

**MINISTERO DELL'ISTRUZIONE, DELL'UNIVERSITÀ E DELLA RICERCA
PROGRAMMI DI RICERCA - ANNO 2008**

**COMPITI E SUDDIVISIONE FONDI TRA LE UNITÀ DI RICERCA
prot. 20084E2WFX**

Coordinatore Scientifico	(CESSATO DAL SERVIZIO) Alfonso BALDERESCHI
Ateneo	Università degli Studi di TRIESTE
Titolo della Ricerca	Attivazione e idrogenazione dell'anidride carbonica su catalizzatori modello a base di Nichel: un'investigazione congiunta sperimentale/teorica su scala atomica
Finanziamento assegnato	Â EuroÂ 93.265
Durata	24 Â MesiÂ

Obiettivo della Ricerca (come da progetto presentato)

Questo progetto mira alla comprensione dei meccanismi che stanno alla base della attivazione e della idrogenazione dell'anidride carbonica su catalizzatori a base di Nickel, che possono andare dalle superfici (110) di campioni di Ni e CuNi monocristallini a cristalli nanostrutturati di Ni depositati su strutture di MgO/Ag(100). Per raggiungere questo obiettivo saranno usate modernissime tecniche sperimentali e simulazioni ab-initio a livello quanto-meccanico. Di seguito si dà una descrizione dei principali obiettivi:

1) Analisi dell'adsorbimento dell'anidride carbonica su Ni(110) monocristallino con lo scopo di caratterizzare la natura del legame metallo-molecola.

Si vuol caratterizzare in dettaglio la geometria e la struttura elettronica della CO₂ adsorbita su Ni(110). Si mira ad ottenere la prima osservazione diretta della sua geometria di adsorbimento grazie ad immagini STM e misure di spettroscopia, che andrebbero a complementare e a corroborare i nostri recenti risultati ottenuti attraverso misure di TPD, XPS, HREELS e calcoli di energia totale.

Visto che il trasferimento di carica dal metallo alla molecola gioca un ruolo fondamentale nel piegamento e nel legame della molecola, si vuol vedere in quale misura si può manipolare la CO₂ attraverso iniezione di carica fino all'eventuale dissociazione o desorbimento.

Questo obiettivo sarà raggiunto attraverso uno studio congiunto sia sperimentale che teorico dove i risultati delle immagini STM e delle misure STS saranno accompagnate da calcoli ab-initio di spostamento dei livelli di "core", simulazioni di immagini STM e barriere di energia per la dissociazione CO₂=>CO+O.

2) Studio degli step elementari della reazione della CO₂ con l'idrogeno atomico su Ni(110), identificazione dei composti intermedi e determinazione delle barriere di reazione.

Questo obiettivo sarà raggiunto attraverso studi sperimentali XPS, TPD, HREELS, STM di coadsorbimento di CO₂ e H monoatomico e calcoli DFT di proprietà strutturali, vibrazionali, elettroniche dei possibili prodotti intermedi di reazione. Le relative barriere saranno calcolate con metodi ab initio.

Una volta ottenuta una descrizione del sistema sotto UHV si estenderà lo studio in condizioni di più alta pressione, che sono più vicine ai regimi di funzionamento dei catalizzatori reali. Questo obiettivo aggiuntivo sarà raggiunto studiando la reazione CO₂+H₂ su polvere di Ni usando il metodo Chemical Transient Kinetics (CTK).

3) Identificazione dell'interazione dell'anidride carbonica e del meccanismo di idrogenazione su strutture bidimensionali più complesse a base di Ni (film di Ni su Cu e leghe CuNi).

Questa fase permetterà di mettere in evidenza le peculiari differenze fra l'interazione della CO₂ con Ni e con Cu. In particolare questo sarà eseguito dall'unità di Trieste per mezzo di una analisi combinata teorico-sperimentale dell'interazione di CO₂ con superficie di lega CuNi, partendo da un più semplice modello di film sottile di Ni su Cu monocristallino. Si seguirà un approccio congiunto che è stato usato con successo in passato, integrando misure XPS, TPD e STM con accurate simulazioni basate su DFT.

4) Crescita di cluster di Ni su film sottili di MgO(110) e caratterizzazione mediante STM.

Per estendere lo studio a sistemi più realistici e complessi, saranno depositati clusters di Ni su film di MgO cresciuti su substrato di Ag, grazie alle competenze presenti nell'Unità di Genova. Sarà studiata la loro morfologia tramite LT-STM.

Un ulteriore studio mediante STS mira a dare informazioni circa la natura di difetti locali. In particolare si vuole investigare:

- la distribuzione della grandezza dei clusters e la loro forma e orientazione rispetto al substrato in funzione della temperatura e della velocità di evaporazione
- la struttura superficiale dei clusters, in modo da determinare quali sono i siti sotto-coordinati maggioritari che potrebbero influenzare in modo significativo la reattività del cluster stesso.
- auspichiamo infine di riuscire anche a caratterizzare in modo puntuale la configurazione elettronica ai difetti mediante spettroscopia in derivata prima.

5) Identificazione degli step fondamentali di idrogenazione su clusters di Ni supportati su film di MgO e confronto dei risultati con quelli ottenuti su singolo cristallo.

Per comprendere il ruolo della grandezza e dei difetti dei cluster di Ni sull'adsorbimento della CO₂, sarà studiata la reattività rispetto all'idrogeno atomico e molecolare, mettendo in evidenza quindi gli effetti dei diversi potenziali chimici dei reagenti.

