno in un reattore separato. La letteratura ha esplorato diverse classi di catalizzatori metallici per questa reazione. Gli ossidi di metalli di transizione ⁹, in particolare cobalto e nichel, mostrano un'attività elevata e selettiva ¹⁰ evitando la via competitiva verso i clorati. Anche gli ossidi di metalli nobili, come il RuO₂, ¹¹ hanno mostrato un'elevata efficienza catalitica.

L'impiego di supporti porosi, come allumina (Al₂O₃) e di tecniche di deposizioni come sol-gel e idrogel, mirano a massimizzare l'area superficiale esposta e a stabilizzare la fase attiva durante il funzionamento.

Una prima fase sperimentale, condotta presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Milano, è stata dedicata al confronto di diversi ossidi di transizione come potenziali catalizzatori. Per la prova, è stato misurato il volume di ossigeno evoluto dalla reazione di decomposizione dell'ipoclorito. Tra i materiali esaminati, il CoO ha mostrato una maggiore evoluzione di ossigeno rispetto a NiO e CuO, motivando la selezione dell'ossido di cobalto per le indagini successive.

1.2.1 Ossido di cobalto come catalizzatore

Gli ossidi di cobalto sono catalizzatori molto versatili per ossidazioni, idrogenazioni di CO₂ e trasformazioni di biomassa, oltre che per elettrocatalisi.¹² Catalizzatori a base di Co₃O₄ o di CoO(OH), per esempio, sono tra catalizzatori privi di metalli nobili più studiati per OER in ambiente alcalino grazie alla loro elevata attività, basso costo e stato di ossidazione misto, che permette la preparazione di diversi materiali basati sul cobalto. In generale, diversi composti di questo metallo, nelle loro diverse strutture, sono impiegati come catalizzatori promettenti per numerose reazioni catalitiche.¹³

Tra i sistemi più rilevanti si annoverano CoO (in cui lo stato di ossidazione è esclusivamente Co²⁺) e Co₃O₄ (in cui lo stato di ossidazione è misto Co²⁺/Co³⁺). L'ossido di cobalto cristallizza in un sistema cubico a facce centrate con gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$. La struttura è composta da due sottoreticoli cubici a facce centrate interpenetranti: uno di cationi Co²⁺ e uno di anioni O²⁻. Ogni singolo catione è coordinato da un ottaedro formato dagli ioni.

Il Co₃O₄ adotta la struttura a spinello con gruppo spaziale $Fd\bar{3}m$ e con una distribuzione cationica ben definita. Gli ioni Co²⁺ occupano i siti tetraedrici e il catione Co³⁺ i siti ottaedrici. Questa struttura è stabile a temperatura ambiente e fino a circa 800-900 °C in aria. Al di sopra di questa temperatura si decompone termicamente in CoO con rilascio di O₂. Questo comportamento è descritto quantitativamente nel diagramma riportato nella Figura 2. Proiettando l'isobara corrispondente alla pressione parziale dell'aria, log(p(O₂)) pari a -0.68 atm, il punto di equilibrio con la fase monossido di cobalto si colloca a un valore di 1000/T, circa 0.85 K⁻¹, corrispondente a 900 °C. A temperature inferiori, il sistema si sposta nel campo di stabilità dello spinello.

In presenza di Ar/H₂, la diminuzione della pressione parziale di ossigeno residuo nel sistema anticipa la conversione dello spinello a CoO a temperature inferiori (250-350 °C) e porta al raggiungimento del campo di stabilità del cobalto metallico a temperature moderate.

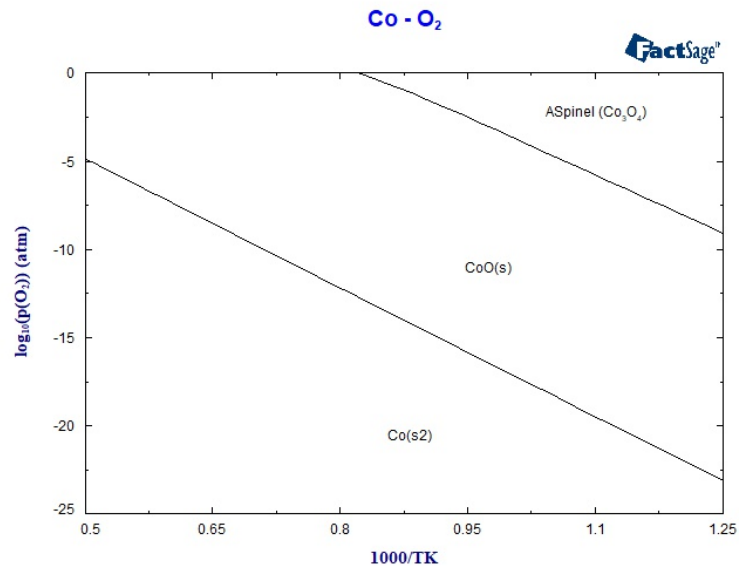


Figura 2. Diagramma di Ellingham per il sistema binario Co-O₂. Le linee di equilibrio delimitano i campi di esistenza stabili delle fasi Co₃O₄, CoO e Co metallico. Dati ottenuti dal database FToxid - FactSage

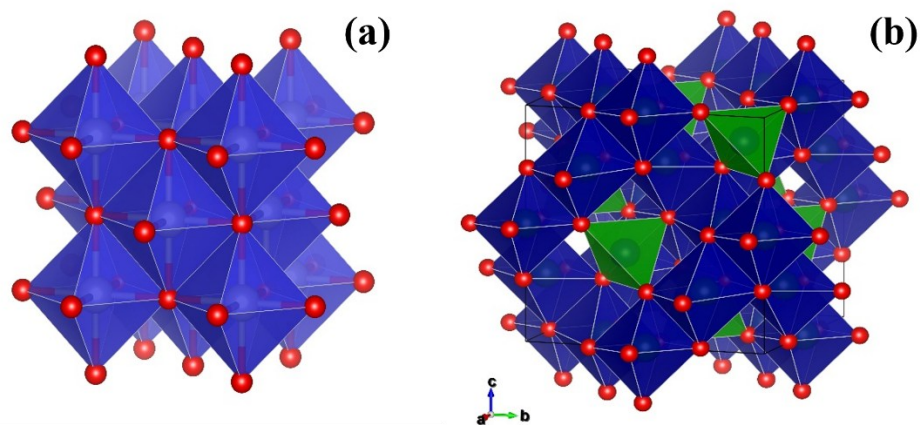


Figura 3. Struttura cristallina (a) *rocksalt* Fm-3m di CoO e (b) spinello Fd-3m di Co₃O₄; immagini ricreate con VESTA

Per molte applicazioni, come processi di catalisi eterogenea, idrogenazione e processi di combustione, l'ossido di cobalto viene supportato su allumina. La natura delle interazioni e la reattività reciproca tra metallo e supporto influiscono in modo significativo sulle proprietà del materiale guidandone l'attività catalitica.

Inoltre, le proprietà della fase attiva risultano fortemente dipendenti dalla via di sintesi utilizzata, anche a parità di proporzioni tra catalizzatore e supporto.¹⁴

Su un supporto di Al_2O_3 si possono formare Co_3O_4 , CoO , e specie miste spesso meno attive. L'utilizzo di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (meno reattiva rispetto a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) minimizza l'interazione Co-O-Al e massimizza l'attività tra i supporti.

L'analisi del diagramma di fase termodinamico del sistema $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2$, mostrato in Figura 4 evidenzia le interazioni possibili tra la fase attiva a base di cobalto e il supporto di allumina durante i processi di calcinazione. La scelta della fase polimorfa del supporto assume un ruolo cinetico cruciale che si sovrappone ai vincoli termodinamici del diagramma di fase. Infatti, la struttura del corindone, a impacchettamento esagonale compatto e priva di vacanze stabili, diminuisce la reattività interfacciale e la migrazione del cobalto all'interno della matrice.

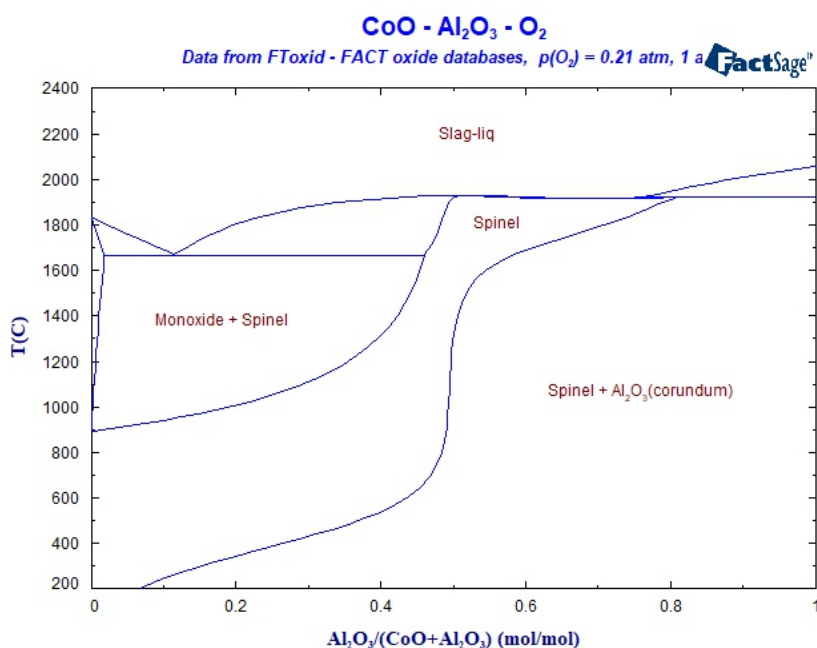


Figura 4. Diagramma di fase calcolato per il sistema pseudo-binario $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ in condizioni isobariche di aria atmosferica. Il diagramma evidenzia i campi di stabilità termodinamica delle fasi pure e dello spinello misto (Spinello – CoAl_2O_4). Dati ottenuti dal database FToxid – FactSage

1.2.2 Ossido ad alta entropia come catalizzatore

I materiali ad alta entropia (HEMs) sono una classe di materiali, in cui almeno cinque componenti formano un'unica fase cristallina, con i siti occupati in modo causale dai diversi

precursori.¹⁵ La scoperta delle leghe (HEAs) e degli ossidi (HEOs) ad alta entropia ha reso possibile l'esplorazione di nuovi materiali con caratteristiche promettenti.¹⁶

Gli ossidi ad alta entropia combinano cinque o più cationi in un'unica fase cristallina, introducendo un elevato disordine configurazionale e altri effetti come il cosiddetto effetto “cocktail” o distorsioni di reticolo.¹⁷ Negli ultimi anni hanno attirato un notevole interesse per svariate applicazioni¹⁸, tra cui quelle elettrocatalitiche¹⁹, grazie alla possibilità di modulare in modo razionale proprietà elettroniche, strutturali e superficiali attraverso la variazione cationica.

L'entropia configurazionale di materiali ad alta entropia può essere calcolata usando la seguente equazione.

$$S_{conf} = -R \sum x_i \ln(x_i) \quad (12)$$

dove S_{conf} è l'entropia configurazionale, R la costante molare dei gas [8.314 J/(mol·K)], e x_i rappresenta il numero di moli del componente i-esimo.

L'entropia configurazionale aumenta all'aumentare del numero di componenti, e se tutte le componenti sono equimolari S_{conf} raggiunge il suo valore massimo. Entropie minori di 0.69R sono caratteristiche dei materiali chiamati “*low entropy*”, mentre per valori maggiori di 1.61 (corrispondenti a cinque componenti in quantità equimolare) si parla di “*high entropy*”.

Gli ossidi ad alta entropia possono essere ottenuti in diverse strutture cristalline, come spinello *rocksalt*, fluorite, pirocloro e molti altri.²⁰

Come spiegato nelle prossime sezioni, in questa tesi è stato sintetizzato l'ossido ad alta entropia classico (Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2})O con composizione equimolare convenzionale; e un ossido ad alta entropia arricchito di cobalto (Co_{0.4}Ni_{0.15}Cu_{0.15}Mg_{0.15}Zn_{0.15})O, per verificare l'effetto della composizione sulla stabilizzazione del Co²⁺. È stato infatti dimostrato che la stabilità di fase e gli equilibri redox coinvolti siano fortemente influenzati dalla natura chimica della matrice e dal numero di elementi presenti.²¹

Le composizioni ricche in cobalto, in particolare, mostrano un comportamento peculiare legato all'equilibrio Co²⁺ e Co³⁺ con l'O₂ atmosferico, che porta alla formazione di spinello.²²

L'effetto destabilizzante della natura dei singoli ossidi viene infatti ridotto all'aumentare del numero di componenti; nel (Co_{0.4}Ni_{0.15}Cu_{0.15}Mg_{0.15}Zn_{0.15})O ciò si manifesta con la soppressione dell'ossidazione del Co²⁺ a Co³⁺ e il mantenimento della struttura cubica *rocksalt* su un intervallo di temperatura più ampio rispetto ai sistemi con meno componenti.

L'efficacia di questa stabilizzazione entropica rispetto ai sistemi di ridotta dimensionalità è supportata dallo studio del comportamento termico dei pattern XRD riportati in Figura 5, e si osserva dal confronto tra l'ossido ad alta entropia a cinque componenti e i relativi sottosistemi binari, ternari e quaternari. I sistemi semplificati con meno componenti mostrano a 800 °C e 850 °C la comparsa di picchi associati a fasi secondarie. Al contrario, negli HEO, grazie all'elevata entropia configurazionale, la stabilità della fase *rocksalt* si estende. Tra 850 °C e 1000 °C la fase *rocksalt* è stabile e monofasica, con l'ossidazione del cobalto completamente inibita. Al di sotto di 850 °C la fase *rocksalt* è invece del tutto assente.

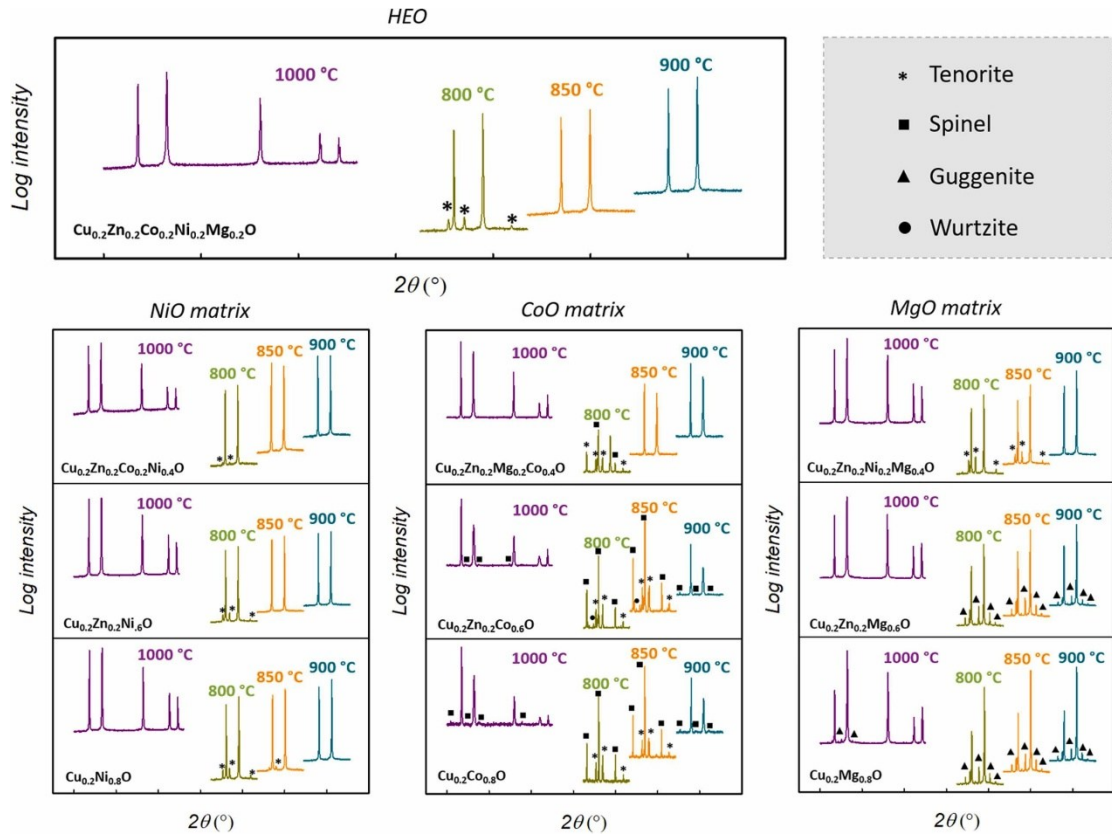


Figura 5. Pattern di diffrazione a raggi X registrati a 1000 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C per l'ossido ad alta entropia a cinque componenti (HEO, in alto) e per le rispettive composizioni secondarie, binarie, ternarie e quaternarie con matrice NiO, CoO e MgO (in basso). I simboli indicano la segregazione delle fasi secondarie come indicato nella legenda. Da Journal of the European Ceramic Society, 45 (2025) ²²

1.3 Supporto di Al_2O_3

Il supporto ideale per il processo catalitico esposto nella Sezione 1.2 deve soddisfare determinate caratteristiche: (1) struttura tale da permettere l'interazione dell'acqua di mare con la maggior quantità di catalizzatore possibile all'interno del sistema elettrochimico, (2) porosità

tali da garantire l'ancoraggio della fase attiva; l'impiego del catalizzatore sotto forma di polvere libera è infatti precluso poiché comporterebbe l'inevitabile perdita di materiale per trascinamento nel flusso dell'elettrolita limitandone il recupero e rischiando di ostruire componenti critici del sistema elettrochimico, (3) area superficiale elevata, e (4) adattabilità alle tecniche di sintesi prescelte per la preparazione delle prove.

Oltre a supporti di allumina commerciali, si può impiegare la stampa 3D come metodo per personalizzare e ottimizzare la forma e la dimensione del supporto, in modo da renderlo adeguato al reattore utilizzato.²³ La stampa 3D è una tecnica emergente per la fabbricazione delle ceramiche data la sua flessibilità e la possibile costruzione di oggetti con geometrie complesse. Il processo è attualmente ottimizzato per i polimeri e i metalli, lasciando spazio allo studio di stampa di materiali ceramici, al momento meno avanzata.²⁴

La stampa 3D di Al_2O_3 viene sempre più usata per la preparazione di supporti e catalizzatori strutturati con geometrie complesse, alta superficie specifica e buona resistenza meccanica.²⁵

In questo lavoro di tesi è stata usata α -allumina, con la struttura corindone, che corrisponde alla fase cristallina più stabile dell'ossido di alluminio. Essa appartiene al sistema cristallino trigonale e corrispondente al gruppo spaziale $R\bar{3}c$.

Gli ioni ossigeno formano un impaccamento esagonale compatto e gli ioni alluminio occupano i due terzi delle cavità ottaedriche disponibili tra gli strati di ossigeno.

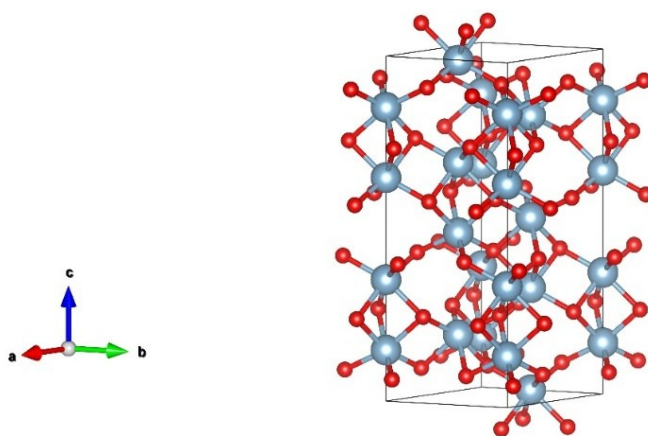


Figura 6. Struttura cristallina di Al_2O_3 con gruppo spaziale $R\bar{3}c$. Immagine generata con VESTA

La forte natura ionico-covalente dei legami Al-O e la compattezza della struttura contribuiscono a dare un'elevata durezza al materiale. L'allumina possiede inoltre un elevato punto di fusione, di circa 2070 °C, permettendone l'uso nei vari trattamenti termici.

1.4 Scopo della tesi

Nel contesto dell'elettrolisi disaccoppiata dell'acqua di mare per la produzione di idrogeno, la reazione di decomposizione dell'ipoclorito, ClO^- , rappresenta il passaggio chiave per chiudere il ciclo redox Cl^-/ClO^- e per rigenerare successivamente il mediatore redox. In assenza di un catalizzatore efficace per questa trasformazione, il ciclo non può essere chiuso, con ricadute negative sull'efficienza e la sostenibilità complessiva del processo.

La letteratura indica nel Co^{2+} la specie redox-attiva più promettente per la decomposizione dell'ipoclorito, sia sulla base di evidenze sperimentali sia di risultati teorici preliminari. Tuttavia, l'impiego di questo catione presenta una criticità fondamentale: in condizioni ossidanti, e quindi anche in aria, nonché a temperature di calcinazione moderate inferiori a circa 900 °C, il Co^{2+} tende a ossidarsi a Co^{3+} con conseguente formazione della fase spinello Co_3O_4 , meno attiva per la reazione di interesse.

Tali temperature di sintesi restano comunque preferibili, poiché consentono di ottenere materiali cristallini con dimensioni dei grani relativamente contenute e quindi con area superficiale più elevata, caratteristica favorevole per l'attività catalitica.

Alla luce di queste considerazioni, il presente lavoro di tesi si articola in due obiettivi principali. Il primo è quello di sintetizzare catalizzatori contenenti Co^{2+} come catione redox-attivo, con particolare attenzione alla stabilizzazione della fase *rocksalt* dell'ossido di cobalto (CoO). A tal fine sono stati preparati catalizzatori a base di ossido di cobalto supportato su allumina, variando sistematicamente le condizioni sperimentali per individuare quelle favorevoli alla stabilizzazione del catione prescelto. Le variabili investigate comprendono il metodo di sintesi, in particolare i percorsi sol-gel e idrogel, la temperatura e la durata della calcinazione, l'atmosfera di trattamento e il tipo di supporto impiegato.