L'unità di Genova sarà quella principalmente coinvolta in questa fase del progetto; l'unità di Trieste contribuirà con calcoli DFT su strutture modello. Sarà simulata l'interazione della CO₂ con la superficie Ni(110) con difetti, quali gradini, singole vacanze o singoli "adatom" mettendo così in luce il ruolo degli atomi di Ni sottocoordinati nella interazione CO₂-Ni. Saranno eseguite simulazioni di CO₂ adsorbita su alcuni modelli di cluster depositati su ossidi (MgO/Ag) per comprendere il ruolo del supporto nella interazione molecola/metallo.

Stato dell'arte nel campo (come da progetto presentato)

L'anidride carbonica è di grande interesse tecnologico [Lackner2003, Song2006]. La sua cattura per successive trasformazioni catalitiche, oltre a limitare l'effetto serra, è un processo chiave per la sintesi organica di diverse sostanze, tra cui il metanolo, promettente per l'uso nelle celle a combustibile [Sakakura2007, Krylov1995]. La sintesi del metanolo è generalmente ottenuta su catalizzatori a base di Cu in un flusso di CO₂+H₂+CO [Hansen1997]. È stato però osservato su catalizzatori modello a base di Ni/Cu(100) che: (i) la frequenza di "turnover" per l'idrogenazione della CO₂ è 60 volte maggiore sui siti di Ni che non su quelli di Cu; (ii) la sorgente di C e O è la CO₂ [Ertl1997, Rasmussen1994]; e (iii) CO è essenziale per promuovere la segregazione di Ni in superficie [Rasmussen1994, Nerlov1998, Nerlov1999, Nerlov2000]; per questo motivo nel presente progetto vogliamo focalizzarci sull'interazione H-CO₂-Ni interaction. Il formato (HCOO) è stato identificato come il primo intermedio nella reazione di sintesi del metanolo su Cu [Hu1999_1, Wang2006, Collins2004, Fujitani1997, Jung2000, Hu1999_2], Ni

[Wambach1991] a su molte superfici di metalli di transizione e su metalli supportati da ossidi [Hu1999_1, Wang2006, Collins2004, Fujitani1997, Jung2000, Hu1999_2, LePeltier1998, Freuns1996]. Ma in molti casi non solo sono sconosciuti i dettagli del processo di idrogenazione, ma anche quelli dell'assorbimento e dell'attivazione della CO₂.

E' noto che, oltre a formare uno stato fisisorbito a bassa temperatura, CO₂ e' anche chemisorbito su Ni(110) in condizioni di ultra alto vuoto (UHV), mentre non succede cosi' per altre superfici metalliche dove il coadsorbimento di metalli alcalini e' richiesto per promuovere l'assorbimento [Freund1996, Bartos1987]. A partire dall'esperienza di alcuni di noi nell'indagine sperimentale di adsorbati e di reazioni di catalisi eterogenea su superfici mediante tecniche spettroscopiche [Vesselli2004_2, Bondino2003, Vesselli2004_1, Vesselli2005_1, Vesselli2005_2, Vesselli2005_3] e di altri in calcoli da principi primi di proprieta' di superfici metalliche e molecole adsorbite [Stevanovic2007, Sljivancanin2006, Vladimirova2004, Stengel2003, Fall2002_1, Fall2002_2, Fall2002_3, Favot2001_1, Favot2001_2, Vladimirova2001, Fall2000, Favot2000, Vesselli2004_1], abbiamo recentemente ristudiato il sistema CO₂/Ni(110) [Ding2007_1, Ding2007_2] e identificato altri siti e geometrie di assorbimento rispetto a quelli noti precedentemente [Bartos1987, Illing1988, Freund1986, Freund1996, Wang2005]. Il nostro lavoro teorico e sperimentale congiunto [Ding2007_1] ha mostrato che a bassa temperatura la CO₂ e' carica negativamente e chimicamente legata al Ni principalmente attraverso l'atomo di carbonio in una forma a "V". Ci sono due siti di adsorbimento non equivalenti che possono essere entrambi popolati a bassa temperatura, poiche' differiscono solo di 0.07 eV in energia: un sito "short-bridge" (SB) e uno "hollow-up" (HU). E' stata stabilita una precisa corrispondenza tra le frequenze vibrazionali calcolate per le diverse configurazioni chemiadsorbite e i picchi principali degli spettri HREELS. Abbiamo calcolato una barriera di diffusione SB->HU di ~0.15 eV ed una barriera di desorbimento dal sito SB di ~0.26 eV, compatibile con la temperatura di desorbimento osservata.

Per quanto riguarda la nostra presente conoscenza dell'interazione di CO₂ con il Ni, possiamo affermare che c'e' un buon livello di comprensione, ma due questioni sono ancora aperte:

1) Manca ancora una diretta osservazione della geometria di legame.

L'assenza di ordine nello strato di CO₂ rende difficile ottenere dati sperimentali sulla struttura assorbita mediante le tecniche strutturali convenzionali basate su tecniche di diffrazione e/o misure spettroscopiche. Microscopia e spettroscopia a scansione a effetto tunnel (STM e STS) con risoluzione atomica si sono dimostrate particolarmente adatte a studiare i dettagli "meccanici" delle reazioni alle superfici [Winterlin2000, Africh2006, Leible1997]. Queste tecniche di indagine locale danno un accesso unico alla caratterizzazione strutturale ed elettronica di singole molecole, alla loro manipolazione controllata e allo studio della dinamica di reazione [Komeda2005, Ueba2003, Hla2000]. Comunque, la tecnica STM non e' mai stata finora applicata allo studio esclusivo dell'adsorbimento di CO₂ su superfici metalliche. E' stata usata solo per CO₂ coadsorbita con Cs o O su superfici di Ag, con bassa risoluzione e senza alcuna caratterizzazione spettroscopica [Guo2001, Stensgaard1995].