Con il medesimo obiettivo di incrementare la stabilità del Co^{2+} , sono stati inoltre preparati ossidi ad alta entropia, derivati dal sistema prototipo $(\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ caratterizzati da un contenuto variabile di cobalto. Come discusso nella Sezione 1.2.2, la fase *rocksalt* negli ossidi ad alta entropia risulta stabile e monofasica in un intervallo di temperature più ampio rispetto ai corrispondenti sistemi binari e ternari, con inibizione dell'ossidazione del Co^{2+} nell'intervallo compreso tra 850 e 1000 °C.

Il secondo obiettivo, complementare al primo, riguarda l'ingegnerizzazione dei supporti di

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, corindone, e lo studio dell'interazione con la fase catalitica attiva.

In particolare, sono stati confrontati supporti commerciali e supporti preparati in laboratorio al fine di valutarne l'influenza sulla deposizione della fase attiva e sulla sua stabilità.

La stampa 3D è stata inoltre impiegata per progettare supporti con forma e dimensione compatibili con le specifiche del reattore elettrochimico, privilegiando geometrie complesse in grado di ottimizzare il contatto con la fase liquida. Si ricorda infatti che l'impiego del catalizzatore sotto forma di polvere libera è precluso poiché comporterebbe la perdita di materiale per trascinamento nel flusso dell'elettrolita e il rischio di ostruire componenti del sistema.

In questo quadro, la tesi è finalizzata alla caratterizzazione strutturale, morfologica e composizionale dei materiali ottenuti, al fine di individuare le condizioni di sintesi più favorevoli alla stabilizzazione del Co^{2+} .

3. Metodo sperimentale

Sono stati realizzati, a fine di studiarne le variazioni nella struttura e composizione di fase, dei catalizzatori di CoO con e senza supporto attraverso i due metodi di sintesi: sol-gel e idrogel. È stato successivamente seguito lo stesso metodo di sintesi con gli ossidi ad alta entropia, aventi la seguente composizione:

Stechiometria HEO	Abbreviazione
$(\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$	HEOCo2
$(\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.15}\text{Cu}_{0.15}\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.15})\text{O}$	HEOCo4

Al termine della sintesi e del trattamento termico, i campioni sono stati immediatamente sigillati con *Parafilm* per prevenire l'ossidazione della fase di CoO a Co_3O_4 per contatto con l'aria. Per le sintesi sono stati scelti i nitrati come precursori dei cationi in quanto economici, facilmente reperibili e solubili in acqua. Nella Tabella 1 sono stati riportati i nitrati utilizzati per le sintesi.

Precursore	Formula chimica	PM [g/mol]	Produttore	Purezza
Nitrato di cobalto (II) esaidrato	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.02	ThermoScientific	99%
Nitrato di rame (II) triidrato	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241.60	labKem	99%
Nitrato di nichel (II) esaidrato	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.80	ThermoScientific	99%
Nitrato di zinco (II) esaidrato	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.47	labKem	98%
Nitrato di magnesio (II) esaidrato	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.41	labKem	98-100%

Tabella 1. Precursori a base di nitrati impiegati per la preparazione dei campioni

Sono stati inoltre preparati dei catalizzatori di CoO, per estrusione manuale dello *slurry* a base di ossido di cobalto (II), utilizzando come precursore CoO commerciale (Sigma-Aldrich, polvere > 325 mesh). La formulazione è stata sviluppata secondo un approccio analogo a quello adottato per l'allumina (Sezione 3.2), al fine di valutarne la stampabilità e stabilizzazione della fase dopo il trattamento termico.

Elenco dei catalizzatori preparati

Di seguito vengono elencati i catalizzatori preparati nel corso di questo lavoro, organizzati per composizione e temperatura di calcinazione finale. Per ciascun campione è indicato il metodo di sintesi utilizzato (sol-gel o idrogel). La descrizione dei due metodi sarà fornita nei paragrafi successivi.

Catalizzatore	Trattamento Termico	Sol-gel	Idrogel
CoO senza supporto	1000 °C – 2h	✓	
	1000 °C – 12h	✓	
	1000 °C – 2h – Ar/H ₂	✓	
CoO su Al ₂ O ₃	950 °C – 2h	✓	✓
	1000 °C – 2h	✓	✓
	1000 °C – 12h	✓	
HEOCo2 su Al ₂ O ₃	1000 °C – 2h	✓	
HEOCo4 su Al ₂ O ₃	1000 °C – 2h	✓	✓

Tabella 2. Elenco dei catalizzatori preparati durante il lavoro di tesi. In tabella sono specificati il metodo di sintesi e i trattamenti termici.

Per quanto riguarda il supporto di allumina, sono stati utilizzati dei granuli di Al₂O₃ commerciali per le prove preliminari, successivamente dei granuli ottenuti per estrusione manuale dello *slurry*, e infine, attraverso l'uso della stampante 3D un supporto di geometria specifica per soddisfare i requisiti già menzionati.

3.1 Preparazione dei catalizzatori

3.1.1 Sintesi sol-gel

Molti materiali inorganici possono essere preparati attraverso il semplice mescolamento e riscaldamento di reagenti in polvere per ottenere il prodotto desiderato. Le condizioni di reazione sono relativamente facili da raggiungere ma ci sono alcuni svantaggi, come la disomogeneità del materiale iniziale. Infatti, quando si mescolano due o più polveri, la reazione può avvenire solo nelle zone di contatto tra i grani dei reagenti. Inoltre, la conversione completa è limitata dalla diffusione.

Come alternative, si hanno una serie di tecniche di *wet chemistry*, che includono coprecipitazione, processo idrotermale, metodi solvotermali e metodi sol-gel. L'ultima tecnica presenta particolari vantaggi, basati sulla possibilità di produrre un materiale allo stato solido da un precursore chimicamente omogeneo permettendoci di avere un maggiore controllo sulla morfologia e dimensione delle particelle.²⁶

La sintesi sol-gel rappresenta una delle tecniche più utilizzate per la preparazione di catalizzatori supportati, grazie alla possibilità di ottenere materiali altamente omogenei, con elevata area superficiale e buona dispersione della fase attiva. Nel caso del catalizzatore $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, tale metodo consente di distribuire uniformemente le specie di cobalto sulla superficie dell'allumina, migliorandone l'attività.

Per questo studio, è stata seguita una variante del metodo Pechini,²⁷ che ha luogo quando una molecola chelante nel passaggio iniziale forma una soluzione omogenea con i complessi metallici. Il metodo prevede la dissoluzione dei nitrati metallici in acqua distillata seguita dall'aggiunta di acido citrico (rapporto 1.1:1) come agente chelante.

Nel caso dei catalizzatori supportati, i granuli di allumina vengono addizionati alla soluzione prima della formazione del gel, permettendo l'impregnazione efficace del supporto e garantendo la penetrazione dei precursori metallici all'interno dei pori.

Il riscaldamento a 80-90 °C sotto agitazione per 12 ore sotto cappa porta alla formazione del gel. Segue un passaggio di essiccazione in muffola a 270 °C per 2 ore, durante il quale vengono rimossi i residui acquosi e organici e si favorisce la decomposizione termica dei nitrati. La polvere risultante viene sottoposta a una calcinazione a 700 °C per 2 ore, promuovendo la formazione della fase cristallina desiderata. Successivamente, viene macinato blandamente il prodotto ottenuto in un mortaio così da proseguire con la calcinazione finale. Per stabilizzare la struttura stabile ad alta temperatura, si procede con un raffreddamento rapido a temperatura ambiente mediante quenching, ove applicabile.

Inoltre, tra i trattamenti termici testati, è stata condotta una prova specifica in atmosfera riducente di argon/idrogeno (Ar/H_2). Questo tipo di trattamento è stato implementato con l'obiettivo di modulare lo stato di ossidazione del cobalto, favorendo la stabilizzazione del *rocksalt* (CoO) a discapito della fase spinello (Co_3O_4).

Solo nel caso dei catalizzatori senza supporto, la polvere è stata preventivamente pastigliata prima del trattamento termico.

3.1.2 Sintesi idrogel

Gli idrogel sono delle reti polimeriche con la capacità di contenere e conservare una grande quantità d'acqua. La sintesi idrogel, variante della sintesi sol-gel, sfrutta la formazione di questa rete polimerica tridimensionale che intrappola i cationi metallici in modo omogeneo.²⁸ Durante la calcinazione, la parte organica viene eliminata e gli ioni metallici si ossidano formando l'ossido desiderato; il vantaggio principale è l'elevata omogeneità di miscelazione, fondamentale per gli HEO dove serve una distribuzione uniforme di cinque o più cationi.²⁹

La metodologia seguita, descritta nei paragrafi successivi, si basa sul protocollo riportato nello studio di Tredici et al.³⁰, opportunamente adattato alle esigenze del presente studio.

Tutti i reagenti e solventi sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. La rete idrogel è stata ottenuta per copolimerizzazione di polietilen glicole dimetacrilato (PEG-DMA) e trimetilpropano benzoato diacrilato, utilizzando metanolo come solvente.

Come precursori metallici sono stati usati i nitrati dei cationi corrispondenti a seconda del catalizzatore desiderato (CoO o HEO).

La soluzione di partenza era quindi composta da ~30% in peso di MeOH, ~40% di PEG-DMA, ~7.5% di trimetilpropano benzoato diacrilato e ~12,5% di precursore metallico. La soluzione è stata successivamente scaldata per 30 min a 100 °C fino alla reticolazione del gel.

Nel caso dei catalizzatori supportati, i granuli di allumina sono stati addizionati alla soluzione prima della formazione del gel. La degradazione termica è stata eseguita in muffola. I campioni sono stati riscaldati a 200 °C per 2 ore, successivamente portati a 700 °C (5 °C/min) e mantenuti in temperatura per 2 ore.

Infine, le polveri sono state trattate in forno per la calcinazione finale, con temperatura variabile da 950 a 1000 °C a seconda della prova. Al fine di mantenere la fase desiderata, si è proceduto, ove possibile, a un rapido raffreddamento del campione fino a temperatura ambiente mediante *quenching*.

3.2 Supporto di Al₂O₃

Con l'obiettivo di individuare un supporto idoneo alla deposizione della fase attiva, è stata sviluppata e ottimizzata una formulazione a base di α -Al₂O₃ adatta alla stampa 3D mediante robocasting. Nel seguito, il termine *slurry* verrà utilizzato per indicare la sospensione di α -Al₂O₃ messa a punto per l'estrusione e per la successiva stampa 3D mediante robocasting.

In questa sezione vengono descritti la preparazione dello *slurry*, i parametri di stampa e le condizioni di sinterizzazione adottate per ottenere manufatti meccanicamente stabili, successivamente valutati come possibili supporti catalitici.

La polvere di allumina impiegata come supporto è SMA6 (Baikowski), costituita da α -Al₂O₃ di purezza 4N (99.999%) in forma nanometrica. La purezza di fase è stata confermata mediante diffrazione ai raggi X.

3.2.1 Preparazione del robocasting *slurry*

La polvere di α -Al₂O₃ è stata mescolata con una soluzione acquosa di Pluronic (P-123; SigmaAldrich, MW5800) al 25%.

L'alto contenuto di polveri porta alla formazione di una miscela eccessivamente viscosa, rendendo difficile il mescolamento e l'omogeneizzazione. Si risolve il problema seguendo un metodo sviluppato in precedenza da (Airoldi et al.).³¹ La procedura sfrutta un sistema di due siringhe collegate: i componenti del colloide vengono caricati senza mescolarli in una siringa da 50 mL (Nordson EFD) che poi viene unita a una seconda siringa vuota tramite un accordo *luer-luer*. L'intero sistema viene raffreddato sotto i 10 °C con un frigorifero o una cella Peltier; a questa temperatura, le miscele di *Pluronic* e acqua hanno bassa viscosità grazie alla transizione di gel.³² La miscela viene quindi spinta avanti e indietro tra le due siringhe per due ore, e la forte sollecitazione di taglio garantisce una distribuzione omogenea dei componenti. Alla fine, le siringhe vengono separate e quella contenente lo *slurry* viene montata direttamente sulla stampante al fine di evitare spreco di materiale o evaporazione del solvente.

Inizialmente, i supporti catalitici sono stati preparati per estrusione manuale, depositando granuli di *slurry* con una grandezza di circa 5x4 mm a forma di goccia, in modo analogo alla formatura di "biscotti". Questa morfologia è stata scelta perché la geometria convessa delle gocce massimizza l'area superficiale esposta.

Una volta completata la caratterizzazione del catalizzatore su questi supporti, sono stati realizzati anche supporti stampati in 3D.

3.2.2 Processo di stampa

Si precisa che l'attività sperimentale ha compreso uno screening preliminare più ampio, con numerose prove di ottimizzazione dei parametri di estrusione. In Tabella 3 sono tuttavia

riportate esclusivamente le configurazioni più significative. I campioni hanno mostrato caratteristiche tali da renderli potenzialmente idonei al loro impiego come supporti.

Campione	Infill Green Body [%]
Al-30-2	30%
Al-40-2	40%
Al-40-5	40%

Tabella 3. Schema riassuntivo dei parametri strutturali e geometrici dei cilindri di allumina stampati.

Stampante 3D e modellazione.

I campioni sono stati preparati utilizzando una stampante a delta inversa costruita su misura, Figura 7.

La stampante è controllata dal firmware open-source *Repetier*, installato su una scheda elettronica *Mega tronics*. Il movimento del piatto è garantito da un sistema meccanico composto da aste in fibra di carbonio (leggere e rigide), giunti IGUS, motori passo-passo 17, cinghie G2.5 e guide lineari *Schneeberger* che assicurano la precisione.

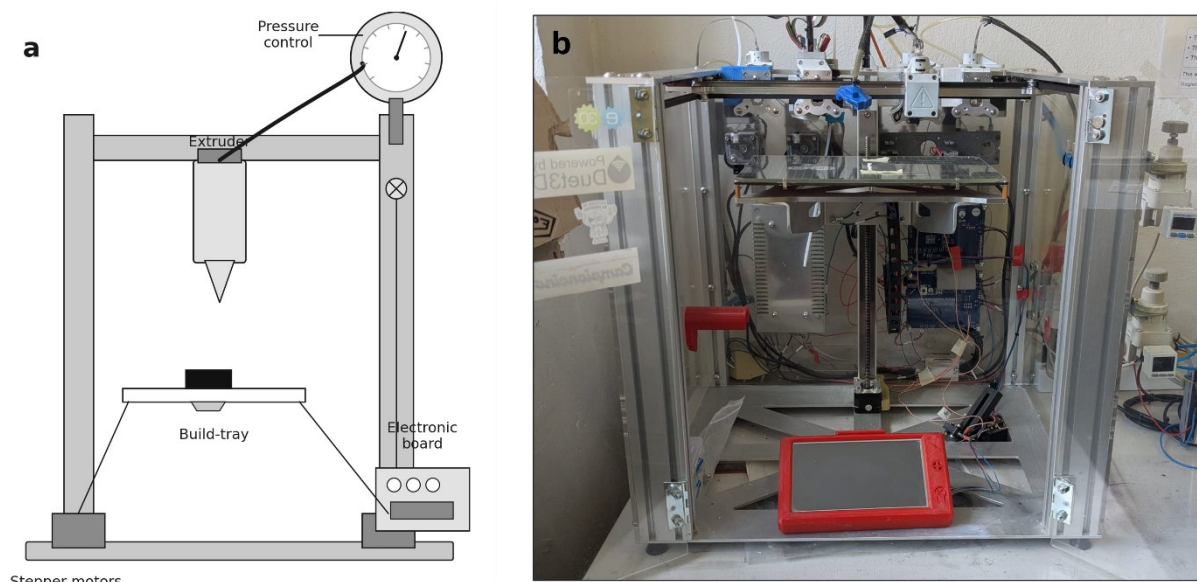


Figura 7. Rappresentazione schematica (a) e foto (b) della stampante a delta inversa utilizzata in questo lavoro di tesi.

L'estrusione dello *slurry* avviene tramite il controllo delle siringhe da valvole solenoidi che regolano la pressione di gas. Il funzionamento è analogo a quello di una stampante

convenzionale: quando la valvola si apre, il gas spinge lo stantuffo ed estrude il materiale; quando si chiude, la pressione diminuisce e l'estrusione si arresta, consentendo di avere il classico movimento di retrazione.

Gli ugelli utilizzati sono coni in plastica con un diametro di apertura compreso da 0.2 e 1.0 mm (Nordson EFD) scelti in base alla viscosità dell'*inchiostro* e alla risoluzione desiderata.

Per generare i modelli tridimensionali è stato utilizzato *Fusion 360* (Autodesk), un software di modellazione parametrica. I modelli CAD sono stati poi importati in *Ultimaker Cura*, un software di slicing open-source, che converte i file STL in *g-code* comprensibili dalla stampante.

Processo di estrusione

Il processo di estrusione via *robocasting* è stato eseguito mantenendo costanti i parametri di deposizione per l'intero set di prove di stampa. Nello specifico, lo slurry è stato estruso attraverso un ugello conico con diametro 0.4 mm, impostando un'altezza del singolo *layer* pari a 0.32 mm, una velocità di estrusione pari a 1 mm/s e una velocità di traslazione della testina di 7 mm/s. La deposizione del materiale ha seguito un pattern di riempimento geometrico di tipo *zig-zag*.

Per garantire l'uniformità del flusso durante la deposizione, il processo di robocasting è stato condotto a temperatura ambiente. Qualora l'azione meccanica prolungata determinasse un incremento termico locale dell'*inchiostro*, con conseguente alterazione della viscosità, il sistema veniva riportato al di sotto di 10 °C per ristabilire le condizioni reologiche idonee, consentendo un efficace rimescolamento e la completa omogeneizzazione del fluido. Dopo il raffreddamento, l'*inchiostro* veniva nuovamente stabilizzato a temperatura ambiente prima di riprendere le operazioni di stampa

3.2.3 Processo di sinterizzazione

Per definire le condizioni di sinterizzazione, i campioni sono stati trattati in forno a 1200, 1300 e 1400 °C, mantenendo in tutti i casi un'isoterma di 12 ore. Le prove sono state eseguite in un forno *Carbolite* (TF1 16/60/300).

Durante la sinterizzazione si verifica la progressiva rimozione della componente organica dello *slurry*, associata alla perdita del *Pluronic*. Al termine di ciascun trattamento, la resistenza meccanica dei campioni è stata valutata qualitativamente.

4. Caratterizzazione

4.1 Diffrazione a raggi X

La diffrazione a raggi X è una tecnica non distruttiva usata per la caratterizzazione dei materiali. Fornisce informazioni sulla struttura, fase, orientazioni cristallografiche preferenziali e altri parametri strutturali come dimensione dei grani, strain e difetti cristallini.³³

I picchi di diffrazione a raggi X sono prodotti dall'interferenza costruttiva di un fascio monocromatico scatterato ad un angolo specifico da ogni set di piani reticolari all'interno del campione. L'intensità dei picchi dipende dalla distribuzione degli atomi nel cristallo, riconducibili a informazioni delle posizioni atomiche nel materiale³⁴

L'equazione di Bragg mostra come la diffrazione da parte dei piani cristallografici contenga informazioni sulle distanze interplanari.

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

In cui n è l'ordine di diffrazione, λ è la lunghezza d'onda dei raggi X, d_{hkl} è la distanza interplanare e θ è l'angolo tra il fascio incidente e la normale del piano reticolare riflettente. Per identificare un materiale ignoto si acquisisce un diffrattogramma, contenente i valori degli angoli di diffrazione (2θ) e le relative intensità, che viene poi confrontato con un *database* di riferimento.

L'anatomia del diffrattometro è mostrata in Figura 8. Lo strumento è composto da un sistema di contenimento con schermatura contro le radiazioni, un goniometro, un tubo a raggi X, filtri, un generatore, un rivelatore e un sistema di elaborazione dei dati. I tubi a raggi x possono avere diversi target di radiazione come Mo, Co, Cu, Fe, Cr e W. L'apertura della slitta di divergenza angolare controlla quanta radiazione entra/esce dal fascio e quanto di essa viene registrata, influenzando direttamente l'intensità diffratta, forma di picco e fondo. La slitta fisica che definisce l'apertura lineare controlla la dimensione del fascio e intensità.

Per le analisi di questo lavoro di tesi, sono state depositate sulla superficie di un portacampione a fondo zero, delle piccole quantità di polvere. Queste vengono poi distribuite uniformemente, evitando la formazione di accumuli o disomogeneità superficiali. Per ottenere una superficie piana e complanare al piano del portacampione, la polvere viene compattata e livellata.

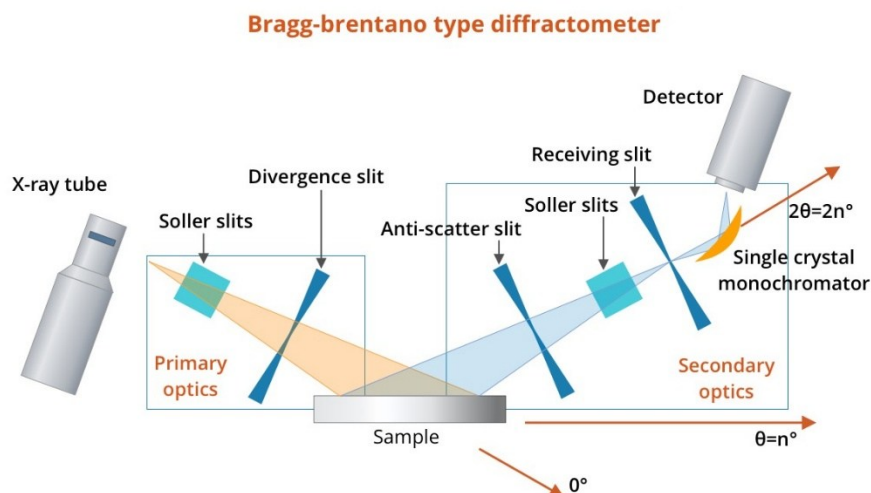


Figura 8. Diagramma schematico di un diffrattometro a raggi X. Si mostra l'interazione dei raggi X con un campione e il ruolo delle ottiche primarie e secondarie nelle analisi di diffrazione. ³⁵

Per questi esperimenti è stato utilizzato un diffrattometro Bruker D6 con geometria Bragg Brentano controllato dal software Bruker DIFFRAC.SUITE. L'angolazione del fascio è gestita da un goniometro, un apparato meccanico che controlla la posizione della sorgente e del rivelatore rispetto al campione, che invece rimane fermo. Lo strumento utilizzato monta una sorgente a tubo di Coolidge con anodo di Cu che produce una radiazione con una lunghezza d'onda doppia $K_{\alpha 1}=1.5406 \text{ \AA}$ e $K_{\alpha 2}=1.5444 \text{ \AA}$.