2) Poiche' il desorbimento della CO₂ e la sua dissociazione in CO+O sono processi in competizione fra loro su Ni, non e' stato possibile finora distinguere i due processi sulla base dei dati sperimentali. Inoltre, il dettagliato cammino di reazione per la possibile dissociazione di CO₂ in CO+O non e' stato completamente studiato.

Sperimentalmente lo studio dell'adsorbimento di CO₂ e della sua reazione con l'idrogeno in UHV non e' un obiettivo facile, a causa dell'estrema debolezza del legame molecola-metallo. Molto recentemente e' stata studiata l'idrogenazione di CO₂ su Cu(111) [Gokhale2008] e Pt(111) [Grabow2008]. Sia su Cu(111) e Pt(111) e' stato osservato un legame debole con la superficie (di circa 0.1 eV) e una barriera di prima idrogenazione piuttosto alta (~1 eV su Cu e ~1.4 eV su Pt); il formiato e' stato identificato come prodotto stabile intermedio.

Il Formiato e' stato gia' studiato mediante STM sia su superfici di Cu [Leisble1997, Fujitani2000, Nakamura1997, Bowker1998, Harrington2006] che di Ni [Alemezafar2004, Katano2006]. Solo lo studio di Katano [Katano2006] ha raggiunto tuttavia la risoluzione atomica necessaria per fornire dettagli strutturali su scala atomica.

Alcuni di noi hanno recentemente studiato la prima reazione di idrogenazione della CO₂ con idrogeno molecolare su Ni(110) in UHV, combinando tecniche sperimentali di scienza delle superfici (TPD, XPS, HREELS) e indagini teoriche/numeriche: abbiamo dimostrato che il passo chiave per la reazione della CO₂ con H su Ni(110) e' un cambiamento della coordinazione della molecola attivata con il metallo [Vesselli2008]. Quando l'idrogeno si avvicina, il complesso H-CO₂ si gira e si lega alla superficie attraverso gli atomi di ossigeno, mentre H si lega all'atomo di carbonio, dando cosi' il formiato. Questo cammino di reazione e' diverso da quello proposto su altre superfici metalliche caratterizzate da un debole legame molecola-metallo. La barriera di idrogenazione per la CO₂ su Ni e' ~0.43 eV, considerevolmente minore di quella sui comuni catalizzatori a base di Cu. Questo fornisce una possibile spiegazione delle peculiarita' della reazione CO₂ + CO + H₂ sulla lega NiCu.

Sebbene questi studi abbiano perfezionato considerevolmente la nostra comprensione dei meccanismi della prima idrogenazione, indicando chiaramente la comparsa del formiato, la nostra conoscenza in merito al completo cammino di reazione per l'idrogenazione catalitica di CO₂ su Ni(110) non e' comunque esaustiva. Infatti:

1) Non e' chiaro se il formiato sia un prodotto intermedio stabile del cammino di reazione o solamente uno spettatore.

2) Dagli esperimenti e' chiaro che la formazione di HCOO non e' il rate-limiting per la reazione di idrogenazione della CO₂ su Ni(110). Lo step successivo e' caratterizzato da una barriera più alta visto che non può essere superata in un esperimento di coadsorbimento in UHV. Infatti una riduzione di 10 ordini di grandezza nella pressione dei reagenti a RT rispetto alle condizioni standard, implica una diminuzione di 0.6 eV di energia libera (cioe' potenziale chimico) per molecola di H₂ disponibile per la reazione.

3) Il successivo passo della reazione può nuovamente coinvolgere l'atomo di carbonio, che a causa di una valenza residua, potrebbe legarsi con un altro idrogeno formando del dioxometilene che essendo instabile, libererebbe velocemente un atomo di ossigeno. Ma altri cammini di reazione sono ugualmente possibili, non essendo ancora stati studiati gli step successivi di idrogenazione e i possibili composti intermedi.

4) Le barriere di energia coinvolte in queste reazioni sono sconosciute.

5) Fino ad ora l'analisi del sistema e' stata limitata dal ben noto "pressure gap" che limita fortemente l'impiego delle tecniche UHV proprie della fisica delle superfici.

L'interesse per l'interazione della CO₂ con il Ni e' legato all'obiettivo di comprendere la più alta efficienza di conversione delle leghe NiCu rispetto al puro Cu per la reazione di sintesi del metanolo. Visto che il Cu e' largamente usato come catalizzatore industriale, esiste un grande interesse per le proprietà strutturali, elettroniche e magnetiche per le leghe CuNi e relative interfacce. Solo recentemente e' stato eseguito uno studio teorico-sperimentale sull'intermixing alle interfacce NiCu [Meyerheim2008]. E' stato studiato il chemiadsorbimento di CO, ma non di CO₂, su film ultrasottili di Ni su Cu(001) mediante HREELS: lo studio indica il variare dei siti preferenziali di adsorbimento al variare dello spessore di Ni [Whang2001].

Una approfondita analisi dell'adsorbimento di CO₂ su film di Ni depositato su Cu monocristallino e' quindi di generale interesse, così come uno studio su scala atomica teorico-sperimentale di leghe CuNi.

La presenza di un considerevole numero di siti a bassa coordinazione può favorire cammini di reazione con barriere più basse [Vattuone2008]. E' risaputo che i siti a bassa coordinazione sono anche siti attivi per la catalisi. Questo suggerisce di estendere l'analisi dell'interazione CO₂+H₂+Ni a cluster di Ni. Inoltre le nanoparticelle presentano un alto rapporto superficie/volume e alto numero di siti a bassa coordinazione, e presentano proprietà chimico-fisiche più convenienti di quelle del bulk e della superficie [Hvolbaek2007].

I cluster di nickel devono essere supportati da un substrato che consenta l'utilizzo delle stesse tecniche sperimentali che si usano per le superfici monocristalline. I film a base di ossidi sono infatti matrici ideali per la deposizione di nanoparticelle e di cluster metallici, rendendo possibile la crescita in maniera controllata e sotto UHV di un sistema-modello di catalizzatore supportato [Schmid2007]. Recenti studi sono stati eseguiti su cluster depositati su strutture di allumina [Winkler2006], ma potrebbero essere usati altri ossidi.

In particolare la tecnologia di crescita di sottili film di MgO e' ad oggi ben sviluppata; film di MgO sono stati cresciuti con successo su substrato di Ag(100); esperienze precedenti sul soggetto esistono anche fra i membri del progetto, in particolare sull'interazione dell' H₂O con film di MgO/Ag(100) (INFN PRA Isadora [Savio2003_1, Savio2003_2, Savio2004]).

Ci sono diversi lavori concernenti sia cluster metallici non supportati [Pacchioni1994, Liu2002, Zhang2005, Ferrando2005], che supportati da MgO [Ferrando2008, Dong2006, DelVitto2005, Divallentin2003, Giordano2002, Giordano2001, Matveev1999]. Esistono anche alcuni esperimenti sulla crescita e caratterizzazione di cluster di Ni su MgO(111) [Magkoev2002, Magkoev2004] e su MgO(110) [Heiz1997], che dimostrano la fattibilità degli esperimenti da noi proposti.

Allo stato attuale, mentre i cluster di Ni sono stati studiati con STM su allumina [Xu1996] e su TiO₂ [Fujikawa2006, Zhou2004] e gli stati elettronici dei cluster di Ni su Al₂O₃ [Xu1996] sono stati studiati con spettroscopia STS, non esistono lavori in cui MgO sia stato usato come substrato, sebbene test ad alta pressione dimostrino che nanoparticelle supportate su MgO hanno una alta reattività rispetto alla dissociazione di CO [Heiz1998] e al reforming del metano Xu2001].

In particolare gli aspetti non ancora esplorati riguardanti cluster di Ni su film sottile di MgO/Ag(100) in UHV sono:

1) La nucleazione di cluster sulla struttura-sustrato.

2) Struttura, dimensione e distribuzione dei cluster di Ni.

3) I meccanismi coinvolti nella reazione CO₂+H₂.

Criteri di verificabilità (come da progetto presentato)

Il criterio fondamentale per valutare il successo del progetto sarà controllare il conseguimento degli obiettivi principali indicati in Sezione 10. Questo potrà essere verificato usando metodi standard per l'analisi e la valutazione di prodotti scientifici quali pubblicazioni dei risultati su riviste internazionali con riferimento e presentazione dei risultati a conferenze e congressi internazionali.

Dato l'enorme interesse attuale della comunità scientifica internazionale sul tema di ricerca del presente progetto, sarà anche possibile giudicare il maggiore o minore successo ottenuto misurando l'impatto dei nostri risultati sulla stessa comunità scientifica e sugli sviluppi futuri, sia teorici sia sperimentali, delle ricerche e applicazioni pertinenti.

Poiché il progetto richiederà una costante interazione tra diversi ricercatori con competenze diverse, sarà possibile giudicare il suo successo misurando il rafforzamento delle collaborazioni esistenti, come pure la loro estensione a livello nazionale e internazionale.

Elenco delle Unità di Ricerca

Sede dell'Unità	Università degli Studi di TRIESTE (CESSATO DAL SERVIZIO)
Responsabile Scientifico	Alfonso BALDERESCHI
Finanziamento assegnato	Â EuroÂ 63.420

Compito dell'Unità (come da progetto presentato)

Questo progetto riguarda lo studio a livello atomico dei meccanismi di reazione di CO₂ con l'idrogeno su catalizzatori modello a base di Ni. È ben noto che Ni è un catalizzatore estremamente attivo rispetto a reazioni di idrogenazione, benché i meccanismi non siano completamente capiti finora. Dati sperimentali recenti [Nerlov1998, Nerlov1999, Nerlov2000] hanno mostrato che in un catalizzatore modello a base di NiCu, i siti di Ni sono più attivi di quelli di Cu per la sintesi del metanolo, che è industrialmente ottenuto di solito con catalizzatori a base di Cu. Inoltre, è stato recentemente dimostrato da alcuni di noi in una precedente collaborazione scientifica [DING2007_1, DING2007_2, VESSELLI2008] che il Ni può attivare la molecola CO₂, che è a guscio chiuso e quindi scarsamente reattiva, abbassando considerevolmente la barriera di prima idrogenazione rispetto al Cu e altri metalli.

Poiché il comportamento di CO₂ su Cu è abbastanza noto, obiettivo del lavoro di questa unità è migliorare la comprensione su scala atomica del ruolo del nichel nel processo di attivazione della CO₂ e nelle reazioni di idrogenazione, abbinando l'approccio sperimentale tramite microscopia e spettroscopia STM all'indagine basata su calcoli da principi primi (DFT). Si vuole affrontare il Ni in varie possibili forme in cui si può presentare in questi processi: dalla superficie del monocristallo puro (che consideriamo (110) essendo quella dove avviene l'adsorbimento di CO₂ senza difficoltà) a quella di leghe o eterostrutture con il Cu (sia nel caso in cui le superfici esposte siano esse stesse costituite dalla lega, sia nel caso di film ultrasottili - di uno o pochi strati atomici - di Ni depositati su Cu) a quella di nanocluster di Ni puro depositati su vaste superfici isolanti (quali film sottili di MgO su Ag(100)).