Le misure di diffrazione sono state eseguite su tutti i campioni nelle medesime condizioni sperimentali, ovvero con un tubo, operante a una tensione di 40 kV e una corrente di 30 mA. I diffrattogrammi sono stati acquisiti nell'intervallo angolare 2θ compreso tra 15° e 90° , adottando uno step angolare di 0.03° e un tempo di conteggio di 1.0 s. La raccolta dei dati è stata effettuata mediante un rivelatore allo stato solido unidimensionale (SSD160) e impostando l'ampiezza della fenditura motorizzata a 1 mm.

Si fa presente che l'impiego di una sorgente CuK_α in presenza di cobalto all'interno del campione induce un fenomeno di fluorescenza; ciò avviene in quanto l'energia della radiazione incidente risulta superiore all'energia di assorbimento del cobalto stesso. Di conseguenza, i pattern XRD registrati e riportati presentano un rumore di fondo (*background*) notevolmente intenso.

4.2 Raffinamento Rietveld

I diffrattogrammi sono stati analizzati mediante raffinamento Rietveld utilizzando il software GSAS-II.

Il raffinamento di Rietveld è un metodo che utilizza tutto il profilo di diffrazione in polvere per ottenere parametri strutturali e frazioni di fase affidabili.³⁶

I passaggi chiave per il metodo Rietveld sono: raccolta dati, modellazione del fondo, scelta della funzione del picco, raffinamento dei parametri di profilo e dei parametri strutturali, uso di vincoli geometrici.

In GSAS e GSAS-II questo schema viene implementato in modo operativo: a partire da dati di laboratorio, come nel caso di questa tesi, o da sorgenti neutroniche/sincrotroniche, si costruisce un modello di strumento e di struttura, si calcola il pattern teorico e lo si raffina con un algoritmo ai minimi quadrati per minimizzare la differenza tra pattern calcolato e pattern sperimentale. Dal raffinamento è possibile ottenere parametri di cella, posizioni atomiche, fattori termici e frazioni di fase. L'intensità di un generico punto i dello spettro è espressa dalla seguente equazione:

$$I_i^{calc} = S_F \sum_{j=1}^{N \text{ phases}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N \text{ peaks}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i$$

dove S_F è il fattore di scala globale; f_j e V_j rappresentano la frazione di fase e il volume della cella unitaria per la fase j ; $F_{k,j}$ è il fattore di struttura cristallina del picco k della fase j ; L_k è il fattore di Lorentz e polarizzazione, S_j è la funzione di profilo (tipicamente pseudo-Voigt) che descrive la forma del picco; $P_{k,j}$ è il parametro di preferenza di orientamento; A_j rappresenta gli assorbimenti correttivi; bkg_i è il contributo di fondo.³⁷

Il metodo, ideato da Hugo Rietveld nel 1969,³⁸ valuta la qualità e la convergenza del raffinamento svolto con degli indici descrittivi, comunemente definite come figure di merito (*R-factors*). I parametri principali monitorati durante il calcolo sono i seguenti:

- R_{wp} (*Weighted Profile R-factor*)

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (I_i^{obs} - I_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (I_i^{obs})^2} \right]^{1/2}$$

Un valore di R_{wp} molto basso non indica necessariamente un raffinamento eccellente: il denominatore, che somma tutte le intensità sperimentali, può rendere il rapporto

artificialmente piccolo quando il diffrattogramma presenta un contributo di background elevato. Per questo motivo bisogna considerare R_{wp} in relazione con altri fattori.

- R_{exp} (*Expected R-factor*)

$$R_{exp} = \left[\frac{M - P}{\sum_i w_i (I_i^{obs})^2} \right]^{1/2}$$

Rappresenta il valore teorico minimo raggiungibile da R_{wp} , calcolato in base alla statistica dei dati. Dipende dal numero di punti del profilo (M), dal numero di parametri raffinati (P) e dalla quantità complessiva dei dati (tempo di conteggio e intensità del *background*).

- χ^2 o **GOF** (*Goodness of Fit*)

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

Rappresenta il rapporto tra il fattore di profilo calcolato e quello sperimentale. Un valore prossimo all'unità indica un modello teorico che descrive in modo adeguato i dati sperimentali. Valori significativamente superiori a 1 suggeriscono un affinamento incompleto o un modello inadeguato, mentre valori inferiori possono indicare una sovrastima delle incertezze dei dati o un numero eccessivo di parametri raffinati.³⁹

Nel presente lavoro, il affinamento Rietveld è stato impiegato per quantificare le fasi presenti e per determinare le proprietà microstrutturali dei campioni.

In particolare, sono stati usati i CIF (*Crystallography Information File*), ottenute dalle banche dati: COD (*Crystallography Open Database*) o AMCSD (*American Mineralogist Crystal Structure Database*). Per ogni fase, i parametri di cella e il gruppo spaziale riportati nella Tabella 4 corrispondono ai valori di riferimento utilizzati all'inizio del affinamento.

Fase	Gruppo spaziale	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Fonte
CoO	$Fm\bar{3}m$	4.263	4.263	4.263	90	90	90	COD 1533087
Co ₃ O ₄	$Fd\bar{3}m$	8.1439	8.1439	8.1439	90	90	90	AMCSD 0007480
CoAl ₂ O ₄	$Fd\bar{3}m$	8.1063	8.1063	8.1063	90	90	90	AMCSD 0006558
Al ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	4.7554	4.7554	12.991	90	90	120	COD 1000059

Tabella 4. Parametri cristallografici delle fasi di riferimento utilizzate nel raffinamento Rietveld

Il raffinamento è stato condotto seguendo il seguente protocollo: è stato modellato il background mediante un polinomio di Chebyshev, seguito dall'ottimizzazione dell'errore di zero e della costante reticolare. Di seguito, nei campioni costituiti da una o due fasi è stato raffinato il fattore di scala, mentre nei sistemi a tre fasi sono state raffinate le frazioni in peso delle specie presenti. Successivamente sono stati raffinati: la dimensione dei cristalliti (*crystallite size*), grandezza responsabile dell'allargamento angolare legato alla ridotta dimensione dei cristalliti, e microdeformazione (*microstrain*) per catturare l'allargamento dei picchi legato a difetti reticolari. Il processo si è concluso con il raffinamento dei parametri termici.

4.3 Microscopio elettronico a scansione – Spettroscopia a dispersione di energia

Per osservare la morfologia del catalizzatore e del supporto al variare delle tecniche di sintesi, e per investigare la diffusione dei cationi contenuti nel catalizzatore all'interno del supporto, i campioni sono stati inglobati in una resina epossidica e successivamente sottoposti a osservazione con il microscopio elettronico a scansione (SEM). Sono state inoltre esaminate le polveri residue, con l'obiettivo di caratterizzare la morfologia e la dimensione dei grani al variare del metodo di preparazione. In questo caso, le polveri sono state depositate su uno *scotch* di grafite adesivo montato su *stub*, al fine di garantire un'adeguata adesione e buona conducibilità elettrica.

Tutti i campioni, sia quelli inglobati in resina sia le polveri depositate su *stub*, sono stati rivestiti di grafite mediante *sputtering*, per ottenere uno strato sottile conduttivo in grado di minimizzare gli effetti di carica elettrica e ridurre i danni indotti dal fascio di elettroni.

La *Scanning Electron Microscopy (SEM)* è una tecnica versatile utilizzata per ottenere immagini ad alta risoluzione e informazioni sulla superficie dei campioni. L'utilizzo di un fascio di elettroni come sorgente genera immagini a risoluzione maggiore rispetto a quelle ottenute con un microscopio ottico. Il microscopio genera il fascio, che interagirà con il campione, per poi raccogliere i segnali diversi con il detector. Successivamente, le immagini sono viste in tempo reale in uno schermo esterno con un software che collega la posizione del fascio con l'intensità di elettroni acquisita dal detector.⁴⁰

La scelta del *SEM* risiede sulla possibilità di poter ottenere delle immagini da un'elevata risoluzione e ingrandimento; gioca un ruolo importante anche la profondità di campo che definisce la porzione dell'immagine effettivamente a fuoco.

Lo strumento consiste nei seguenti componenti: (a) sorgente per generare elettroni (b) colonna per il trasporto e focalizzazione del fascio grazie alla presenza di lenti elettromagnetiche (c) sistema di deflessione (d) detector di elettroni per elettroni secondari e backscattering (e) camera per il campione (f) sistema informatico per osservare le immagini scannerizzate e una *keyboard* per controllare il fascio degli elettroni.⁴¹

Gli elettroni vengono prodotti nella sorgente (a) nella parte iniziale della colonna (b) e accelerati in quest'ultima con un potenziale di accelerazione da 1 keV a 30 keV. Il diametro del fascio viene ridotto con delle lenti e aperture specifiche. La lente finale nella colonna è la lente dell'obiettivo, che quindi focalizza il fascio sulla superficie. Il campione viene montato in una camera sottovuoto, il valore della pressione dipenderà dal disegno dello strumento. I segnali che fuoriescono dopo l'interazione con la materia vengono raccolti da un detector.

Gli elettroni penetrano il campione per poi interagire con gli atomi con una profondità che dipende dal potenziale di accelerazione degli elettroni primari, che vengono dalla sorgente, e dalla densità del campione. Si possono generare molti segnali tra cui: elettroni secondari, elettroni di *backscattering* e i raggi X.

I raggi X sono emessi quando un elettrone di un atomo ionizzato occupa una lacuna a un livello energetico più interno. La differenza tra i due livelli energetici è equivalente all'energia di raggi X e può essere usata per identificare l'atomo in esame.⁴²

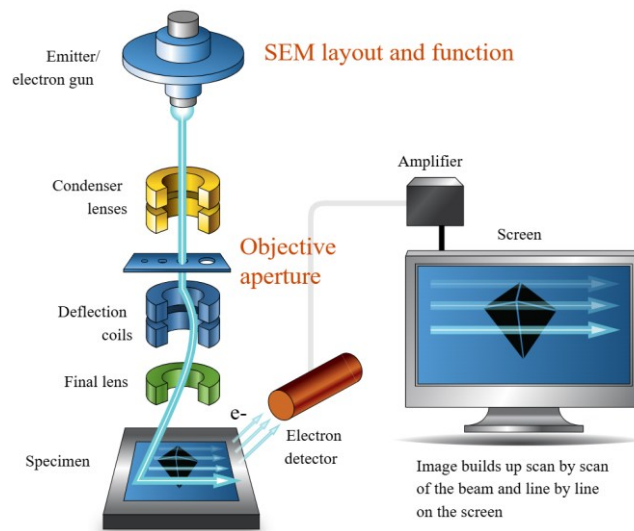


Figura 9. Rappresentazione strutturale di un SEM ³⁵

Come sorgente, è molto comune l'utilizzo di un filamento di Tungsteno, che funziona tramite riscaldamento per la produzione di elettroni. Gli svantaggi di questo filamento sono legati all'utilizzo di temperature elevate, che causano la degradazione graduale della sorgente mettendo a rischio il funzionamento del sistema. ⁴³

Un altro tipo di catodo è il *Field Emission Gun* (FED). Quando una carica negativa viene applicata su questo catodo di forma appuntita, il campo elettrico si concentra all'estremità più piccola. Una volta raggiunto un campo di magnitudine di circa 10 V/nm, la barriera di potenziale diminuisce ed è possibile l'effetto tunnel che promuove la fuoriuscita dell'elettrone al catodo. Solitamente si usa Tungsteno per la sua resistenza meccanica, ma possono essere usati anche dei nanotubi di carbonio o silicio.⁴⁴

L'informazione che proviene dal microscopio a scansione elettronica consiste nello scan localizzato in uno spazio bidimensionale (x e y) e un set corrispondente di intensità ricavate dai detector che possono monitorare le interazioni campione – elettrone.

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Combinando un microscopio elettronico a scansione con una spettroscopia a raggi X a dispersione di energia, è possibile osservare la morfologia di una superficie ad altissimo

ingrandimento e, nello stesso punto, determinare quali elementi chimici sono presenti e in quale quantità.⁴³

L'EDX misura i raggi X caratteristici emessi dagli atomi seguito all'interazione con il fascio elettronico, fornendo un'analisi elementare di tipo semi-qualitativo o quantitativo. Mediante un rivelatore allo stato solido si misura l'energia di ciascun fotone emesso, generando uno spettro in cui l'ascissa rappresenta l'energia, generalmente espressa in keV, mentre l'ordinata corrisponde all'intensità del segnale, espressa come numero di conteggi.⁴⁵ I picchi presenti nello spettro consentono di identificare gli elementi chimici, mentre la loro intensità fornisce un'indicazione della relativa abbondanza.

Nel caso delle analisi lungo una linea, o *line scan*, il segnale EDX viene acquisito in punti successivi lungo una traiettoria definita sulla superficie del campione. In questo caso, l'ascissa rappresenta la posizione lungo la linea di scansione, espressa in unità di distanza o unità arbitrarie proporzionali ad essa, mentre l'ordinata riporta l'intensità del segnale associato ai diversi elementi. Tale modalità consente di seguire la distribuzione spaziale degli elementi e di evidenziare eventuali gradienti di concentrazione o fenomeni di diffusione.

Le analisi riportate nel presente lavoro sono state eseguite mediante un *SEM TESCAN Mira 3 XMU*, presente presso il Centro Interdipartimentale di Studi e Ricerche per la Conservazione del Patrimonio Culturale (CISRic)

5. Risultati e discussioni

In questo capitolo vengono discussi i risultati sperimentali, con particolare attenzione alla relazione tra i metodi di sintesi adottati e le proprietà strutturali e morfologiche dei catalizzatori ottenuti. Come descritto nella Sezione 3, i campioni esaminati sono costituiti a base di ossidi di cobalto e ossidi ad alta entropia preparati mediante protocolli differenti in funzione della natura del supporto di Al_2O_3 .

La caratterizzazione comprende l'analisi dei diffrattogrammi, l'identificazione delle fasi cristalline e la loro quantificazione tramite raffinamento Rietveld, seguita dall'osservazione morfologica al SEM. I dati sono stati organizzati in grafici comparativi e tabelle riassuntive, così da facilitare il confronto tra i diversi campioni.

Una volta raccolti i pattern di diffrazione a raggi X, le fasi cristalline presenti in ciascun campione sono state identificate con il *software HighScore Plus*. Il pattern è stato successivamente raffinato mediante il metodo Rietveld utilizzando *GSAS-II*. Al fine di evitare una ridondanza eccessiva nel testo, il raffinamento viene presentato in dettaglio per due campioni rappresentativi: (a) *CoO senza supporto, trattamento termico a 1000 °C per 2h e quenching* e (b) *CoO su supporto ottenuto dallo slurry di allumina sinterizzato, trattamento termico a 1000 °C per 12 ore e quenching*.

Per tutti gli altri campioni, i risultati dei raffinamenti sono stati raccolti in maniera sistematica all'interno di tabelle riassuntive.

Si specifica che il raffinamento Rietveld è stato eseguito utilizzando i diffrattogrammi originali grezzi. Tuttavia, per finalità grafiche e per assicurare un migliore confronto tra campioni diversi, i pattern verranno mostrati a seguito di sottrazione del background.

Salvo dove diversamente indicato nel testo, i grafici nel presente capitolo sono stati ottenuti mediante il software *Sigma Plot*.

5.1 Catalizzatori a base di CoO

5.1.1 Catalizzatore senza supporto

Il primo stadio dello studio è dedicato alla caratterizzazione strutturale dei campioni di ossido di cobalto in forma non supportata, sintetizzati tramite la variante Pechini del metodo sol-gel. Questa analisi preliminare è necessaria per comprendere l'evoluzione termica e la stabilità delle

fasi cristalline dell'ossido di cobalto isolato, prima di procedere allo studio dei sistemi supportati su allumina.

Pattern XRD e raffinamenti

CoO calcinato a 1000 °C per 2 ore. Viene discusso in dettaglio il raffinamento eseguito sul campione non supportato, calcinato a 1000 °C per 2 ore, in aria, seguito da *quenching*.

Il diffrattogramma in Figura 10 è stato riportato *as-measured*. Il profilo sperimentale mostra un background intenso, legato a un effetto di fluorescenza del cobalto indotta dalla radiazione incidente del rame, la cui energia è prossima alla soglia di assorbimento K dell'elemento in esame.

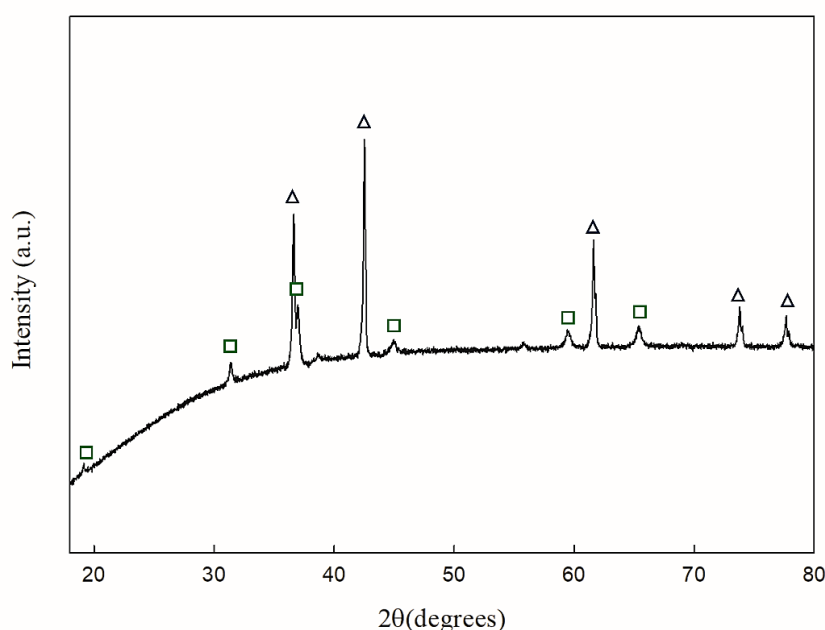


Figura 10. Pattern di diffrazione a raggi X *as-measured* del campione di CoO calcinato a 1000 °C per 2 ore. I triangoli blu (Δ) indicano i picchi riflessi della fase principale CoO (*rocksalt*), mentre i quadrati verdi (◻) contrassegnano i picchi della fase secondaria Co₃O₄ (spinello)

I parametri strutturali derivati dal raffinamento Rietveld, i volumi delle celle elementari e i parametri di bontà del raffinamento sono riportati nella Tabella 6.

È illustrato inoltre il risultato finale del raffinamento nella Figura 11, in cui si osservano: il profilo sperimentale osservato (*obs*), quello calcolato dal modello (*calc*) e la relativa differenza (*diff*). Le barre verticali indicano le posizioni angolari dei picchi di Bragg per ogni fase presente.

Parametro	CoO	Co ₃ O ₄
Gruppo spaziale	$Fm\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$
a (Å)	4.2521(8)	8.0642(9)
Volume di cella (Å ³)	76.883(4)	524.36(18)
Frazione di fase (%wt)	68.5(6)	31.5(6)

$R_{wp}=1.129\%$; $R_{exp}=3.2\%$; $\chi^2=2.64$; punti osservati: 3971; parametri raffinati: 7

Tabella 5. Parametri cristallografici del profilo, volumi di cella elementare e indici statistici della bontà del fit estratti dal raffinamento Rietveld del campione di CoO calcinato a 1000 °C per 2 ore

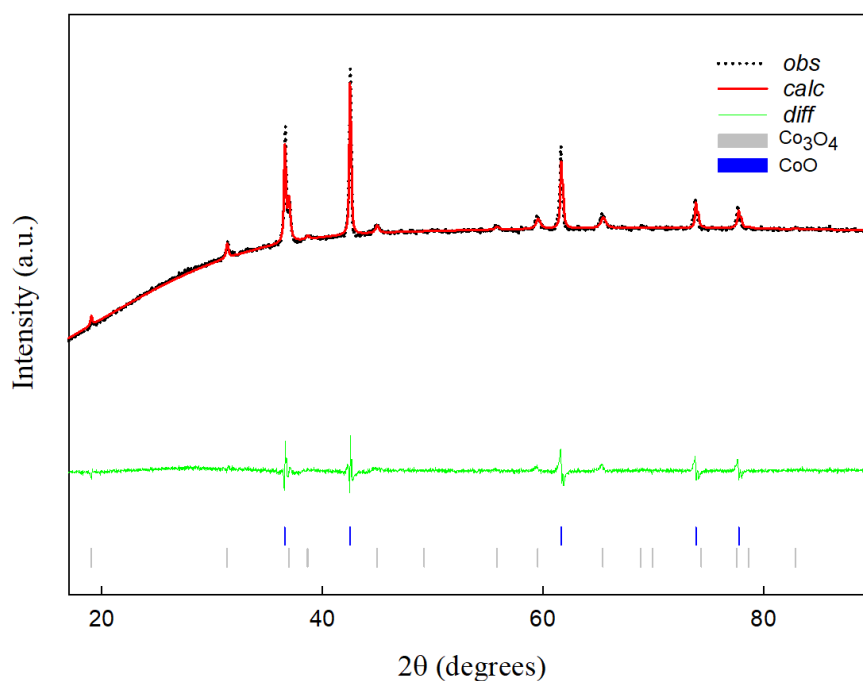


Figura 11. Profilo di raffinamento Rietveld eseguito sui dati XRD del campione CoO calcinato a 1000 °C per 2 ore. Sono presenti: il diffrattogramma sperimentale (*obs*), calcolato (*calc*) e la loro differenza (*diff*). Le barre verticali sono riferite alle posizioni calcolate delle riflessioni di Bragg per le fasi CoO e Co₃O₄.

Il buon accordo tra pattern sperimentale e pattern calcolato del raffinamento Rietveld ottenuto consente di considerare affidabile la quantificazione delle fasi presenti.

Confronto tra i campioni di CoO. La Figura 12 mostra i diffrattogrammi dei campioni, ottenuti a seguito di diversi trattamenti termici in termini di temperatura, tempo di sintesi e atmosfera.

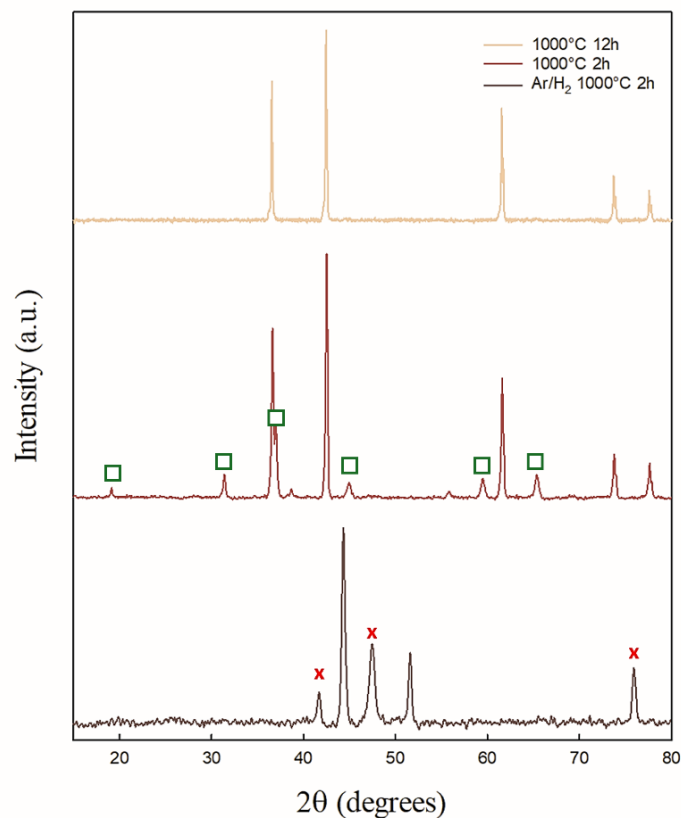


Figura 12. Confronto tra i pattern di diffrazione a raggi X di campioni di CoO non supportati soggetti a diversi trattamenti termici: calcinazione in aria a 1000 °C per 12h (in alto), a 1000 °C per 2h (in centro) e trattamento in atmosfera riducente Ar/H₂ per 2h (in basso). I quadrati verdi (□) contrassegnano la fase secondaria Co₃O₄, e le (x) indicano i picchi del cobalto metallico.

Tutti i pattern sperimentali sono stati analizzati mediante il metodo di raffinamento Rietveld per estrarre informazioni quantitative sulle frazioni di fase e i parametri reticolari. I risultati numerici sono raccolti all'interno della Tabella 6.

L'analisi dei parametri di cella mostra un'elevata coerenza con i dati riportati in letteratura; nello specifico, si evidenzia un parametro di circa $a \approx 4.26 \text{ \AA}$ per la fase CoO con gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$ ⁴⁶, e un valore di circa $a \approx 8.08 \text{ \AA}$ per la fase secondaria Co₃O₄ con gruppo spaziale $Fd\bar{3}m$.⁴⁷

Trattamento	Fase	wt%	a (Å)
1000 °C, 2h (Q)	CoO	68.5(6)	4.2521(8)
	Co ₃ O ₄	31.5(6)	8.0642(9)
1000 °C, 12h (Q)	CoO	95.1(6)	4.257(1)
	Co ₃ O ₄	4.9(6)	8.060(1)
1000 °C, 2h Ar/H ₂	Co metallico	-	-
	CoO	-	-

Tabella 6. Risultati quantitativi dei raffinamenti Rietveld eseguiti su campioni di CoO in funzione dei parametri del trattamento termico (temperatura, tempo e atmosfera): frazioni di fase (wt%) delle fasi cristalline e i relativi parametri reticolari a (Å). La (Q) indica che è stato eseguito un raffreddamento rapido, quenching.

Il confronto tra i diversi trattamenti evidenzia il ruolo della cinetica e della velocità di raffreddamento nella stabilizzazione dello stato di ossidazione del cobalto. Si può infatti notare che il trattamento di 2 ore a 1000°C non è sufficiente a stabilizzare la fase *rocksalt*. L'aumento del tempo di calcinazione da 2 a 12 ore a 1000 °C determina invece un incremento della fase desiderata a scapito dello spinello, indicando una maggiore stabilizzazione del Co²⁺. Tale equilibrio resta tuttavia sensibile all'efficacia del quenching, poiché un raffreddamento meno rapido favorisce la ricomparsa di Co₃O₄.

La prova in atmosfera riducente Ar/H₂ è stata introdotta per favorire la stabilizzazione del CoO. Tuttavia, le condizioni adottate si sono rivelate eccessivamente riducenti, portando alla comparsa di cobalto metallico. Per questo motivo, il trattamento più efficace per ottenere Co²⁺ è risultato quello basato su calcinazione prolungata seguita da quenching.

5.1.2 Catalizzatore supportato su α -Al₂O₃ commerciale

La seconda fase del lavoro ha riguardato la deposizione di CoO su un supporto commerciale di allumina, con l'obiettivo di valutare il comportamento della fase attiva in una configurazione adatta all'utilizzo nel reattore elettrochimico.

La preparazione di questi campioni segue la procedura descritta nella Sezione 1.2.1, nella quale l'ossido di cobalto viene ottenuto mediante sintesi a sol-gel. In questo caso, i supporti commerciali di α -Al₂O₃ sono stati introdotti nel sistema in proporzione 4:1 rispetto a CoO prima della formazione del gel. A termine della sintesi, una parte della polvere aderisce al supporto, mentre la frazione restante, indicata nel seguito come polvere residua, viene separata e utilizzata

per il raffinamento Rietveld. Il supporto rivestito con la fase attiva costituisce invece il catalizzatore finale.

Analisi delle fasi e raffinamento Rietveld

L'analisi delle fasi è stata condotta esclusivamente sulla polvere residua, poiché il catalizzatore supportato su α - Al_2O_3 commerciale non è macinabile meccanicamente.

Confronto tra i campioni. L'analisi dei profili di diffrazione ha evidenziato risultati differenti in funzione della temperatura di calcinazione. Poiché la formazione dell'ossido di cobalto richiede temperature superiori a 900 °C, i campioni sono stati sottoposti a trattamenti termici a 950 °C per 2 ore, 1000 °C per 2 ore, e 1000 °C per 12 ore.

Il pattern relativo al campione calcinato a 950 °C per 2 ore, Figura 13 (in basso), mostra la presenza di riflessi che non possono essere attribuiti a una fase cristallina. L'esistenza di queste fasi non identificate ha pertanto impedito l'esecuzione di un raffinamento Rietveld.

Al contrario, il campione trattato a 1000 °C per 2 ore ha fornito dei risultati soddisfacenti, evidenziando una composizione pari al 48.8(2) % in peso di rocksalt e al 51.2(4) % di spinello.

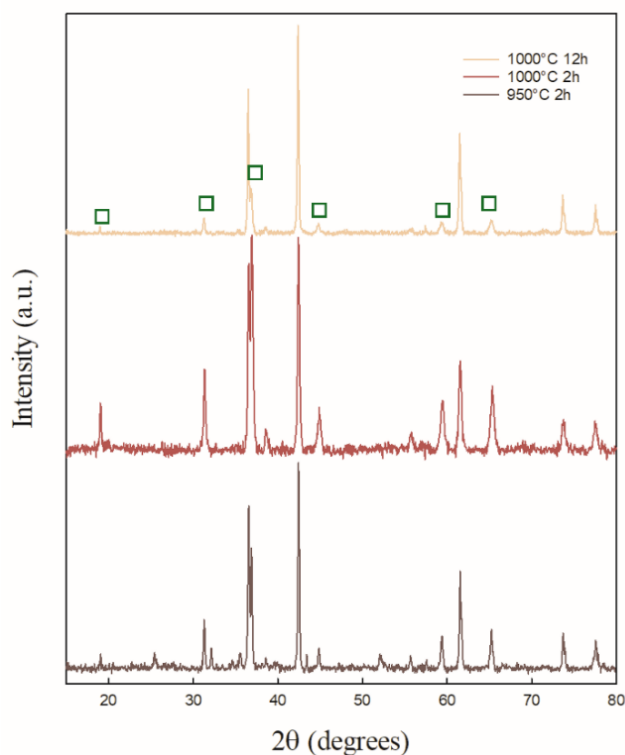


Figura 13. Confronto tra i pattern di diffrazione a raggi X di campioni di CoO supportati da Al_2O_3 commerciale soggetti a diversi trattamenti termici: calcinazione in aria a 1000 °C per 12h (in alto), a 1000 °C per 2h (in centro) e 950 °C per 2h (in basso). I quadrati verdi ($\square$) contrassegnano la fase secondaria Co_3O_4 .

Nel campione calcinato a 1000 °C per 12 ore si osserva, innanzitutto, una differenza sostanziale rispetto agli altri campioni. Mentre negli altri casi non solo la polvere, ma anche il catalizzatore (CoO supportato su α -Al₂O₃) risultavano neri, in questo caso il catalizzatore supportato assume una colorazione blu brillante dopo la calcinazione (Figura 14). Questo comportamento suggerisce una maggiore diffusione del Co²⁺ nel supporto di allumina e la conseguente formazione dello spinello misto CoAl₂O₄, storicamente noto come Blu di Cobalto.



Figura 14. Foto del campione CoO supportato su Al₂O₃ commerciale, ottenuto tramite sintesi sol-gel, a seguito del trattamento termico di calcinazione a 1000 °C per 12 ore.

I risultati del raffinamento sono riportati nella Tabella 7. Per il campione calcinato a 950 °C non è stato possibile procedere con il raffinamento. Per campioni trattati a 1000 °C di 2 e 12 ore, al contrario, il raffinamento ha fornito risultati affidabili, rendendo possibile il confronto quantitativo. Occorre tuttavia considerare che, a causa dell'elevata massa complessiva del campione, il quenching non è risultato altrettanto efficiente, influenzando i valori ricavati dal raffinamento.

Calcinazione	Fase	wt%	a (Å)
950 °C, 2h (Q)	CoO		
	Co ₃ O ₄		
1000 °C, 2h (Q)	CoO	48.8(2)	4.2671(1)
	Co ₃ O ₄	51.2(4)	8.0919(3)
1000 °C, 12h (Q)	CoO	72.6(5)	4.26254(4)
	Co ₃ O ₄	27.4(5)	8.0913(5)

Tabella 7. Risultati quantitativi dei raffinamenti Rietveld eseguiti su campioni di CoO/Al₂O₃ commerciale, in funzione dei parametri del trattamento termico (temperatura e tempo)

Si osserva come la quantità in peso di rocksalt aumenta all'aumentare del tempo di permanenza in forno. Tuttavia, il trattamento di 1000 °C a 12 ore presenta, Figura 13 (in alto), picchi di

diffrazione più stretti, indicando una maggiore dimensione cristallina, e una riduzione dell'area superficiale.

Per questo motivo, il campione calcinato a 1000 °C per 2 ore rappresenta il miglior compromesso tra contenuto di fase rocksalt e area superficiale, dal momento che trattamenti più prolungati favoriscono la crescita dei grani e la conseguente diminuzione della superficie specifica.

Analisi della riproducibilità. L'analisi di riproducibilità mostra che i parametri reticolari, Tabella 8, risultano confrontabili tra batch diversi. Le differenze osservate nelle frazioni di fase, di circa il 10 % indicano però che il sistema è sensibile a piccole variazioni operative, in particolare alla velocità di estrazione dal forno durante il quenching.

Batch	Calcinazione	Fase	wt%	a (Å)
1	1000 °C, 2h (Q)	CoO	48.8(2)	4.2671(1)
		Co ₃ O ₄	51.2(4)	8.0919(3)
2	1000 °C, 2h (Q)	CoO	56.0(7)	4.2657(4)
		Co ₃ O ₄	44.0(7)	8.0884(3)
3	1000 °C, 2h (Q)	CoO	62.9(4)	4.26572(8)
		Co ₃ O ₄	37.1(4)	8.0884(5)

Tabella 8. Risultati quantitativi dei raffinamenti Rietveld eseguiti su tre batch diversi di campioni di CoO/Al₂O₃ commerciale

Test catalitico Il sistema studiato si inserisce nel contesto dell'elettrolisi disaccoppiata dell'acqua di mare per la produzione sostenibile di idrogeno. Per preservare l'integrità e l'attività del catalizzatore, le prove sono state condotte in condizioni di pH neutro, così da limitare la formazione di acido ipocloroso e clorati che potrebbero disattivare i siti attivi. I test sono stati eseguiti presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Milano.

Il catalizzatore CoO supportato su allumina commerciale, calcinato a 1000 °C per 2 ore, è stato testato in un reattore a letto fisso alimentato con una soluzione di ipoclorito generata elettrochimicamente. L'attività del materiale è stata valutata confrontando la concentrazione di ClO⁻ prima e dopo il passaggio nel reattore.

Si osserva una diminuzione sistematica della concentrazione di ipoclorito dopo il passaggio nel letto catalitico, visibile nella Figura 15, che conferma l'attività del materiale durante la decomposizione della specie accumulata.

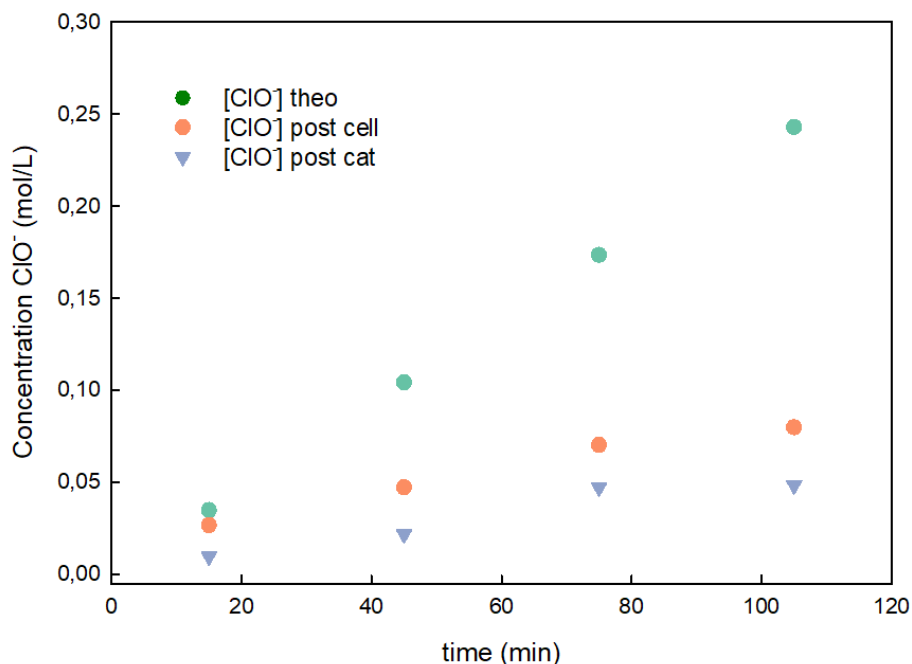


Figura 15. Variazione teorica della concentrazione di ipoclorito nel tempo durante il processo di elettrolisi con l'acqua di mare (verde) e la variazione sperimentale della concentrazione reale misurata per titolazione con tiosolfato di sodio di un campione all'ingresso (arancione) e all'uscita del reattore (lilla).

Studio della stabilità nel tempo (*aging*) e *post-test* catalitico. La capacità di mantenere invariata la propria struttura cristallina rappresenta un aspetto critico per valutare l'applicabilità del catalizzatore in analisi. È inoltre importante studiare l'evoluzione della composizione delle fasi nel corso del tempo e durante le condizioni operative.

A questo proposito viene analizzata l'evoluzione della struttura di un campione dopo un processo di invecchiamento (*aging*) di un mese e dopo l'esposizione alle condizioni del test catalitico.

Il profilo di diffrazione del campione dopo la prova catalitica, illustrato nella Figura 16 presenta picchi di riflessione non identificati; per questo motivo non è stato possibile eseguire un affinamento Rietveld. La presenza di determinate specie all'interno del catalizzatore dopo il suo utilizzo nel sistema elettrochimico dipendono infatti dalle condizioni di reazione e dal set-

up sperimentale. Di conseguenza, non è possibile descrivere la composizione del *Used Catalyst* e quindi quantificare lo stato di ossidazione maggioritario del catione metallico (Co) dopo la riduzione dell'ipoclorito.

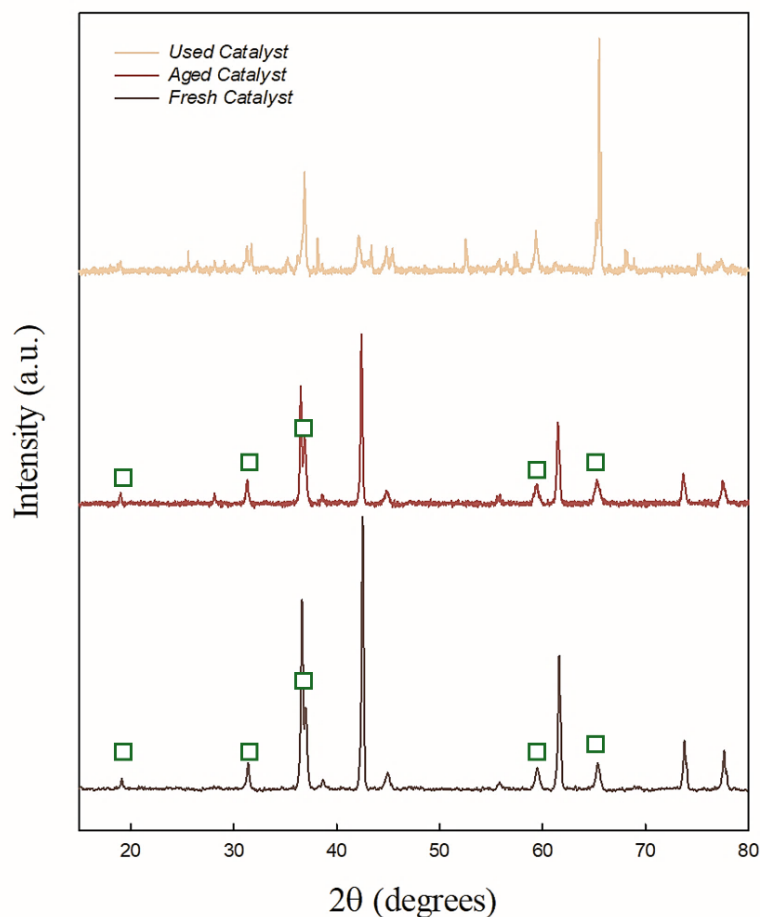


Figura 16. Confronto tra i pattern di diffrazione a raggi X di campioni di CoO supportati da Al_2O_3 commerciale in diversi stadi: dopo l'utilizzo nel sistema elettrochimico (alto), invecchiamento per conservazione (centro), e appena preparato (basso). I quadrati verdi (□) contrassegnano la fase secondaria Co_3O_4 .

Nella Tabella 9 sono stati riportati i risultati quantitativi, ottenuti per raffinamento Rietveld, delle polveri residue di un catalizzatore appena preparato e dello stesso campione dopo un mese di invecchiamento, conservato all'interno di un portacampione sigillato con *Parafilm*.

Campione	Calcinazione	Fase	wt%	a (Å)
<i>Fresh Catalyst</i>	1000 °C, 2h (Q)	CoO	62.9(4)	4.265(8)
		Co ₃ O ₄	37.1(4)	8.088(5)
<i>Aged Catalyst</i>	1000 °C, 2h (Q)	CoO	60.7(5)	4.262(5)
		Co ₃ O ₄	38.8(5)	8.08(4)

Tabella 9. Risultati quantitativi dei raffinamenti Rietveld eseguiti su campioni di CoO in diversi stadi.

I parametri di cella sono concordi a quelli riportati in letteratura indicando la possibilità di poter mantenere stabile la specie attiva all'interno del catalizzatore.

Le frazioni di fase mostrano invece, come atteso, una leggera differenza dovuta all'ossidazione del cobalto all'interno della struttura *rocksalt*.

Scanning Electron Microscopy/ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Confronto tra i campioni di CoO supportati su Al₂O₃. A causa dell'elevata durezza dei supporti di allumina commerciali, non è stato possibile macinare meccanicamente i campioni con un mortaio. Di conseguenza, per investigare l'omogeneità dello spessore di strato attivo e le proprietà morfologiche strutturali all'interfaccia, è stata eseguita un'analisi attraverso microscopia elettronica a scansione su sezioni trasversali del catalizzatore supportato inglobato. Parallelamente, sono state acquisite le immagini SEM delle polveri residue.

Dalle immagini delle polveri in Figura 17 si osserva una morfologia globulare con struttura porosa tipica delle preparazioni sol-gel.

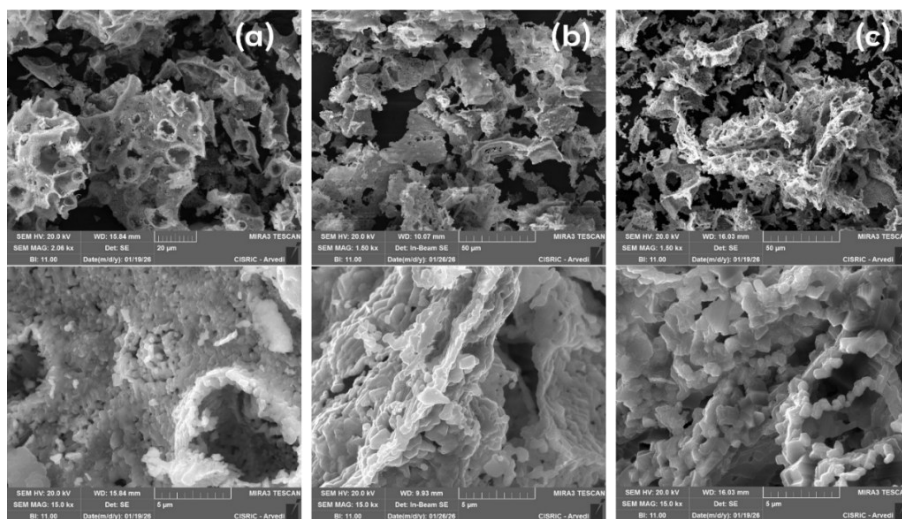


Figura 17. Immagini SEM. Polvere residua dei catalizzatori di CoO supportati su Al₂O₃ preparati con diverse temperature e tempi di calcinazione (a) 950 °C 2h, (b) 1000 °C 2h, (c) 1000 °C 12h

L'aumento della temperatura e del tempo di calcinazione favorisce la crescita dei grani, come evidenziato nella Tabella 10.