In parallelo, l'indagine sul meccanismo di idrogenazione si indirizzerà ad affrontare quelli che sono noti come problemi legati al "pressure gap", ovvero alla differenza di pressione tra un sistema catalitico reale ed un sistema analitico in ultra alto vuoto (UHV). Per far ciò, verrà impiegata una sorgente di idrogeno atomico del tipo Bischler & Bertel per studiare gli steps di idrogenazione successivi al primo (che porta al formiato, ottenibile per co-adsorbimento in condizioni di UHV) abbinando tecniche di spettroscopia elettronica, di desorbimento, spettroscopia vibrazionale in collaborazione con l'altra unità del progetto, e calcoli ab initio mediante tecniche DFT.

Infine, nel contesto di una collaborazione internazionale con il gruppo di ricerca diretto dal Prof. N. Kruse presso il Dipartimento Chimie Physique des Matériaux (Catalyse-Tribologie) dell'Université Libre de Bruxelles, si propone di effettuare delle indagini sperimentali sul processo di idrogenazione dell'anidride carbonica su polveri di nichel a pressione atmosferica mediante la tecnica innovativa Chemical Transient Kinetics (CTK).

Presentiamo qui di seguito una descrizione dei principali obiettivi scientifici che perseguiremo durante l'esecuzione del progetto.

Obiettivo 1. Studio della natura del legame chimico CO₂-Ni su superficie (110) del Ni monocristallino.

Poiché i proponenti hanno già una comprovata esperienza sia teorica che sperimentale sul sistema CO₂/Ni [Ding2007_1, Ding2007_2], un ulteriore approfondimento sulla natura dell'interazione della molecola di CO₂ con il catalizzatore è un naturale passo iniziale per la completa comprensione delle proprietà di reattività della molecola. Proponiamo in proposito una serie di misure con tecniche locali del legame e della dissociazione della CO₂ in CO+O, in cui la microscopia e la spettroscopia ad effetto tunnel (STM-STs) verranno guidate ed affiancate da calcoli basati sulla teoria della funzionale densità (Density Functional Theory, DFT) di geometrie di legame, proprietà elettroniche e barriere di reazione. Le proprietà spettroscopiche e vibrazionali del sistema sono già state analizzate dal gruppo. L'obiettivo scientifico è quindi la completa comprensione del peculiare legame che si instaura tra CO₂ e superficie metallica. Avviene un notevole trasferimento di carica (0.9 e- per molecola) che tuttavia corrisponde alla formazione di un legame debole: ciò rende questo sistema di notevole interesse fondamentale fisico e chimico. La natura debole del legame, tuttavia, richiede l'utilizzo di basse temperature; per ottenere la massima risoluzione laterale possibile utilizzeremo esclusivamente la superficie (110) di Ni monocristallino, a 4K, in modo da immobilizzare la CO₂ per poter effettuare misure STS ad alta risoluzione energetica. Proveremo poi ad accompagnare queste caratterizzazioni statiche con esperimenti di manipolazione, in particolare tenteremo una manipolazione laterale tra siti di adsorbimento differenti (stabilità) e cercheremo sia di cambiare l'orientazione della molecola che di dissociarla iniettando localmente della carica elettrica in maniera controllata su scala atomica. Studieremo poi il meccanismo della dissociazione indotta analizzando la distribuzione dei suoi prodotti di reazione. I calcoli da principi primi forniranno indicazioni su proprietà non analizzate finora per questo sistema, quali gli spostamenti dei livelli di core (confrontabili con i risultati delle misure XPS) e la simulazione delle immagini STM.

Obiettivo 2. Indagine dei meccanismi di idrogenazione di CO₂ su Ni(110) con idrogeno atomico

Per indagare gli steps chiave alla base del processo di idrogenazione della CO₂ sul Ni verrà adottato un approccio congiunto sperimentale e computazionale, multi-tecnica. Il primo passo di ogni reazione catalitica eterogenea per una sintesi organica a partire da anidride carbonica e idrogeno consiste nell'attivazione della molecola e nell'addizione del primo atomo di idrogeno (producendo formiato), come per altro dimostrato proprio dai membri di questa unità [Ding2007_1, Ding2007_2]. Il formiato, identificato come intermedio stabile di reazione in analogia con le condizioni di alte pressioni, è stato tuttavia indicato talvolta come semplice spettatore, supponendo che il vero processo di idrogenazione coinvolgesse altri intermedi non ancora identificati sperimentalmente. Risulta quindi chiaro come la conoscenza a livello fondamentale di questi meccanismi sia effettivamente scarsa. Proponiamo quindi di studiare il processo di idrogenazione dell'anidride carbonica in condizioni di UHV sul cristallo singolo Ni(110) impiegando un fascio di idrogeno atomico, generato tramite una sorgente di tipo termico, aumentando in questo modo il potenziale chimico di uno dei reagenti. Verrà sfruttato lo stesso approccio multi-tecnica adottato in precedenza, abbinando tecniche integrate di spettroscopia e reattività (XPS, TPD), spettroscopia vibrazionale (disponibile presso l'altra unità del progetto) e tecniche di simulazione ab initio basate sulla teoria della funzionale densità. I calcoli da principi primi forniranno informazioni circa gli intermedi stabili più probabili, le frequenze vibrazionali e le geometrie di legame, le

barriere di idrogenazione e i possibili cammini di reazione, ottenendo in questo modo una descrizione il più possibile esauriente dei meccanismi di reazione. Il proposito di questa sezione del progetto è la spiegazione dei meccanismi di interazione CO₂-Ni-H e la determinazione del "rate limiting step" nella reazione di idrogenazione di CO₂.

Per completare questa fase, verranno effettuate delle misure in condizioni di alta pressione nell'ambito di una collaborazione internazionale con il gruppo del Prof. N. Kruse (Università Libre de Bruxelles). In questo contesto, si effettuerà uno studio della reazione CO₂+H₂ su polveri di nichel metallico con tecniche di Chemical Transient Kinetics (CTK). Per quanto riguarda gli studi in UHV, l'idrogeno atomico verrà prodotto mediante l'impiego di un cracker termico del tipo Bischler e Bertel progettato, assemblato e testato in casa. Le conoscenze per lo sviluppo di questo tipo di strumentazione sono già patrimonio del gruppo di ricerca in base a precedenti esperienze.