Trattamento	Dimensione dei grani (nm)
950 °C, 2h (Q)	396±101
1000 °C, 2h (Q)	892±426
1000 °C, 12h (Q)	997±459

Tabella 10. Dimensione dei grani di polvere residua al variare della temperatura e tempo di calcinazione, determinati con *ImageJ*

Nei campioni calcinati a 950 °C per 2 ore, Figura 18a, e a 1000 °C per 2 ore, Figura 18b, e a 1000 °C per 12 ore, Figura 18c. Il catalizzatore risulta aderito sulla superficie del supporto, probabilmente con la stessa struttura incontrata nella polvere.

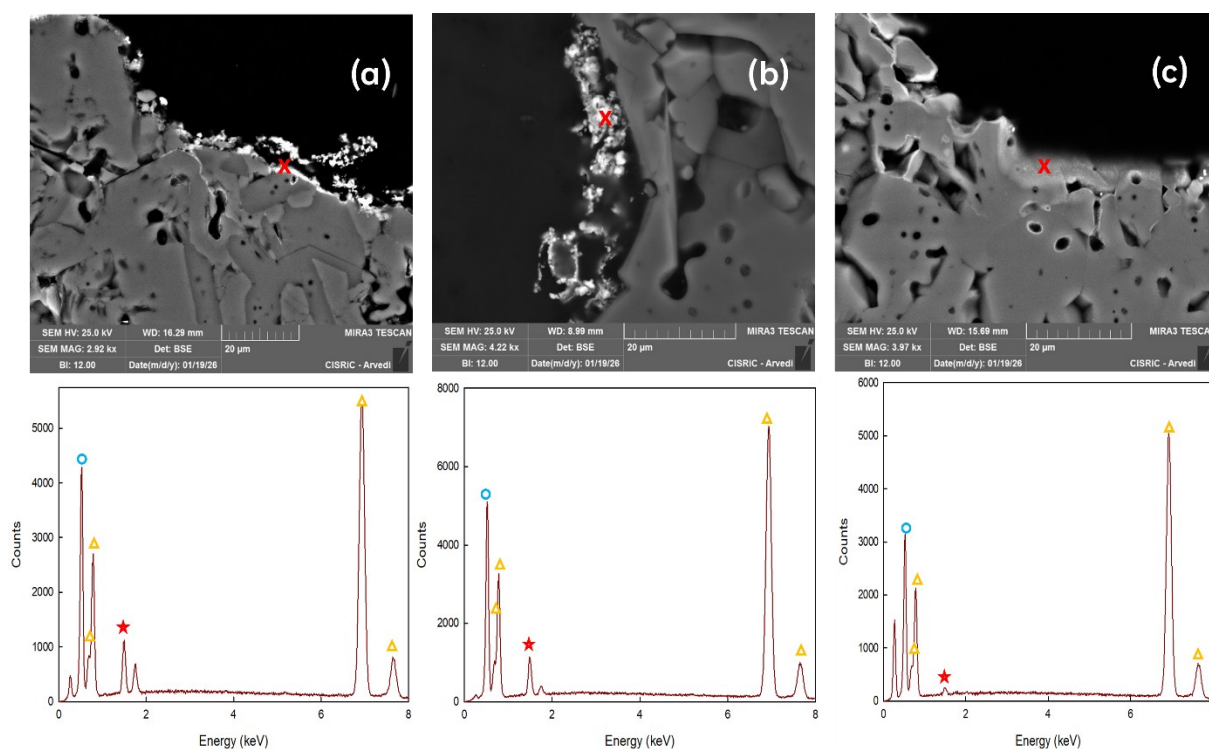


Figura 18. Immagini SEM. Sezione trasversale del catalizzatore supportato su allumina commerciale al variare della temperatura e tempo di calcinazione (a) 950 °C 2h, (b) 1000 °C 2h, (c) 1000 °C 12h. In basso sono riportate le corrispondenti analisi EDS acquisite nei punti indicati con la X rossa. Sono evidenziati i principali picchi caratteristici del cobalto con triangoli gialli, dell'alluminio con una stella rossa e dell'ossigeno con un cerchio azzurro.

Lo spessore dello strato, nei tre campioni varia tra 2-4 µm. Tuttavia, il catalizzatore supportato su allumina e calcinato a 1000 °C per 12 ore evidenzia un'interfaccia più definita (Figura 18c), indicativa di una reazione completa tra le due specie a contatto, a dare la fase spinello. Si ricorda

inoltre che tale campione presenta un colore blu intenso, diversamente dagli altri che risultano neri. I risultati suggeriscono che tempi di calcinazione prolungati favoriscono la reattività dell' α -allumina con il cobalto, con potenziali implicazioni sulla funzionalità catalitica del materiale.

Dall'analisi EDS su punti prossimi alla superficie, si rileva una riduzione relativa del segnale dell'alluminio all'aumentare della temperatura e tempo di calcinazione, Figura 18 (in basso), questo può essere interpretato come conseguenza della maggiore interazione tra il cobalto e il supporto di allumina durante il trattamento termico, con conseguente formazione della fase spinello mista CoAl_2O_4 all'interfaccia.

Catalizzatore dopo l'esposizione al test catalitico. Con il fine di caratterizzare il catalizzatore dopo l'utilizzo nel test catalitico, è stata eseguita un'analisi *SEM* su sezioni trasversali del campione inglobato, con l'obiettivo di esaminare la morfologia superficiale e l'interfaccia supporto-catalizzatore dopo l'esposizione alle condizioni di reazione elettrochimica.

L'analisi rivela la presenza di specie non identificate all'interno delle polveri e di numerosi residui derivanti dall'interazione con il mezzo di reazione, elementi che di conseguenza limitano la caratterizzazione del campione in esame.

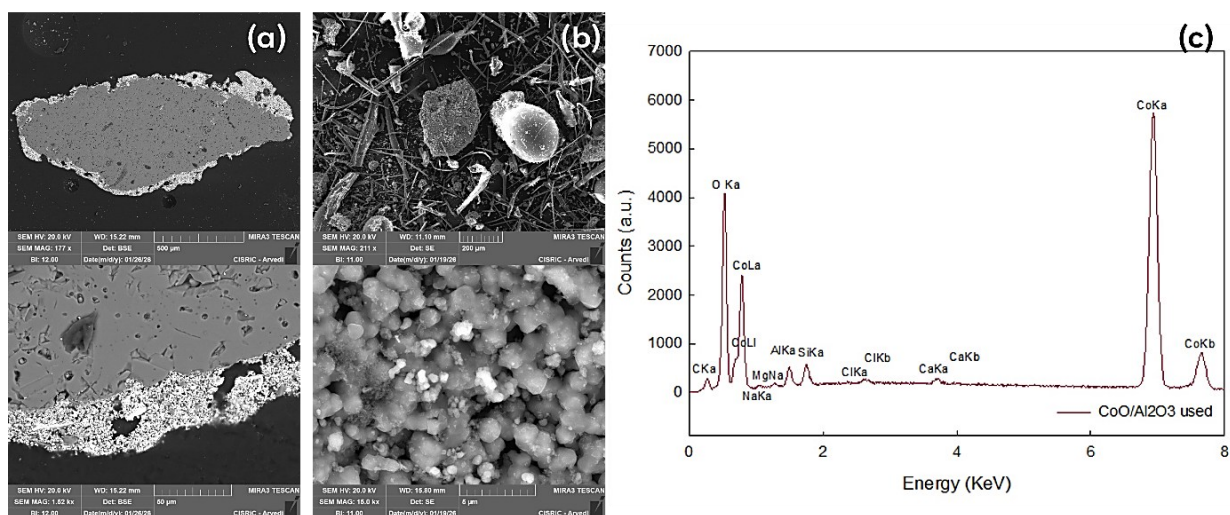


Figura 19. Immagini SEM. Catalizzatore post-test catalitico. (a) granulo di allumina (b) polveri residue post-test (c) EDX delle polveri residue.

5.1.3 Catalizzatore supportato su α -Al₂O₃ preparata per sinterizzazione dello *slurry*

5.1.3.1 Sintesi con metodo *sol-gel*

Oltre alla sintesi del catalizzatore di CoO su supporto di allumina commerciale, si è proceduto alla sintesi del campione utilizzando i supporti di Al₂O₃ ottenuti tramite preparazione dello *slurry*, estrusione e sinterizzazione.

I supporti di allumina preparati secondo la procedura descritta nella Sezione 3.2 presentano una porosità significativamente maggiore rispetto ai corrispondenti supporti di allumina commerciale, pur essendo entrambi costituiti da fase α . I dettagli sulla porosità e morfologia di questi supporti sono forniti nella sezione dedicata della tesi (Sezione 5.3). Questa differenza influenza la reattività del cobalto con il supporto, favorendo una maggiore migrazione del catione metallico e una più estesa interazione con la matrice porosa. Infatti, il catalizzatore presenta una colorazione blu anche dopo il trattamento a 950 °C, la cui intensità aumenta all'aumentare del tempo e temperatura di calcinazione. Questo suggerisce la possibile formazione dello spinello misto. È possibile osservare questo comportamento nella Figura 20.

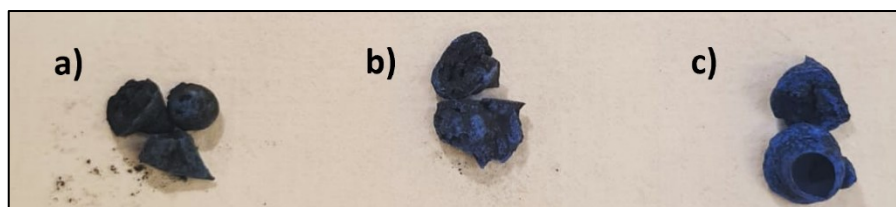


Figura 20. Immagine rappresentativa dei catalizzatori di ossido di cobalto supportati da allumina (preparati per estrusione dello *slurry*) sottoposti a diverse condizioni di calcinazione (a) 950 °C 2 ore, (b) 1000 °C 2 ore, (c) 1000 °C 12ore

Analisi delle fasi e raffinamento Rietveld

CoO supportato su α -Al₂O₃ calcinato a 1000 °C per 12 ore. A scopo illustrativo, viene discusso in dettaglio il raffinamento eseguito sul catalizzatore supportato su α -Al₂O₃ *slurry* calcinato a 1000 °C per 12 ore, sottoposto a quenching e successivamente macinato in mortaio per l'analisi diffrattometrica.

Il raffinamento di Rietveld riportato è stato eseguito sul diffrattogramma *as-measured*. In questo caso, il background risulta meno intenso rispetto a quello osservato nelle polveri residue, poiché la presenza del supporto di allumina rende meno marcato il contributo della fluorescenza del cobalto. È illustrato inoltre il risultato finale del raffinamento nella Figura 21, si osservano: il

profilo sperimentale osservato (*obs*), quello calcolato (*calc*) e la relativa differenza (*diff*). Le barre verticali indicano le posizioni angolari dei picchi di Bragg per ogni fase presente.

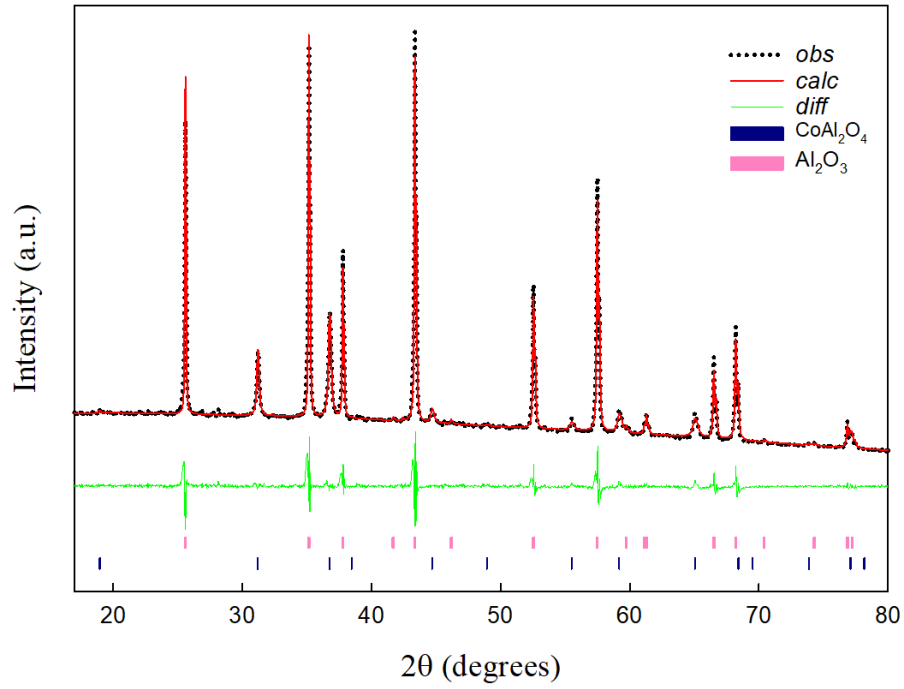


Figura 21. Profilo di raffinamento Rietveld eseguito sui dati XRD del campione $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ *slurry* calcinato a 1000°C per 12 ore. Sono presenti: il diffrattogramma sperimentale (*obs*), calcolato (*calc*) e la loro differenza (*diff*). Le barre verticali sono riferite alle posizioni calcolate delle riflessioni di Bragg per le fasi Al_2O_3 , CoAl_2O_4 .

I parametri strutturali derivati dal raffinamento Rietveld, la quantificazione delle fasi e i parametri di bontà del raffinamento sono riportati nella Tabella 11.

Parametro	Al_2O_3	CoAl_2O_4	CoO
Gruppo spaziale	$R\bar{3}c$	$Fd\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Parametri di cella	4.7586(13) 12.99285(26)	8.1049(5)	4.264(5)
Frazione di fase (%wt)	85.3(6)	15.5(6)	0.12(7)
$R_{wp}=4.692\%$; $\chi^2=3.21$; punti osservati: 2366; parametri raffinati: 11			

Tabella 11. Parametri cristallografici del profilo raffinato, frazioni percentuali delle fasi e indici statistici della bontà del fit estratti dal raffinamento Rietveld del campione di $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ *slurry* calcinato a 1000°C per 12 ore.

Il raffinamento risulta complessivamente accettabile e consente una stima ragionevole delle fasi presenti; tuttavia, si è scelto di non procedere oltre, per evitare di ottenere una quantificazione non affidabile.

Confronto dei campioni di CoO supportati da Al_2O_3 . Per questa tipologia di campioni sono stati ottenuti i profili di diffrazione sia dalle polveri residue della sintesi che dai catalizzatori supportati, Figura 22, poiché in questo caso è stato possibile macinarli meccanicamente.

Per quanto riguarda l'analisi dei pattern ottenuti dai catalizzatori supportati macinati, l'elevato contenuto di Al_2O_3 complica significativamente il raffinamento. La limitata macinabilità del supporto compromette talvolta la completa polverizzazione del campione, influenzando il profilo dei picchi di diffrazione e la qualità del fit. Tuttavia, sono state identificate tutte le fasi attese nel catalizzatore supportato, ovvero *rocksalt*, spinello e allumina.

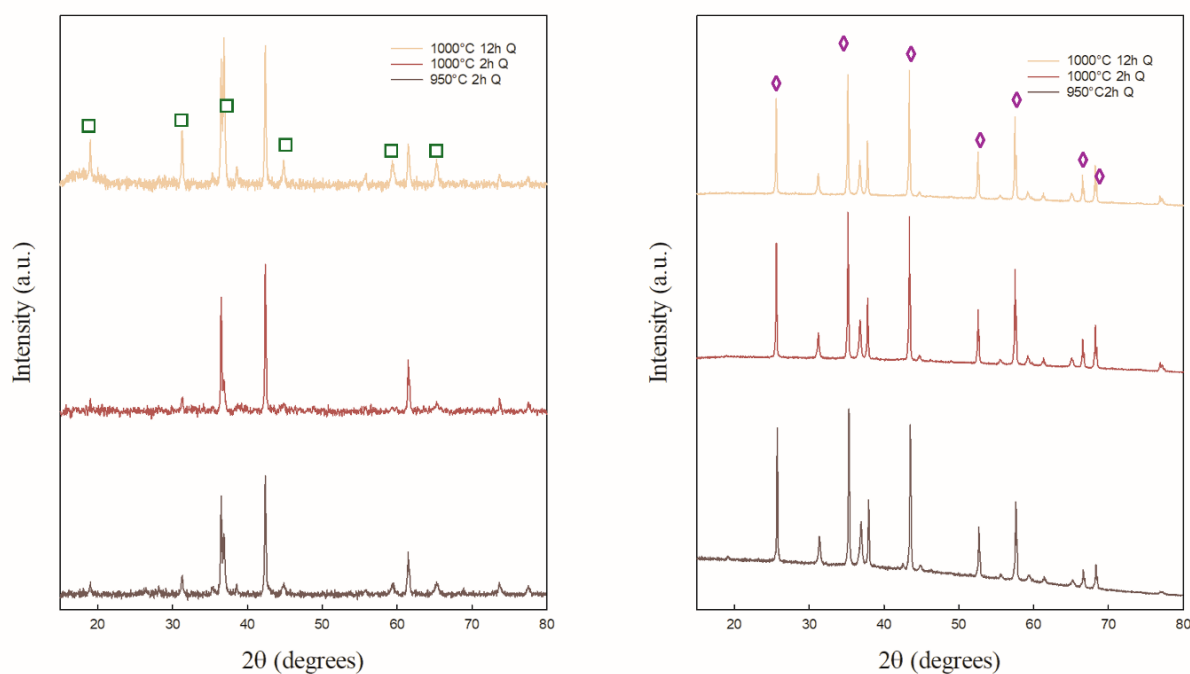


Figura 22. Confronto tra i pattern di diffrazione a raggi X di campioni di CoO supportati da Al_2O_3 (*slurry*, sol-gel). A sinistra i pattern relativi alle polveri residue, e a destra i profili di diffrazione dei campioni supportati. Sono indicati con (◊) i picchi rappresentativi dell'allumina.

La Tabella 12 riporta i risultati del raffinamento dei pattern XRD delle polveri residue a sinistra, e dei supporti macinati, a destra.

La quantificazione precisa del rapporto *rocksalt*/spinello risulta limitata dall'intensità del segnale di background e dalla qualità non ottimale del pattern di diffrazione. Per quanto riguarda la fase spinello, è interessante notare che, in questo caso, i dati indicano la formazione di uno spinello misto cobalto/alluminio (CoAl_2O_4), in accordo con l'intensa colorazione blu osservata nei campioni. Tale assegnazione è supportata anche dal raffinamento Rietveld, eseguito lasciando libere di variare le occupazioni dei siti cristallografici da parte di Co e Al. La sostituzione del Co con Al modifica, infatti, le intensità relative dei riflessi di diffrazione, a causa del diverso fattore di scattering dei due elementi, consentendo di evidenziare la formazione dello spinello misto.

Nelle polveri residue si riproduce l'andamento osservato nei campioni precedenti: la concentrazione della fase *rocksalt* aumenta con la temperatura da 950 °C a 1000 °C. Si osserva tuttavia un andamento inverso quando il tempo di calcinazione viene prolungato da 2 a 12 ore. Questo comportamento può essere attribuito all'aumento dell'interazione cobalto-allumina, che favorisce la formazione dello spinello misto, e da un quenching meno efficace.

Trattamento	Fase (polveri)	wt%	a (Å)	Fase (catalizzatore supportato)	wt%	a (Å)	b(Å)
1000 °C 12h	CoO	43.8(9)	4.2606(3)	CoO	0.12(7)	4.264(5)	-
	Co ₃ O ₄	56.2(9)	8.0779(8)	CoAl ₂ O ₄	15(1)	8.1049(5)	-
	-	-	-	Al ₂ O ₃	85.3(1)	4.7586(1)	12.992(3)
1000 °C 2h	CoO	72.0(1)	4.2620(3)	CoO	0.14(5)	4.262(1)	-
	Co ₃ O ₄	27(1)	8.086(2)	CoAl ₂ O ₄	14.6(2)	8.1033(5)	-
	-	-	-	Al ₂ O ₃	85.3(2)	4.7578(2)	12.990(3)
950 °C 2h	CoO	59.2(8)	4.2660(2)	CoO	0.17(5)	4.261(1)	-
	Co ₃ O ₄	40.8(8)	8.0916(1)	CoAl ₂ O ₄	16.4(2)	8.1019(7)	-
	-	-	-	Al ₂ O ₃	82.4(2)	4.7581(2)	12.988(4)

Tabella 12. Risultati quantitativi dei raffinamenti Rietveld eseguiti su campioni di $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (*slurry*) preparati via sol-gel, in funzione dei parametri del trattamento termico. I valori delle polveri residue si trovano a sinistra, e quelle dei catalizzatori supportati (dopo macinazione) a destra.

Per i catalizzatori supportati, macinati meccanicamente, si osserva un aumento del parametro di cella della fase $Fd\bar{3}m$, confermando la formazione dello spinello misto con l'allumina,

CoAl_2O_4 . Infatti, il parametro di cella di CoAl_2O_4 da letteratura è pari circa a $8.1063 \text{ \AA}$ ⁴⁸, a differenza del valore di circa $8.065 \text{ \AA}$ del Co_3O_4 ⁴⁹. I risultati indicano inoltre che la quantità di fase di rocksalt è trascurabile, coerente con l'incorporazione di Co^{2+} nei siti tetraedrici dello spinello, mentre Al^{3+} occupa i siti ottaedrici. Si noti che è stata dimostrata la formazione di spinello misto solo in questi campioni e non in quelli supportati su allumina commerciale, in quanto solo in questo caso è stato possibile macinare i catalizzatori.

Scanning Electron Microscopy/ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Confronto dei campioni di CoO supportati da Al_2O_3 . Dall'analisi delle immagini riportate nella Figura 23 non emergono differenze significative nell'interfaccia tra i diversi granuli esaminati. L'analisi mostra che, a differenza dei campioni preparati su allumina commerciale, nei supporti preparati per estrusione dello *slurry* di allumina, non si osserva la formazione di un'interfaccia di reazione ben definita. Il catalizzatore risulta invece più distribuito in modo disperso sulla superficie del supporto, con uno spessore che varia da 1-2 μm per i tre campioni.

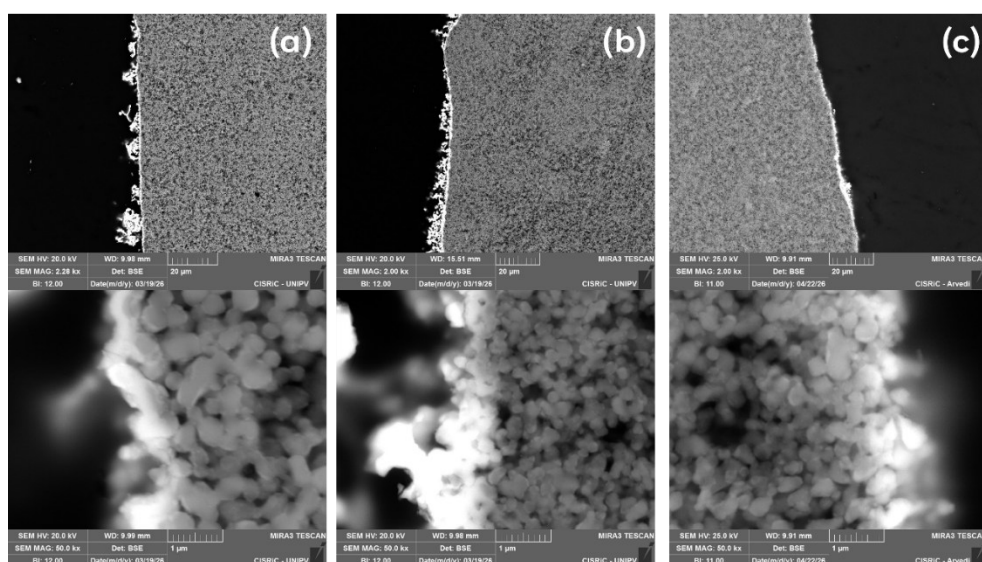


Figura 23. Immagini SEM. Sezioni trasversali dei catalizzatori supportati su allumina, preparati per estrusione dello *slurry*, calcinati a diverse temperature e tempi di calcinazione (a) 950 °C 2h, (b) 1000 °C 2h, (c) 1000 °C 12h

5.1.3.2 Sintesi con metodo idrogel

In questo sottocapitolo sono stati caratterizzati i catalizzatori preparati a base di ossido di cobalto supportati da granuli di allumina secondo la procedura idrogel descritta nella Sezione

3.1.2.

Sono state selezionate esclusivamente le preparazioni con calcinazioni a 950 °C e 1000 °C con la durata di 2 ore ciascuna, ritenute le più adatte per mettere in luce eventuali variazioni nelle caratteristiche dei materiali.

Analisi delle fasi e raffinamento Rietveld

Confronto dei catalizzatori CoO/Al₂O₃. Nei catalizzatori preparati via idrogel, si osserva un incremento della frazione di CoO rispetto ai corrispondenti sistemi ottenuti via sol-gel, Figura 24. Questo risultato indica che il metodo idrogel favorisce la stabilizzazione della fase di interesse.

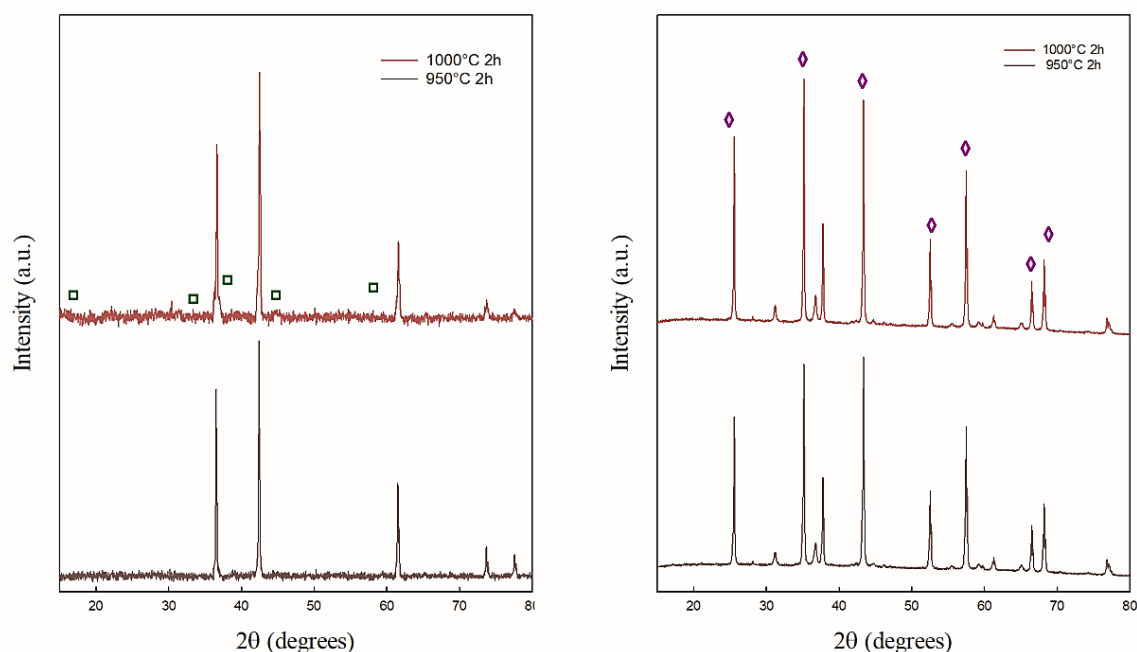


Figura 24. Confronto tra i pattern di diffrazione a raggi X di campioni di CoO supportati da Al₂O₃ (estrusione dello *slurry*) preparati via idrogel. A sinistra i pattern relativi alle polveri residue, e a destra i profili di diffrazione dei campioni supportati. Sono indicati con (◇) i picchi rappresentativi dell'allumina e con quadrati verdi (□) la fase secondaria corrispondente allo spinello.

Come atteso, i diffrattogrammi dei catalizzatori supportati sono dominati dai segnali dell'allumina, i quali mascherano i contributi delle fasi minoritarie e ne compromettono la quantificazione.

La Tabella 13 riporta i risultati quantitativi dei raffinamenti eseguiti sulle polveri residue del catalizzatore e sul catalizzatore supportato macinato meccanicamente.

Trattamento	Fase (polveri)	wt%	a (Å)	Fase (supporto)	wt%	a (Å)	b(Å°)
1000 °C 2h	CoO	97.4(4)	4.2594(5)	CoO	0.29(6)	4.263(2)	-
	Co ₃ O ₄	2.6(4)	8.081(2)	CoAl ₂ O ₄	6.1(1)	8.107(1)	-
	-	-	-	Al ₂ O ₃	93.6(1)	4.7608(2)	12.9976(4)
950 °C 2h	CoO	93.4(9)	4.2628(6)	CoO	0.29(6)	4.263(2)	-
	Co ₃ O ₄	6.6(9)	8.084(4)	CoAl ₂ O ₄	8.6(3)	8.107(2)	-
	-	-	-	Al ₂ O ₃	91.1(3)	4.7608(2)	12.9979(5)

Tabella 13. Risultati quantitativi dei raffinamenti Rietveld eseguiti su campioni di CoO/Al₂O₃ (estrazione dello *slurry*) preparati via idrogel, in funzione dei parametri del trattamento termico. I valori delle polveri residue si trovano a sinistra, e quelle dei granuli macinati a destra.

Scanning Electron Microscopy/ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Confronto dei catalizzatori CoO/Al₂O₃. La Figura 25 riporta le immagini SEM ottenute dalle polveri residue e dai supporti rivestiti di catalizzatore, relativi ai due campioni preparati mediante metodo idrogel. I catalizzatori risultano dispersi sul supporto ricoprendo uno spessore di circa 1µm.

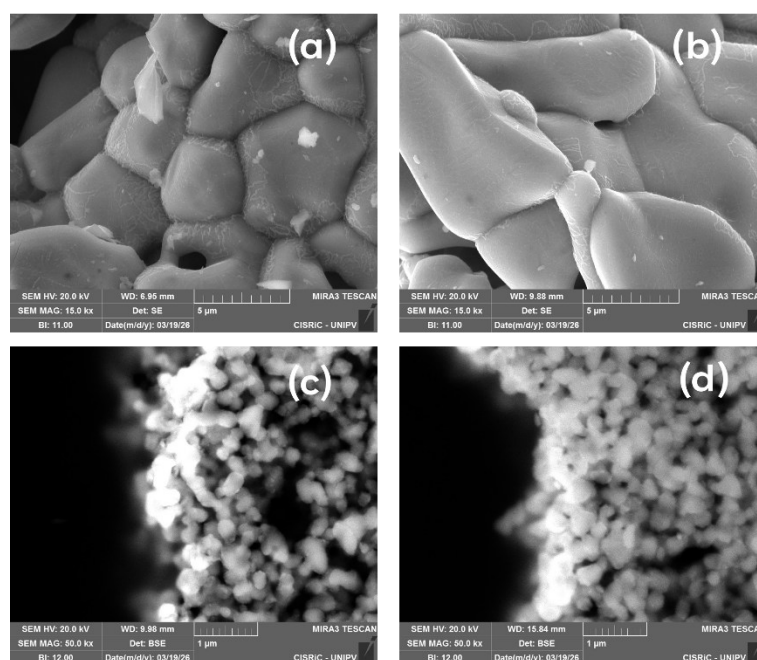


Figura 25. Immagini SEM. Polveri residue dei catalizzatori (a) 950 °C 2h (b) 1000 °C 2h. In basso: sezione trasversale del catalizzatore supportato su allumina preparati da *slurry*, (c) 950 °C 2h, (d) 1000 °C 2h

Le dimensioni dei grani delle polveri residue, riportate nella Tabella 14, risultano significativamente superiori rispetto a quelle ottenute con il metodo sol-gel. Questo risultato suggerisce che, sebbene il metodo di sintesi favorisca la stabilizzazione del CoO (*rocksalt*), la contemporanea crescita dei grani potrebbe limitarne l'applicabilità come catalizzatore a causa della ridotta superficie disponibile per la reazione.

Trattamento	Dimensione dei grani (nm)
950 °C, 2h (Q)	4015±833
1000 °C, 2h (Q)	8995±935

Tabella 14. Dimensione dei grani della polvere residua dopo la sintesi del catalizzatore al variare della temperatura e tempo di calcinazione, determinata con *ImageJ*

5.1.4 Catalizzatore di ossido di cobalto preparato per sinterizzazione dello *slurry*

Il catalizzatore a base di ossido di cobalto preparato per sinterizzazione dello *slurry* a partire da CoO commerciale ha rappresentato un passaggio naturale nello sviluppo del lavoro, in continuità con le prove condotte sui supporti di allumina. L'obiettivo era verificare la possibilità di estendere la stampa 3D a materiali dotati di attività catalitica propria.

Una volta preparato lo *slurry* di ossido di cobalto al 76 % in peso rispetto al *Pluronic*, similmente alla procedura realizzata per l'allumina, si depositano dei granuli di dimensione circa pari a 5 x 2 mm, Figura 26, per estrusione manuale. I catalizzatori formati sono stati poi sinterizzati. La sinterizzazione a 1200 °C per 12 ore e successivo quenching, consente la formazione di catalizzatori resistenti, ma anche macinabili meccanicamente.



Figura 26. Foto dei catalizzatori CoO *slurry*. Creati tramite robocasting

L'analisi diffrattometrica, Figura 27, ha confermato la formazione della fase *rocksalt* del CoO, senza evidenza di fasi secondarie rilevabili.

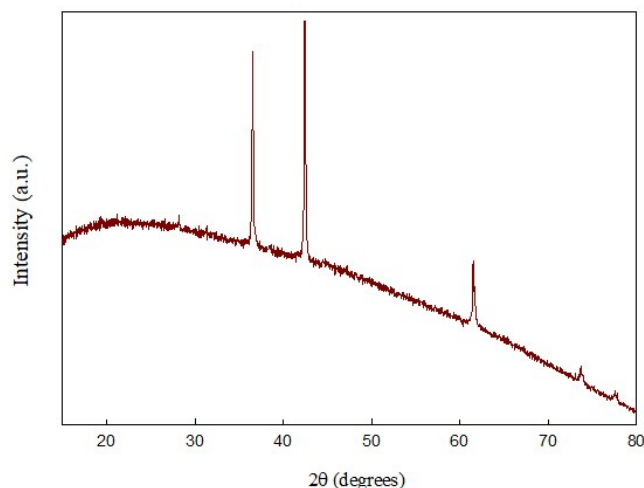


Figura 27. Pattern di diffrazione *as-measured* del CoO *slurry* sinterizzato a 1200 °C per 12 ore.

Questi risultati dimostrano la fattibilità della formulazione e della stampa di uno *slurry* a base di CoO. Tuttavia, per il sistema catalitico presentato, l'impiego di un oggetto interamente costituito dalla fase attiva non risulta vantaggioso. La preparazione dello *slurry*, attraverso il metodo presentato nella sezione 3.2.1, richiede almeno 5 grammi di ossido di cobalto, mentre nel catalizzatore supportato è possibile utilizzare circa 1 grammo di CoO su 4 di allumina. La stampa del CoO va quindi interpretata soprattutto come una prova di fattibilità del processo e della stabilizzazione della fase *rocksalt*, più che come una soluzione già pienamente ottimizzata per l'applicazione catalitica considerata.

Confronti e discussioni

Il confronto complessivo tra i campioni evidenzia il ruolo determinante del supporto e del metodo di sintesi nella stabilizzazione della fase attiva. Nei campioni non supportati il CoO può essere massimizzato mediante trattamento termico prolungato e quenching. Nei sistemi supportati, invece, il comportamento dipende in modo marcato dall'interazione con l'allumina. Dall'analisi comparativa dei dati ottenuti mediante il raffinamento Rietveld (Figura 28) emerge un chiaro effetto del supporto sulla distribuzione delle fasi di cobalto.

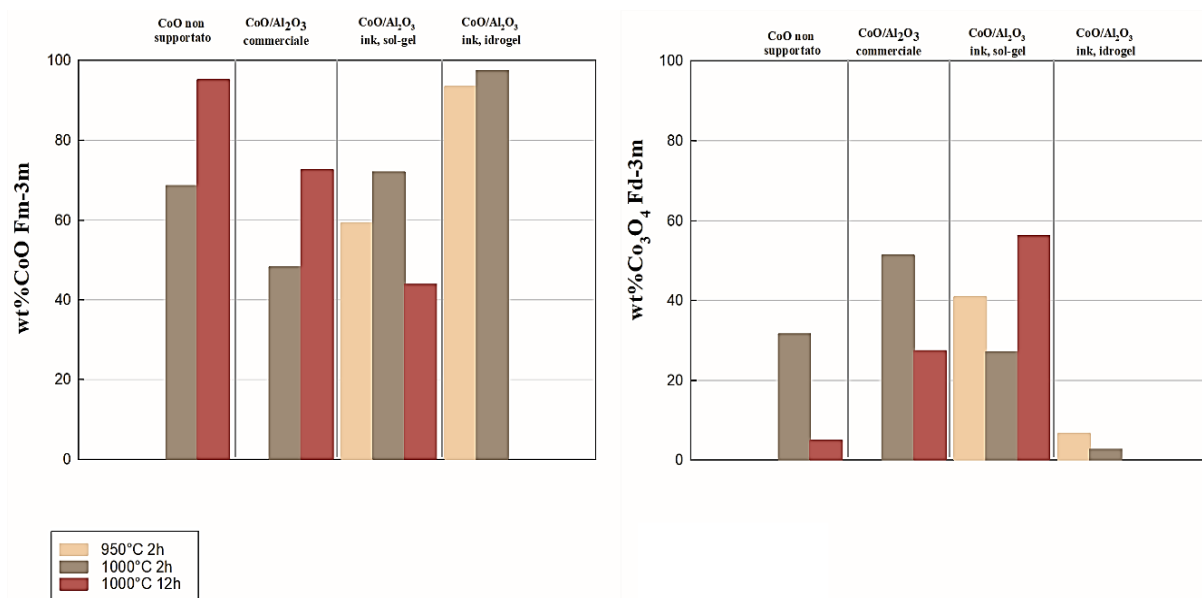


Figura 28. Frazioni di fase in peso (wt%) della specie CoO e Co₃O₄ determinate mediante raffinamento Rietveld per i diversi campioni esaminati: CoO non supportato, CoO/Al₂O₃ commerciale, CoO/Al₂O₃ preparato con metodo *slurry* sol-gel e CoO/Al₂O₃ preparato con metodo *slurry* idrogel.

Il campione non supportato presenta una dominanza della fase CoO (*rocksalt*, gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$) rispetto a Co₃O₄ (spinello, gruppo spaziale $Fd\bar{3}m$), con un rapporto che evolve al variare delle condizioni di calcinazione.

Il campione supportato mostra un aumento della frazione di CoO quando aumenta la temperatura da 950 °C a 1000 °C per 2 ore, confermando che condizioni termiche più elevate favoriscono la stabilizzazione della fase *rocksalt*. Tuttavia, il prolungamento del tempo di calcinazione a 12 ore induce un'inversione di questa tendenza, con una diminuzione della fase *rocksalt* a favore dello spinello. Questo comportamento è attribuibile all'interazione della specie attiva con il supporto di allumina, che a tempi prolungati favorisce la formazione dello spinello misto CoAl₂O₄.

Si osserva come anche nell'analisi diffrattometrica delle polveri ottenute macinando i catalizzatori supportati, la quantità di *rocksalt* è maggiore quando si prepara il campione con la tecnica idrogel. In Tabella 15 sono stati riportati quindi i valori di interesse per consentire un confronto diretto tra i risultati delle due tecniche.

L'idrogel favorisce la stabilizzazione della fase *rocksalt* in misura maggiore rispetto al sol-gel, ma comporta anche una crescita più marcata dei grani. Ne risulta quindi un compromesso tra stabilità della fase attiva e area superficiale disponibile.

	Fase (supporto)	Sol-gel wt%	Idrogel wt%
1000 °C 2h	CoO	0.14(5)	0.29(6)
	CoAl ₂ O ₄	14.6(2)	6.1(1)
	Al ₂ O ₃	85.3(2)	93.6(1)
950° 2h	CoO	0.17(5)	0.29(6)
	CoAl ₂ O ₄	16.4(2)	8.6(3)
	Al ₂ O ₃	82.4(2)	91.1(3)

Tabella 15. Confronto tra le quantificazioni delle fasi, ottenute con il raffinamento Rietveld, del catalizzatore CoO/Al₂O₃ *slurry* preparato per via sol-gel e idrogel, al variare della temperatura di calcinazione.

Inoltre, i dati SEM-EDS mostrano che il tipo di supporto modifica profondamente l'interfaccia catalizzatore-supporto: sull'allumina commerciale il deposito rimane più superficiale, mentre nei supporti preparati per estrusione manuale il catione penetra nella matrice porosa e reagisce più estensivamente con il supporto.

Inoltre, il confronto tra batch diversi di campioni ha confermato la riproducibilità dei parametri reticolari, con valori confrontabili entro l'errore. Le variazioni osservate nelle frazioni di fase invece, indicano che il processo risulta sensibile alle variabili cinetiche. Questa sensibilità del processo suggerisce la necessità di un controllo rigoroso dei parametri operativi per garantire la consistenza dei risultati su scala riproducibile.

Per i granuli ottenuti da CoO *slurry*, la formazione della fase singola *rocksalt* conferma la validità del percorso di preparazione. Dal punto di vista applicativo, tuttavia, questa soluzione risulta meno conveniente del catalizzatore supportato, poiché richiede una quantità maggiore di fase attiva senza garantire un corrispondente vantaggio nell'efficienza del sistema.

5.2 Catalizzatori a base di HEO

Questo capitolo è dedicato alla caratterizzazione degli ossidi ad alta entropia supportati su allumina.

5.2.1 HEOCo2 supportato su Al_2O_3 commerciale

È stata innanzitutto eseguita la caratterizzazione dei catalizzatori composti da ossidi ad alta entropia con cinque cationi in quantità equimolare ($\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}$)O supportati su granuli di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ commerciale. Questi sono stati preparati attraverso il metodo sol-gel con un trattamento termico di 1000 °C per 2 ore, dati i risultati soddisfacenti ottenuti nella Sezione 5.1 in queste condizioni di calcinazione.

Analisi delle fasi e raffinamento Rietveld

Come nel caso dei campioni preparati nella Sezione 5.1.2, il catalizzatore supportato su allumina commerciale non è macinabile meccanicamente, limitando l'analisi diffrattometrica alla polvere residua.

Successivamente è stato condotto il raffinamento Rietveld e il parametro di cella calcolato è pari a 4.2449(8) Å, coerente con il valore atteso in letteratura.⁵⁰

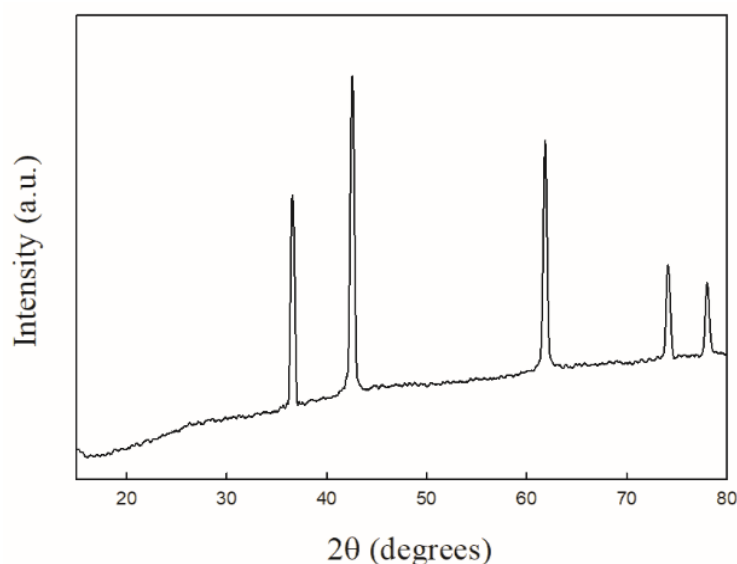


Figura 29. Diffratogramma XRD del campione HEOCo2 supportato su $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ commerciale. Pattern *as-measured*.