Obiettivo 3. Investigazione dell'interazione di CO₂ con Ni su strutture bidimensionali più complesse a base di NiCu.

Una volta compresi i meccanismi di reazione a livello atomico sul cristallo singolo di nichel, possono essere introdotti ulteriori gradi di libertà per modellizzare il catalizzatore. In particolare, mentre l'unità con sede a Genova si occuperà dello studio del comportamento dei cluster di nichel depositati su un template di MgO cresciuto su un substrato di argento, in modo da modellizzare un catalizzatore supportato, questa unità affronterà in parallelo un'analisi teorico-sperimentale del meccanismo di interazione dell'anidride carbonica su una lega di nichel e rame, utilizzando come modello un film di nichel depositato su un cristallo singolo di rame. Lo studio partirà inizialmente da un'indagine della natura della dinamica dell'interfaccia "buried" Ni/Cu, tema estremamente importante in letteratura e recentemente nuovamente riproposto con importanti novità sull'intermixing [Meyerheim2008]. Ci proponiamo di svolgere questa prima analisi mediante la diffrazione di fotoelettroni da raggi X, tecnica di cui alcuni membri dell'unità hanno precedente comprovata esperienza. Successivamente, verrà studiata l'interazione della CO₂ con il Ni cresciuto epitassialmente sul cristallo singolo di Cu: ciò infatti permetterà la comprensione dei fenomeni riscontrati precedentemente in letteratura e non ancora spiegati [Nerlov1998, Nerlov1999, Nerlov2000] riguardo al comportamento della lega NiCu nei confronti della reazione di idrogenazione dell'anidride carbonica per la produzione di metanolo. In analogia con i precedenti obiettivi e vista l'efficacia già comprovata di tale approccio, lo studio verrà effettuato mediante misure di spettroscopia elettronica e di desorbimento termico, abbinate ad indagini con il microscopio STM e a calcoli teorici sulla base della teoria del funzionale densità.

Obiettivo 4. Investigazione dell'interazione di CO₂ con atomi di Ni sottocoordinati.

Mentre la nostra Unità si focalizzerà principalmente su films di Ni e leghe di NiCu quali strutture più simili a sistemi realmente usati, l'Unità di Genova si concentrerà sullo studio di clusters di Ni supportati su MgO(100)/Ag per modellizzare un catalizzatore nanostrutturato. La nostra Unità contribuirà a tale studio. Verranno effettuati calcoli per l'interazione di CO₂ con superfici di Ni con difetti, quali gradini, vacanze, adatom, in modo da capire il ruolo degli atomi di Ni sottocoordinati nell'interazione con la CO₂. Calcoli DFT verranno anche svolti su alcuni selezionati clusters di Ni su MgO, a partire dalle indicazioni presenti in letteratura per quanto riguarda la loro forma e grandezza, e sulla CO₂ su di essi adsorbita.

I partecipanti dell'Unità che si occuperanno delle misure sperimentali di spettroscopia (G. Comelli, E. Vesselli) sono affiliati al Dipartimento di Fisica dell'Università di Trieste (<http://physics.units.it>), al Centro di Eccellenza per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (CENMAT, <http://www.cenmat.org>) che è stato costituito all'Università degli Studi di Trieste nell'ottobre 2003, a al Gruppo di Struttura e Reattività di Superfici presso il Laboratorio Nazionale CNR-TASC-INFN (C. Dri, C. Africh) (<http://www.tasc-infn.it/research/ssr>). I membri sono tutori all'interno della Scuola di Dottorato di Nanotecnologie presso l'Università degli Studi di Trieste (<http://physics.units.it/Ricerca/dottnanotec.php>). I partecipanti hanno comprovata esperienza nel campo delle tecniche di indagine delle superfici, sia convenzionali che con luce di sincrotrone, dedicate allo studio delle reazioni catalitiche eterogenee su superfici. In particolare, hanno applicato tecniche di fotoemissione e diffrazione di fotoelettroni per la determinazione di geometrie e coordinazioni di adsorbimento e per lo studio della cinetica delle reazioni di superficie [Vesselli2004_1, Vesselli2004_2, Bondino2003, Vesselli2005_1, Vesselli2005_2, Vesselli2005_3].

Il gruppo STM del CNR-INFN (C. Dri, C. Africh) ha un'esperienza unica nell'utilizzo della Microscopia a Scansione ad Effetto Tunnel per lo studio di dinamiche di superficie con risoluzione atomica, in ambienti reattivi e a temperatura variabile e con risoluzione temporale fino a frequenze video. Il gruppo ha visualizzato dinamiche di reazione su superfici di metalli di transizione con strain, nanostrutturate e altamente ossidate. Sono stati i primi capaci di risolvere a livello atomico superfici di ossido di cerio a bassa conduttività (lavoro pubblicato su Science [Esch2005]). Il gruppo ha collaborato con successo con il gruppo di F. Besenbacher (Aarhus) alla caratterizzazione con STM di nanoclusters supportati su ossidi; sta collaborando alla spettroscopia e alla manipolazione di singole molecole tramite STM con uno dei principali gruppi in questo settore (L. Grill and K.H. Rieder - Berlino) ed ha dimostrato di essere in grado di interagire positivamente con gruppi teorici (B. Hammer - Aarhus, W. Hofer - Liverpool, G. Kresse - Vienna, S. Fabris - Trieste) e con gruppi sperimentali che utilizzano spettroscopia e microscopia basate su luce di sincrotrone (S. Günther - Munich and M. Kiskinova - Trieste).

I membri dell'Unità che eseguiranno la parte di ricerca teorica/computazionale (A. Baldereschi, M. Peressi, M. Rizzi) sono affiliati al Dipartimento di Fisica Teorica dell'Università degli Studi di Trieste (<http://www-dft.ts.infn.it>) e al Centro Nazionale di Simulazione (DEMOCRITOS) del Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto Nazionale di Fisica della Materia - Trieste. I docenti (Baldereschi e Peressi) sono inoltre coinvolti nella Scuola di Dottorato in Fisica dell'Università di Trieste (<http://www-dft.ts.infn.it/phd/SdDF/index.html>). I componenti teorici dell'Unità condividono una comprovata esperienza nel campo delle simulazioni ab-initio delle proprietà elettroniche, strutturali e dinamiche dei materiali, includendo superfici metalliche e molecole adsorbite [Stevanovic2007, Sljivancanin2006, Vladimirova2004, Stengel2003, Fall2002_1, Fall2002_2, Fall2002_3, Favot2001_1, Favot2001_2, Vladimirova2001, Fall2000, Favot2000, Vesselli2004_1].

Il vantaggio strategico del nostro approccio multilaterale è dato dalla collaborazione all'interno della stessa Unità tra competenze sperimentali di microscopia e spettroscopia e quelle riguardanti calcoli ab initio. Inoltre, una tradizione di lunga data di collaborazioni tra i partner teorici e sperimentali di questa Unità su diversi argomenti di ricerca è documentata da pubblicazioni scientifiche comuni in cui sono state congiunte le competenze teoriche, di simulazione e sperimentali portando ad un approccio sistematico completo e multidisciplinare alla soluzione di problemi di scienza delle superfici e, tra gli altri, di temi legati al presente programma di ricerca [Vesselli2008, Vesselli2004_1, Ding2007_1, Ding2007_2].

A queste competenze interne all'Unità si aggiungeranno quelle acquisite tramite collaborazioni esterne sia nazionali (altra unità del progetto) che internazionali (N. Kruse, Bruxelles). L'insieme di tutte queste competenze costituisce una solida garanzia per la realizzazione del programma di ricerca proposto.

Sede dell'Unità Università degli Studi di GENOVA

Responsabile Scientifico Luca VATTUONE

Finanziamento assegnato Â EuroÂ 29.845

Compito dell'Unità (come da progetto presentato)

Questo progetto riguarda il ruolo del Ni come catalizzatore dell'attivazione dell'anidride carbonica indotta da idrogeno. Lo stimolo a tale attività di ricerca va ritrovato in recenti dati sperimentali [Nerlov1998, Nerlov1999, Nerlov2000] che mostrano come in un catalizzatore modello costituito da una lega NiCu, i siti di Ni siano notevolmente più attivi di quelli di Cu per la sintesi del metanolo (MetOH). Tale risultato è sorprendente considerando che attualmente il catalizzatore maggiormente utilizzato per questa reazione di sintesi è proprio il rame. I meccanismi responsabili di questo effetto non sono ancora noti e il nostro scopo è capire su scala atomica il ruolo di promotore del nichel, i dettagli della reazione di idrogenazione e i possibili percorsi della reazione di sintesi del metanolo. Perseguiamo questo obiettivo scientifico confrontando i risultati delle misure di spettroscopia vibrazionale (HREELS) con i conti dei modi di vibrazione basati su metodi ab initio, usando tecniche che sono ben consolidate all'interno dell'Unità proponente.

Affronteremo lo studio dell'interazione dell'anidride carbonica con superfici di nichel e delle successive fasi del processo di idrogenazione e formazione di metanolo in maniera sistematica, ponendoci una serie di obiettivi in sequenza. Partiremo dallo studio fondamentale del co-adsorbimento di H atomico e CO₂ su una superficie di Ni(110) monocristallino a bassa temperatura. Le conoscenze acquisite saranno poi trasferite ad un catalizzatore di Ni modello, nanostrutturato e supportato. Le indagini spazieranno dal legame della CO₂ con la superficie alla reattività, dalla superficie modello Ni(110) ad un catalizzatore modello supportato costituito da clusters di Ni su film di MgO in condizioni di UHV ed anche in situazioni di utilizzo di reagenti ad alto potenziale chimico (idrogeno atomico in UHV). Presentiamo qui di seguito una descrizione dei più importanti obiettivi scientifici che ci prefiggiamo di raggiungere per una conclusione fruttuosa del progetto.

Obiettivo 1: Idrogenazione di CO₂ sul Ni(110) mediante H atomico e identificazione dei prodotti intermedi successivi e /o alternativi al formiato

Per indagare l'attivazione dell'anidride carbonica indotta dall'idrogeno verrà adottato un approccio congiunto sperimentale multi-tecnica e computazionale. Il primo passo di ogni reazione catalitica eterogenea per una sintesi organica a partire da anidride carbonica e idrogeno consiste nell'attivazione della molecola di CO₂ e nell'addizione del primo atomo di idrogeno. Studieremo inizialmente questo processo in condizioni di UHV sulla superficie Ni(110) e successivamente sul catalizzatore modello supportato (Obiettivo 3). Sperimentalmente verranno utilizzate tecniche spettroscopiche integrate (HREELS, XPS) che permettono di identificare gli intermedi di reazione e studiarne la stabilità. L'approccio iniziale più semplice consiste in un'indagine completa del sistema co-adsorbito H+CO₂/Ni(110), in cui l'H verrà dosato sul campione a bassa temperatura in forma di idrogeno atomico, ottenuto con una sorgente la cui costruzione è parte integrante del presente obiettivo (I anno).