Scanning Electron Microscopy/ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

L'analisi diffrattometrica della polvere residua, pur confermando la purezza di fase del prodotto, non fornisce informazioni sulla morfologia e distribuzione spaziale dei cationi nel catalizzatore. Si è quindi proceduto alla caratterizzazione morfologica mediante microscopia a scansione elettronica, sia della polvere che del catalizzatore supportato, associata all'analisi EDS per studiare la distribuzione dei cationi all'interno del supporto di allumina.

L'analisi morfologica della polvere, Figura 30a, condotta con il software ImageJ, ha restituito una dimensione media dei grani pari a 1120 ± 533 nm. Questo valore è confrontabile con quello dei catalizzatori a base di cobalto sintetizzati per via sol-gel e calcinati per 12 ore a 1000°C . Si tratta quindi di dimensioni relativamente elevate per un catalizzatore eterogeneo. Grani di dimensioni micrometriche presentano un rapporto superficie/volume significativamente minore rispetto a particelle nanometriche, riducendo di conseguenza il numero di siti attivi accessibili.

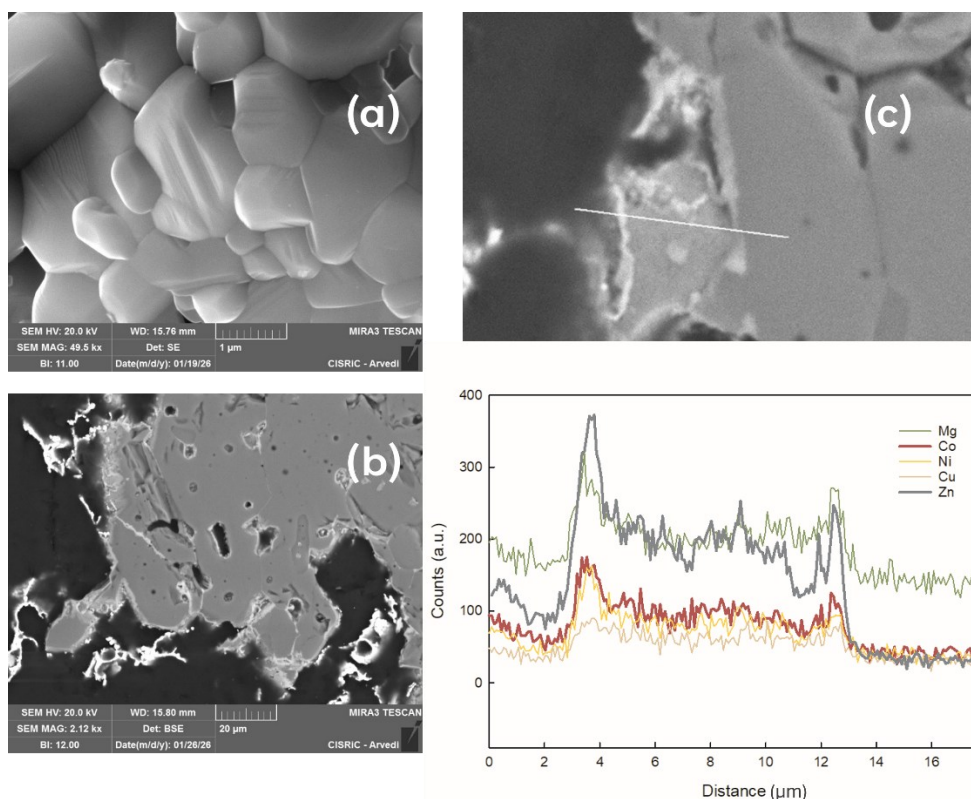


Figura 30. Immagini SEM (a) polvere residua (b) sezione trasversale del supporto (c) profili EDS *line scan* del campione HEOCo2 supportato su $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La distanza è espressa in μm .

La sezione trasversale del catalizzatore supportato, Figura 30b, rivela la formazione di uno strato di reazione netto e ben definito sulla superficie del supporto di allumina. La deposizione dell'ossido ad alta entropia non risulta tuttavia uniforme su tutta la superficie del granulo. È stata pertanto selezionata un'area rappresentativa, lungo la quale è stata tracciata una linea di scansione EDS (Figura 30c) per monitorare la variazione di concentrazione dei cationi dalla superficie verso l'interno del supporto. Sono riportate le intensità assolute del segnale dei raggi X caratteristico di ciascun catione lungo un percorso lineare che parte dall'esterno del granulo (distanza 0 μm) e procede verso l'interno (distanza 20 μm) attraversando la zona di interfaccia. Nel caso di questo campione, in cui l'HEO riveste un granulo di allumina commerciale, sinterizzato ad alte temperature e quindi caratterizzato da una porosità trascurabile, tutti i cationi mostrano un comportamento analogo: sono presenti esclusivamente sulla superficie del supporto, con una diffusione pressoché nulla verso l'interno. La formazione di uno strato di reazione ben definito indica una reazione completa localizzata all'interfaccia.

5.2.2 HEOCo4 supportato su Al_2O_3 preparata per sinterizzazione dello *slurry*. Sol-gel e idrogel

Catalizzatori a base di ossidi ad alta entropia con composizione arricchita in cobalto, $(\text{Co}_{0.4}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Zn}_{0.15}\text{Cu}_{0.15})\text{O}$, sono stati preparati mediante due differenti procedure di sintesi sol-gel e idrogel, al fine di evidenziare l'effetto del metodo di preparazione sulla microstruttura e sulle proprietà del materiale.

I supporti utilizzati per questi campioni sono i granuli di allumina preparati tramite estrusione manuale dello *slurry*.

Analisi delle fasi e raffinamento Rietveld

L'impiego del supporto di Al_2O_3 , preparato per estrusione manuale dello *slurry*, consente di caratterizzare il catalizzatore supportato mediante diffrazione a raggi X, in quanto il granulo può essere macinato e analizzato come polvere. Per completezza, sono stati acquisiti anche i diffrattogrammi delle polveri residue ottenute dopo la sintesi. Figura 31.

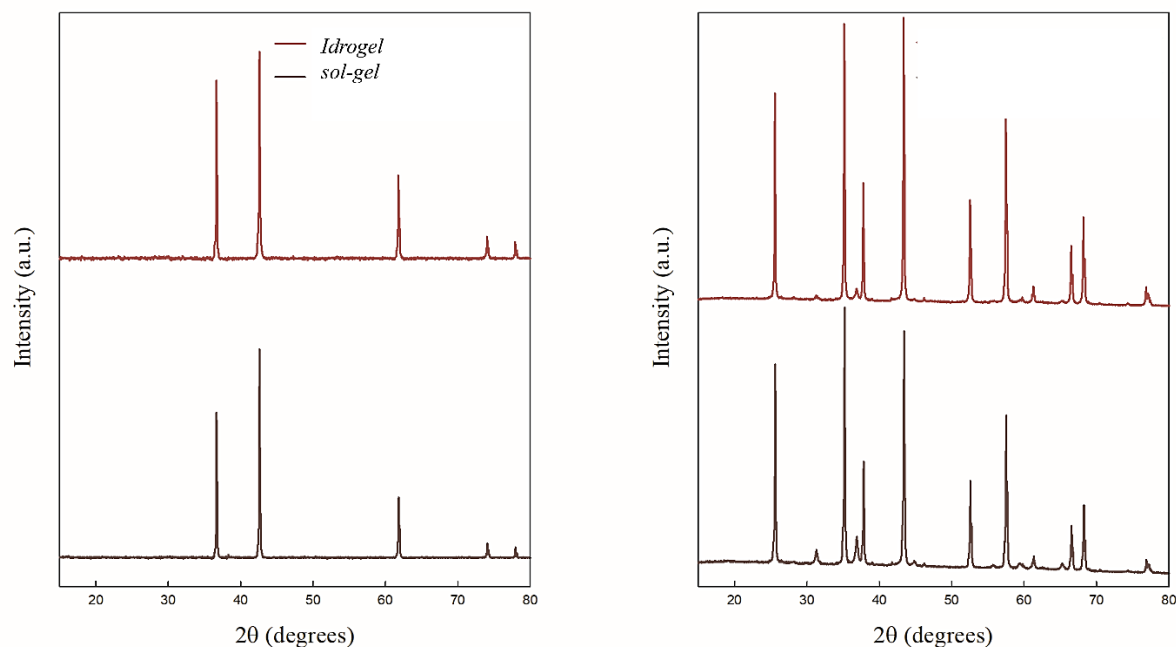


Figura 31. Profili di diffrazione dei campioni HEOCo4 ottenuti mediante sintesi sol-gel e idrogel. A sinistra sono riportati i diffrattogrammi delle polveri residue, mentre a destra quelli del catalizzatore supportato post macinazione.

I parametri di cella e le frazioni di fase, determinate tramite raffinamento Rietveld, sono riportati in Tabella 16. Nella parte sinistra della tabella sono riportati i risultati relativi alle polveri residue, mentre nella parte destra sono indicati quelli ottenuti per il campione supportato post macinazione. Le polveri residue mostrano la formazione della singola fase *rocksalt*, mentre nei campioni supportati, invece, sono state identificate tre fasi: Al_2O_3 , presente come fase predominante; una fase spinello, attribuibile a CoAl_2O_4 o soluzioni solide isostrutturali formate con altri cationi; e la fase *rocksalt*, presente in quantità ridotta.

Sintesi	Fase (polveri)	a (Å)	Fase (catalizzatore supportato)	a (Å)	b(Å)
Sol-gel	Fm-3m	4.24241(6)	Fm-3m	4.197(8)	-
			Fd-3m	8.087(4)	-
			R-3c	4.7576(8)	12.9887(6)
Idrogel	Fm-3m	4.24305(11)	Fm-3m	4.127(8)	-
			Fd-3m	8.089(5)	-
			R-3c	4.7597(17)	12.9944(4)

Tabella 16. Confronto dei parametri di cella ottenuti mediante raffinamento Rietveld per i campioni HEOCo4 preparati tramite sintesi sol-gel e idrogel. A sinistra sono riportati i risultati relativi alle polveri residue, mentre a destra, sono indicati quelli ottenuti per il supporto macinato.

Come osservato per i catalizzatori a base di cobalto, l'elevata concentrazione di Al_2O_3 limita l'affidabilità della quantificazione delle fasi secondarie.

Tuttavia, risultati ottenuti per i due metodi di sintesi risultano confrontabili, indicando che la scelta del metodo di gelificazione non influisce in modo significativo sulle proprietà cristallografiche. Tale somiglianza è confermata anche dai pattern di diffrazione.

Scanning Electron Microscopy/ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Le analisi quantitative EDS confermano, per entrambe le vie sintetiche l'incorporazione di tutti e cinque i cationi metallici e una composizione complessivamente prossima a quella nominale. Le principali deviazioni riguardano una lieve sovrastima del contenuto di Co e Ni e una sottostima sistematica del Mg, attribuibile ai limiti intrinseci della tecnica EDS o a errori casuali durante la preparazione del campione.

Elemento	Composizione attesa [%]	<i>Sol-gel</i>	<i>Idrogel</i>
		Analisi EDS (At %)	Analisi EDS (At %)
Co	40.0	43.6	42.8
Ni	15.0	17.5	17.3
Cu	15.0	14.4	15.1
Zn	15.0	13.6	13.5
Mg	15.0	10.8	11.4

Tabella 17. Confronto tra la composizione nominale attesa e la composizione determinata tramite analisi EDS quantitativa per i campioni HEOCo4 preparati mediante sintesi sol-gel e idrogel. I valori sono espressi in percentuale atomica.

L'osservazione al SEM delle polveri residue rivela differenze morfologiche significative tra i due metodi di sintesi.

Dal punto di vista morfologico, il sol-gel produce agglomerati più compatti e omogenei, Figura 32a, mentre l'idrogel porta a una morfologia più irregolare e frammentata, Figura 32d.

Queste differenze sono coerenti con i diversi meccanismi di gelificazione e crescita cristallina associati alle due vie sintetiche. Nonostante ciò, entrambi i metodi conducono alla stessa fase termodinamicamente stabile.

L'analisi dell'interfaccia tra HEO e il supporto di allumina preparata tramite robocasting manuale, mostra un comportamento nettamente diverso rispetto a quello osservato nel supporto

commerciale. Il catalizzatore riveste il supporto formando uno strato spesso che varia da 4-5 μm per il campione preparato via sol-gel e di circa 2-4 μm per quello preparato per via idrogel.

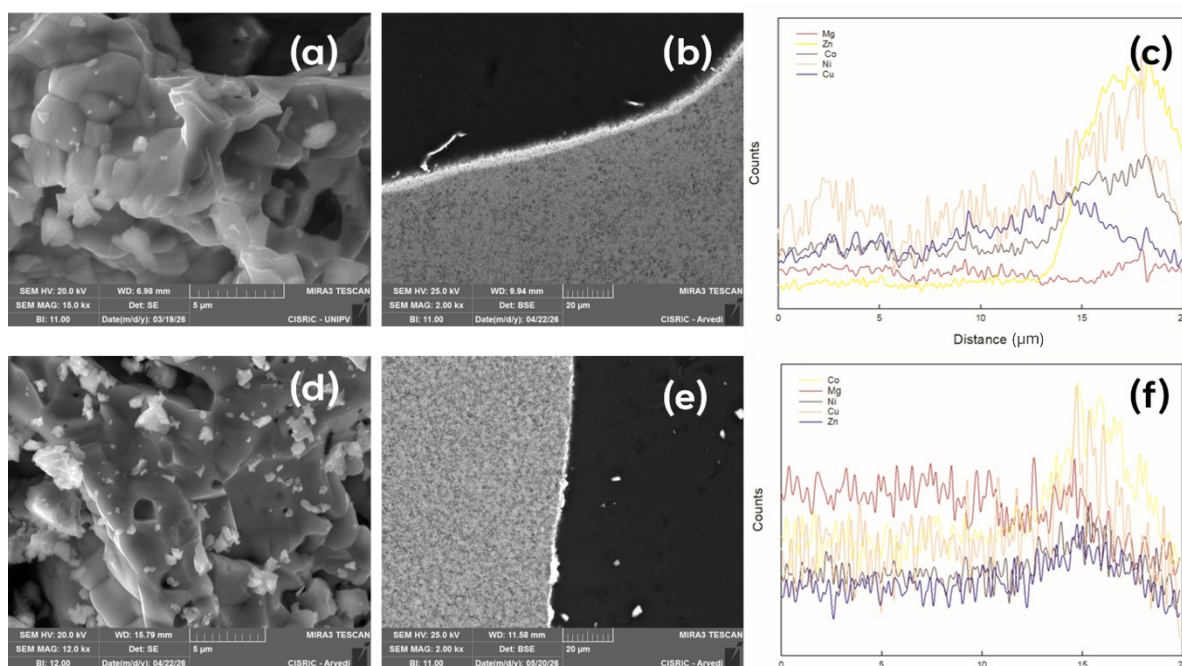


Figura 32. Immagini SEM delle polveri residue ottenute mediante sintesi (a) sol-gel e (d) idrogel; sezioni trasversali dei campioni supportati preparati per via (b) sol-gel (e) idrogel; profili EDS *line scan* dei corrispondenti campioni. (c) sol-gel (f) idrogel. La distanza è espressa in μm .

I profili EDS *line scan* riportati in Figura 32c e 32f. Questi grafici riportano le intensità assolute del segnale dei raggi X caratteristico di ciascun catione lungo un percorso lineare che parte dall'interno del granulo (distanza 0 μm) e procede verso l'esterno (distanza 20 μm) attraversando la zona di interfaccia. Questi profili evidenziano in modo inequivocabile la diffusione dei cationi nel supporto poroso e indicano che la sua entità è regolata dalla diversa mobilità dei singoli elementi. I cationi non rimangono confinati sulla superficie, ma penetrano all'interno del supporto, con una profondità di diffusione che dipende dal tipo di catione. In particolare, Mg^{2+} e Ni^{2+} , diffondono più in profondità, mentre Co^{2+} e Zn^{2+} rimangono maggiormente concentrati nelle regioni prossime alla superficie.

La coerenza dei risultati ottenuti con entrambi i metodi di sintesi dimostra che il fenomeno di diffusione all'interfaccia con il supporto non dipende dalla via di gelazione utilizzata, ma riflette il comportamento termodinamico intrinseco del sistema HEO-allumina.

Confronti e discussioni

I risultati ottenuti per i diversi sistemi HEO preparati consentono di trarre alcune considerazioni comparative.

In primo luogo, la sintesi sol-gel si è dimostrata affidabile per la preparazione di ossidi ad alta entropia con struttura rocksalt in entrambe le composizioni studiate, sia per il sistema equimolare ($\text{Co}_{0.2} \text{Mg}_{0.2} \text{Ni}_{0.2} \text{Zn}_{0.2} \text{Cu}_{0.2}$)O sia per quello arricchito in cobalto ($\text{Co}_{0.4} \text{Mg}_{0.15} \text{Ni}_{0.15} \text{Zn}_{0.15} \text{Cu}_{0.15}$)O. Il pattern di diffrazione conferma in tutti i casi la formazione di una fase singola, e tutti i picchi sono indicizzabili con la struttura *rocksalt*, indipendentemente dalla composizione cationica e dal metodo di sintesi adottato.

La scelta del supporto di allumina si è rivelata un fattore determinante nel comportamento dei cationi del catalizzatore. Sul supporto commerciale, sinterizzato ad alte temperature e caratterizzato da una porosità trascurabile, i cationi rimangono confinati in uno strato superficiale sottile, con una diffusione verso l'interno praticamente assente. Al contrario, il supporto poroso preparato per estrusione manuale dello *slurry* consente una penetrazione significativa dei cationi tra i pori, con una profondità di diffusione che cambia tra i diversi cationi.

L'analisi EDS quantitativa mostra inoltre che sia la sintesi sol-gel sia quella idrogel preservano complessivamente la stechiometria nominale dei cationi.

Infine, la coerenza dei profili di diffusione ottenuti per i due metodi di sintesi sullo stesso supporto poroso indica che il fenomeno di migrazione dei cationi nell'allumina è governato da fattori intrinseci del sistema, piuttosto che dalla specifica via di preparazione del campione.

5.3 Al_2O_3 come supporto

La purezza del reagente di partenza, α -allumina, (SMA6 Baikowski) è stata confermata dall'analisi diffrattometrica. La Figura 33 mostra esclusivamente i picchi di riflessione dei piani dell'allumina esagonale con gruppo spaziale $R\bar{3}c$, in perfetto accordo con i dati riportati nel database di riferimento.⁵¹

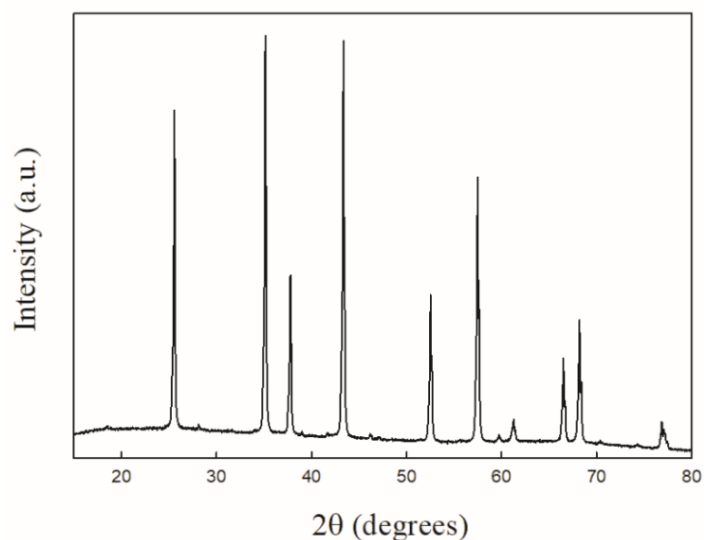


Figura 33. Pattern di diffrazione della polvere di α - Al_2O_3 nanometrica *Baikowski*

Ottimizzazione dello slurry e osservazioni microscopiche

Le prove di preparazione dello *slurry* hanno dimostrato che la composizione ottimale corrisponde a un contenuto del 64% in peso di Al_2O_3 rispetto al *Pluronic*.

Sono state inoltre condotte numerose prove di sinterizzazione per trovare le condizioni ideali con il fine di ottenere una struttura rigida.

Le immagini SEM riportate nella Figura 34 indicano che la morfologia porosa dei granuli di allumina preparata da *slurry* non varia in modo significativo all'aumentare della temperatura di sinterizzazione. In particolare, il passaggio da 1200 a 1300 °C non modifica in modo evidente la porosità visibile, ma determina un miglioramento della resistenza meccanica del supporto. A seguito di un trattamento termico a 1300 °C per 12 ore, tale composizione ha infatti permesso di ottenere supporti completamente rigidi e meccanicamente stabili.

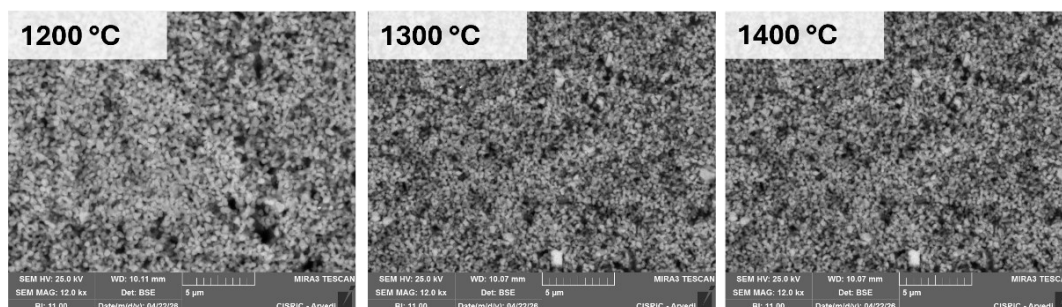


Figura 34. Evoluzione della porosità dei supporti di allumina preparata da *slurry* all'aumentare della temperatura di sinterizzazione. I supporti sono stati sinterizzati a 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C per 12 ore.

Osservazioni macroscopiche

I supporti ottenuti per estrusione manuale mostrano una buona conservazione della forma dopo la preparazione e risultano idonei alle successive prove di sinterizzazione. I supporti preparati in questo modo sono mostrati nella Figura 35.



Figura 35. Supporti di Al_2O_3 ottenuti per estrusione manuale dello *slurry*

Successivamente, le prove di stampa di geometrie cilindriche, descritte nella Sezione 3.2.2, hanno consentito di verificare la fattibilità della produzione di manufatti con dimensioni e gradi di riempimento differenti, permettendo di selezionare le configurazioni più rilevanti per l'applicazione studiata.

Campione	Infill [%]	Dimensioni [mm]
(a) Al-40-5	40%	5 x 5
(b) Al-40-2	40%	5 x 2
(c) Al-30-2	30%	5 x 2

Tabella 18. Descrizione dei supporti presentati nella Figura 36. È stata indicata la percentuale di riempimento (inserita nel programma Ultimaker Cura) e la dimensione per ogni campione.

La Figura 36 mostra i cilindri preparati tramite *robocasting* a partire dallo *slurry* di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizzando le impostazioni di *slicing* riportate nella Sezione 3.2. Sono state realizzate delle strutture a mesh con l'obiettivo di aumentare l'area superficiale di contatto con la specie attiva. Nel sistema elettrochimico considerato, questa struttura complessa può inoltre favorire l'ancoraggio del catalizzatore sul supporto e incrementare il contatto con l'acqua di mare impiegata durante le prove.

Le immagini evidenziano inoltre che l'estrusione non è avvenuta in modo completamente omogeneo. In alcune zone del supporto di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sono infatti presenti grumi, riconducibili a

variazioni di temperatura durante il processo di stampa, che hanno comportato una modifica della densità dello *slurry* nel corso dell'estrusione.

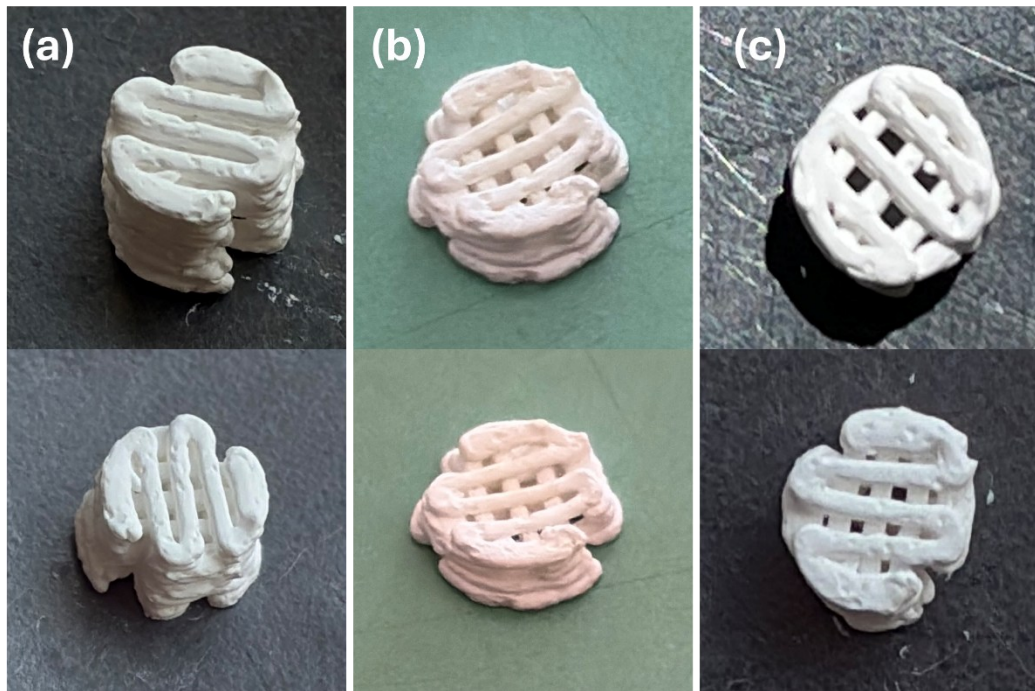


Figura 36. Foto dei supporti con struttura a mesh prodotti mediante stampa 3D di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tramite robocasting *slurry*

6. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi si sviluppa come uno studio preliminare finalizzato alla sintesi e alla caratterizzazione strutturale, morfologica e composizionale di materiali a base di cobalto, sviluppati come candidati catalizzatori per la decomposizione dell'ipoclorito durante la produzione di idrogeno per elettrolisi disaccoppiata. L'obiettivo principale è stato quello di verificare la possibilità di stabilizzare il Co^{2+} , ritenuto la specie di interesse per la decomposizione dell'ipoclorito, sia in catalizzatori supportati su α -allumina, sia all'interno di matrici ad alta entropia.

I risultati ottenuti mostrano che la stabilizzazione della fase di interesse non dipende esclusivamente dalla composizione del materiale attivo, ma è il risultato congiunto delle condizioni di trattamento termico, del metodo di sintesi, della natura del supporto e della sua porosità. Pertanto, il supporto deve considerarsi come un elemento chimicamente attivo del sistema.

Per i catalizzatori a base di CoO non supportati, la sintesi sol-gel associata a un opportuno trattamento termico (1000 °C per 2 ore) ha consentito di ottenere la fase *rocksalt* come componente prevalente, confermando la possibilità di avvicinarsi all'obiettivo di stabilizzazione del Co^{2+} . In questi campioni, l'aumento del tempo di calcinazione da 2 a 12 ore a 1000 °C mostra un incremento della fase CoO a discapito di Co_3O_4 , evidenziando l'importanza del trattamento termico nel controllo della fase. Al tempo stesso, il trattamento in Ar/H_2 è risultato eccessivamente riducente, portando alla formazione del cobalto metallico e dimostrando che queste condizioni non favoriscono la stabilizzazione della fase desiderata.

Nei campioni supportati, tuttavia, è emerso in modo chiaro il ruolo cruciale dell'interazione tra fase attiva e supporto. Per questi catalizzatori sono stati usati dei supporti a base di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tra cui: granuli di allumina commerciale, e supporti di allumina preparata dallo *slurry* estruso manualmente e calcinato.

L'allumina commerciale tende a confinare il catalizzatore in uno strato superficiale, limitandone la diffusione verso l'interno del supporto. Questi campioni presentano una colorazione nera al termine della calcinazione. Il comportamento è diverso dopo trattamenti termici prolungati, come nel caso della calcinazione a 1000 °C per 12 ore, che favoriscono l'interazione del Co^{2+}

con l'allumina e la conseguente formazione dello spinello misto, come suggerito dalla colorazione blu intensa osservata in tale catalizzatore.

L'impiego di supporti porosi di Al_2O_3 , ottenuti dall'estrusione manuale dello *slurry*, modifica in maniera notevole questo comportamento. In questo caso il catalizzatore non rimane confinato sulla sola superficie del supporto, ma mostra una distribuzione più dispersa e una maggiore interazione con la matrice porosa, come suggerito anche dalla colorazione blu osservata in tutti i campioni preparati. Infatti, le analisi dei pattern di diffrazione del catalizzatore macinato meccanicamente hanno confermato la formazione del CoAl_2O_4 , identificabile attraverso un parametro di cella che risulta maggiore sia rispetto a quello del Co_3O_4 , sia dalle differenti intensità di alcuni riflessi caratteristici.

Il confronto tra le sintesi sol-gel e idrogel ha dimostrato che la diversa strategia di sintesi del catalizzatore influisce sulla microstruttura del materiale. Nel caso del catalizzatore supportato su Al_2O_3 preparata dallo *slurry*, il metodo idrogel favorisce la stabilizzazione del CoO nelle polveri residue, ma allo stesso tempo comporta una crescita maggiore dei grani rispetto al metodo sol-gel. Tale risultato suggerisce un possibile svantaggio dal punto di vista applicativo, poiché l'aumento delle dimensioni dei grani può ridurre la superficie disponibile e, di conseguenza, l'attività catalitica del materiale.

Nel caso degli ossidi ad alta entropia, la formazione della fase *rocksalt* è stata confermata nelle polveri residue di sintesi. Tuttavia, nei campioni supportati da granuli di allumina preparati dallo *slurry*, la diffrazione evidenzia anche la presenza della fase spinello, confermando che l'interazione con il supporto continua a rappresentare un fattore determinante in questi sistemi. I campioni HEOCo_4 , ossia gli ossidi ad alta entropia arricchiti di cobalto, sono stati preparati mediante le vie sol-gel e idrogel. Le analisi EDS quantitative della polvere residua hanno confermato l'incorporazione di tutti e cinque i cationi metallici e una composizione complessivamente prossima a quella nominale. Le immagini SEM, invece, hanno evidenziato differenze morfologiche tra i due metodi, con agglomerati compatti e omogenei nel caso del sol-gel e una morfologia più irregolare nel caso dell'idrogel. Nonostante queste differenze, entrambe le vie conducono alla stessa fase termodinamicamente stabile.

Un ulteriore risultato rilevante riguarda l'ingegnerizzazione del supporto. La preparazione di allumina in forma di *slurry* e la successiva stampa 3D hanno permesso di ottenere dei supporti complessi, dotati di stabilità meccanica e compatibili con i vincoli spaziali del reattore elettrochimico. Nello specifico, la possibilità di realizzare supporti a geometria controllata e di dimensioni ridotte consente di massimizzare la superficie di contatto con il mezzo di reazione, favorendo la progettazione di catalizzatori ottimizzati all'applicazione in esame. In conclusione, il catalizzatore si dimostra adattabile alle specifiche del set-up sperimentale. A ciò si aggiunge che l'impiego del supporto minimizza la dispersione di materiale nel flusso di reazione elettrochimica, evitando ostruzioni nel sistema.

Nel complesso, questo lavoro ha fornito una base sperimentale utile per la successiva valutazione catalitica dei materiali sviluppati. È stato possibile individuare le condizioni più favorevoli alla stabilizzazione del Co^{2+} considerando il compromesso tra la stabilità della fase e l'area superficiale, che rappresenta un aspetto critico per l'ottimizzazione del catalizzatore. Al tempo stesso è stato possibile chiarire i limiti imposti dall'interazione tra fase attiva e supporto, in particolare nei sistemi supportati su allumina.

7. Riferimenti bibliografici

- (1) Kim, J.; Seo, J. H.; Lee, J. K.; Oh, M. H.; Jang, H. W. Challenges and Strategies in Catalysts Design towards Efficient and Durable Alkaline Seawater Electrolysis for Green Hydrogen Production. *Energy Mater.* **2025**, 5 (7). <https://doi.org/10.20517/energymater.2024.220>.
- (2) Incer-Valverde, J.; Korayem, A.; Tsatsaronis, G.; Morosuk, T. “Colors” of Hydrogen: Definitions and Carbon Intensity. *Energy Conversion and Management* **2023**, 291, 117294. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117294>.
- (3) Ali, I.; Imanova, G.; Agayev, T.; Aliyev, A.; Agustiono Kurniawan, T.; Bin Jumah, A. Economic Hydrogen Production by Water Splitting with Different Catalysts and Temperatures under Thermal and Gamma Radiation-Thermal Processes. *Nuclear Engineering and Technology* **2026**, 58 (3), 103982. <https://doi.org/10.1016/j.net.2025.103982>.
- (4) Hoang, A. T.; Pandey, A.; Chen, W.-H.; Ahmed, S. F.; Nižetić, S.; Ng, K. H.; Said, Z.; Duong, X. Q.; Ağbulut, Ü.; Hadiyanto, H.; Nguyen, X. P. Hydrogen Production by Water Splitting with Support of Metal and Carbon-Based Photocatalysts. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, 11 (4), 1221–1252. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05226>.
- (5) Anwar, S.; Aslam, Z.; Aslam, U.; Mehmood, U.; Rana, A. G.; Mahmood, N.; Rafique, A. Advances and Challenges in Photocatalytic Water Splitting: Recent Developments and Trends. *Fuel* **2026**, 404, 136280. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136280>.
- (6) Shiva Kumar, S.; Lim, H. An Overview of Water Electrolysis Technologies for Green Hydrogen Production. *Energy Reports* **2022**, 8, 13793–13813. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>.
- (7) Zhou, K.; Huang, J.; Xiang, D.; Deng, A.; Du, J.; Liu, H. Decoupled Water Electrolysis: Flexible Strategy for Pure Hydrogen Production with Small Voltage Inputs. *Journal of Energy Chemistry* **2024**, 94, 340–356. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.03.001>.
- (8) McHugh, P. J.; Stergiou, A. D.; Symes, M. D. Decoupled Electrochemical Water Splitting: From Fundamentals to Applications. *Advanced Energy Materials* **2020**, 10 (44), 2002453. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002453>.
- (9) Lister, M. W. DECOMPOSITION OF SODIUM HYPOCHLORITE: THE CATALYZED REACTION. *Can. J. Chem.* **1956**, 34 (4), 479–488. <https://doi.org/10.1139/v56-069>.
- (10) Salaev, M. A.; Liotta, L. F.; Vodyankina, O. V. Recent Advances in Ce-Containing Ni, Fe, and Co Catalysts for Water/Seawater Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2026**, 213, 153746. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2026.153746>.
- (11) Živalj, E.; Belec, B.; Valant, M. Selective Room-Temperature Catalytic Decomposition of Hypochlorite to Oxygen and Chloride. *ACS Omega* **2025**, 10 (27), 29143–29153. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c01711>.
- (12) Liu, J. F.; Yin, S.; Wu, H. P.; Zeng, Y. W.; Hu, X. R.; Wang, Y. W.; Lv, G. L.; Jiang, J. Z. Wurtzite-to-Rocksalt Structural Transformation in Nanocrystalline CoO. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (43), 21588–21592. <https://doi.org/10.1021/jp0648238>.
- (13) Lee, W. H.; Han, M. H.; Ko, Y.-J.; Min, B. K.; Chae, K. H.; Oh, H.-S. Electrode Reconstruction Strategy for Oxygen Evolution Reaction: Maintaining Fe-CoOOH Phase with Intermediate-Spin State during Electrolysis. *Nat Commun* **2022**, 13 (1), 605. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28260-5>.

- (14) Ji, L.; Lin, J.; Zeng, H. C. Metal–Support Interactions in Co/Al₂ O₃ Catalysts: A Comparative Study on Reactivity of Support. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (8), 1783–1790. <https://doi.org/10.1021/jp993400l>.
- (15) Du, G.; Li, C.; Li, J.; Wu, G.; Huang, Z.; Mao, A.; Ma, M.; Guo, Z.; Chen, Z. Research Progress on High Entropy Oxide Ceramics: Principles, Preparation, and Properties. *Journal of Materials Research and Technology* **2025**, *35*, 265–288. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.01.015>.
- (16) Sen, S.; Palabathuni, M.; Ryan, K. M.; Singh, S. High Entropy Oxides: Mapping the Landscape from Fundamentals to Future Vistas: Focus Review. *ACS Energy Lett.* **2024**, *9* (8), 3694–3718. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c01129>.
- (17) Zou, J.; Tang, L.; He, W.; Zhang, X. High-Entropy Oxides: Pioneering the Future of Multifunctional Materials. *ACS Nano* **2024**, *18* (51), 34492–34530. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c12538>.
- (18) Liu, C.; Li, S.; Zheng, Y.; Xu, M.; Su, H.; Miao, X.; Liu, Y.; Zhou, Z.; Qi, J.; Yang, B.; Chen, D.; Nan, C.-W.; Lin, Y.-H. Advances in High Entropy Oxides: Synthesis, Structure, Properties and Beyond. *Progress in Materials Science* **2025**, *148*, 101385. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101385>.
- (19) Sheikh, K. A.; Khan, M. M. Structural Insights and Electrochemical Applications of High-Entropy Oxides: A Comprehensive Review. *Progress in Engineering Science* **2025**, *2* (3), 100105. <https://doi.org/10.1016/j.pes.2025.100105>.
- (20) Ma, Y.; Ma, Y.; Wang, Q.; Schweidler, S.; Botros, M.; Fu, T.; Hahn, H.; Brezesinski, T.; Breitung, B. High-Entropy Energy Materials: Challenges and New Opportunities. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (5), 2883–2905. <https://doi.org/10.1039/D1EE00505G>.
- (21) Anand, G.; Wynn, A. P.; Handley, C. M.; Freeman, C. L. Phase Stability and Distortion in High-Entropy Oxides. *Acta Materialia* **2018**, *146*, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.037>.
- (22) Fracchia, M.; Coduri, M.; Bonati, S.; Dejoie, C.; Ghigna, P.; Anselmi-Tamburini, U. Beyond Configurational Entropy: The Role of Solubility Equilibria in the Stability of the System (Co,Cu,Mg,Ni,Zn)O. *Journal of the European Ceramic Society* **2025**, *45* (7), 117237. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117237>.
- (23) Hossain, S. S.; Lu, K. Recent Progress of Alumina Ceramics by Direct Ink Writing: Ink Design, Printing and Post-Processing. *Ceramics International* **2023**, *49* (7), 10199–10212. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.143>.
- (24) Mamatha, S.; Biswas, P.; Ramavath, P.; Das, D.; Johnson, R. 3D Printing of Complex Shaped Alumina Parts. *Ceramics International* **2018**, *44* (16), 19278–19281. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.153>.
- (25) Mariani, M.; Beltrami, R.; Brusa, P.; Galassi, C.; Ardito, R.; Lecis, N. 3D Printing of Fine Alumina Powders by Binder Jetting. *Journal of the European Ceramic Society* **2021**, *41* (10), 5307–5315. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.006>.
- (26) Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. The Evolution of ‘Sol–Gel’ Chemistry as a Technique for Materials Synthesis. *Mater. Horiz.* **2016**, *3* (2), 91–112. <https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>.
- (27) Dimesso, L. Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. In *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*;

- Klein, L., Aparicio, M., Jitianu, A., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 1–22. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_123-1.
- (28) Fu, J.; In Het Panhuis, M. Hydrogel Properties and Applications. *J. Mater. Chem. B* **2019**, 7 (10), 1523–1525. <https://doi.org/10.1039/C9TB90023C>.
- (29) Akhtar, M. F.; Hanif, M.; Ranjha, N. M. Methods of Synthesis of Hydrogels ... A Review. *Saudi Pharmaceutical Journal* **2016**, 24 (5), 554–559. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2015.03.022>.
- (30) Tredici, I. G.; Maglia, F.; Resmini, A.; Anselmi-Tamburini, U. Solution Deposition of Micropatterned TiO₂, ZrO₂, SnO₂, and In₂O₃ Thin Films through Metal-Loaded Hydrogels. *Thin Solid Films* **2013**, 542, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.044>.
- (31) Airoidi, L.; Anselmi-Tamburini, U.; Vigani, B.; Rossi, S.; Mustarelli, P.; Quartarone, E. Additive Manufacturing of Aqueous-Processed LiMn₂O₄ Thick Electrodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries. *Batteries & Supercaps* **2020**, 3 (10), 1040–1050. <https://doi.org/10.1002/batt.202000058>.
- (32) Kabanov, A. V.; Batrakova, E. V.; Alakhov, V. Y. Pluronic® Block Copolymers for Overcoming Drug Resistance in Cancer. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2002**, 54 (5), 759–779. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(02\)00047-9](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(02)00047-9).
- (33) Adams, F. X-RAY ABSORPTION AND DIFFRACTION | Overview. In *Encyclopedia of Analytical Science*; Elsevier, 2005; pp 365–377. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00668-3>.
- (34) Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. Gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- (35) Aelab. What Is X-Ray Diffractometer (XRD)? [Internet]. Guangzhou: Aelab Group; Disponibile All'indirizzo: Aelabgroup.Com.
- (36) Toby, B. H.; Von Dreele, R. B. GSAS-II : The Genesis of a Modern Open-Source All Purpose Crystallography Software Package. *J Appl Crystallogr* **2013**, 46 (2), 544–549. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.
- (37) McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louër, D.; Scardi, P. Rietveld Refinement Guidelines. *J Appl Crystallogr* **1999**, 32 (1), 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- (38) Van Laar, B.; Schenk, H. The Development of Powder Profile Refinement at the Reactor Centre Netherlands at Petten. *Acta Crystallogr A Found Adv* **2018**, 74 (2), 88–92. <https://doi.org/10.1107/S2053273317018435>.
- (39) Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*; SpringerLink Bücher; Springer US: Boston, MA, 2005. <https://doi.org/10.1007/b106242>.
- (40) Reimer, L. Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Second Edition. *Meas. Sci. Technol.* **2000**, 11 (12), 1826–1826. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/11/12/703>.
- (41) Mohammed, A.; Abdullah, A. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW.
- (42) *Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion Microprobe Analysis*; Goldstein, J. I., Yakowitz, H., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1975. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4422-3>.

- (43) Cardell, C.; Guerra, I. An Overview of Emerging Hyphenated SEM-EDX and Raman Spectroscopy Systems: Applications in Life, Environmental and Materials Sciences. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2016**, *77*, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.12.001>.
- (44) Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, David C. Joy, Charles E. Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, J.R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: Third*, 3rd ed.; Springer, 2012.
- (45) Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Elsevier, 2017; Vol. 75, pp 153–168. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.002>.
- (46) Sasaki, S.; Fujino, K.; Takéuchi, Y. X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of Their Constituent Atoms. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **1979**, *55* (2), 43–48. <https://doi.org/10.2183/pjab.55.43>.
- (47) Liu, X.; Prewitt, Charles T. High-Temperature X-Ray Diffraction Study of Co₃O₄: Transition from Normal to Disordered Spinel. *Phys Chem Minerals* **1990**, *17* (2). <https://doi.org/10.1007/BF00199669>.
- (48) O’neill, H. St. C. Temperature Dependence of the Cation Distribution in CoAl₂O₄ Spinel. *ejm* **1994**, *6* (5), 603–610. <https://doi.org/10.1127/ejm/6/5/0603>.
- (49) Roth, W. L. The Magnetic Structure of Co₃O₄. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1964**, *25* (1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90156-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90156-8).
- (50) Cheng, B.; Lou, H.; Sarkar, A.; Zeng, Z.; Zhang, F.; Chen, X.; Tan, L.; Glazyrin, K.; Liermann, H.-P.; Yan, J.; Wang, L.; Djenadic, R.; Hahn, H.; Zeng, Q. Lattice Distortion and Stability of (Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O High-Entropy Oxide under High Pressure. *Materials Today Advances* **2020**, *8*, 100102. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100102>.
- (51) Dewaele, A.; Torrent, M. Equation of State of α -Al₂O₃. *Phys. Rev. B* **2013**, *88* (6), 064107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.064107>.