L'impiego di H atomico è indispensabile per ovviare al gap di 10 ordini di grandezza di differenza nella pressione di idrogeno tra le condizioni standard di operatività e quelle del presente esperimento in UHV. In tale modo si bypassa una barriera di circa 0.6 eV. Si auspica così di riuscire a procedere alla idrogenazione del formiato (già osservato mediante esposizione di CO₂/Ni(110) ad idrogeno molecolare [Vesselli2008]) ed alla identificazione dei successivi prodotti intermedi mediante spettroscopia vibrazionale e di fotoemissione. È inoltre possibile che idrogenando CO₂ con H atomico si ottengano prodotti intermedi alternativi diversi dal formiato. Per giungere ad una assegnazione convincente dei prodotti di reazione osservati è prevista una stretta collaborazione con l'unità teorica di Trieste, che calcolerà mediante metodi ab-initio il percorso di idrogenazione energeticamente favorito ed i modi normali dei complessi attivati e soprattutto dei prodotti intermedi. Tali energie verranno confrontate con quelle delle perdite sperimentalmente osservate negli spettri HREEL.

L'informazione XPS dovrebbe consentire di dirimere eventuali possibili assegnazioni multiple restringendo l'insieme di composti intermedi compatibili con le energie di fotoemissione C1s ed O1s sperimentalmente osservate, oltre naturalmente a consentire un controllo della pulizia della superficie e ad escludere la presenza di concentrazioni significative di contaminanti in fase di preparazione.

Il processo di idrogenazione e la formazione di composti intermedi successivi o alternativi al formiato potrà avvenire direttamente durante la preparazione a bassa temperatura o in seguito a riscaldamento della superficie H-CO₂/Ni(110). Si auspica che l'impiego di H atomico ed uno studio sistematico del sistema in esame in funzione della temperatura del cristallo permettano di procedere nella fase di idrogenazione o, almeno, di identificarne il rate limiting step, finora sconosciuto.

L'impiego in questo obiettivo di un monocristallo Ni(110) consente di concentrare l'attenzione sugli effetti di pressure gap. Il ruolo del gap di struttura, che certamente differenzia ulteriormente gli studi su modelli in UHV rispetto ai catalizzatori di impiego reale, viene affrontato nel secondo e nel terzo obiettivo.

Obiettivo 2: Crescita e caratterizzazione mediante STM di clusters di Ni su film sottili di MgO(100)

L'obiettivo 2 (fine I anno e inizio II anno) si propone di crescere cluster di Ni su film ultrasottili di MgO(100) e caratterizzarne morfologia e difettività mediante microscopia tunnel. Eventualmente la natura elettronica di difetti puntuali di particolare interesse potrebbe prestarsi ad una caratterizzazione mediante Scanning Tunnelling Spectroscopy (STS). Film ultrasottili di MgO verranno cresciuti su un substrato di Ag(100) facendo tesoro dell'esperienza pregressa dell'unità di Genova in questo settore [Savio2003_1, Savio2003_2, Savio2004]. La morfologia dei cluster verrà caratterizzata mediante il LT-STM già disponibile e funzionante presso l'unità di Genova.

Uno dei componenti del progetto (L. Savio) vanta una esperienza significativa nell'impiego di STM a bassa temperatura acquisita nel gruppo di K.H. Rieder a Berlino ed anche l'unità di Genova ha prodotto risultati significativi con l'impiego di questa tecnica, sia in collaborazione [Jones2005] che in modo indipendente [Savio2006]. Il film di MgO dovrà avere uno spessore di alcuni strati in modo da ricoprire interamente la superficie di Ag(100) sottostante e da minimizzare l'effetto dei bordi delle isole di MgO rispetto all'insieme dei siti disponibili. Per contro, esso dovrà essere abbastanza sottile da consentire il tunnelling. Stimiamo uno spessore ottimale di 3-4 ML.

Ai fini del presente progetto proponiamo di studiare:

- la distribuzione in taglia dei cluster e la loro forma ed orientamento rispetto al substrato in funzione della temperatura del cristallo e della velocità di evaporazione. La caratterizzazione STM dei clusters supportati fornirà informazioni preziose per il successivo svolgimento dell'obiettivo 3, in cui tali clusters verranno cresciuti nell'apparato HREELS+XPS, in cui non è possibile un'analisi morfologica in-situ.
- la struttura superficiale dei diversi cluster, in modo da determinare quali sono i siti sotto-coordinati maggioritari che potrebbero influenzare in modo significativo la reattività del cluster stesso.
- Auspichiamo infine di riuscire anche a caratterizzare in modo puntuale la configurazione elettronica ai difetti mediante spettroscopia in derivata prima come fatto con successo per cluster di Ni su Al₂O₃ [Xu1996].

È attualmente già in fase di realizzazione un sistema in grado di movimentare il fascio molecolare supersonico disponibile presso il nostro laboratorio e di connetterlo agli apparati già esistenti (sia HREELS+XPS che STM). Se opportuno, tale apparato potrà essere impiegato per misurare la probabilità di cattura della CO₂ sui cluster di Ni su MgO consentendo di ottenere una informazione indiretta ma importante sull'influenza della dimensione dei clusters rispetto alla probabilità di cattura di CO₂.

Si passa dunque al terzo ed ultimo obiettivo

Obiettivo 3: Attivazione di CO₂ mediante idrogeno molecolare e atomico e sua idrogenazione su cluster di Ni supportati su film di MgO.

Questo obiettivo (II anno) conclude il progetto e si propone di indagare se la taglia dei cluster e la loro difettività influenzano l'attivazione della CO₂ e la sua successiva idrogenazione.

Al fine di discriminare tra effetti dovuti al gap di pressione e a quello strutturale caratterizzeremo innanzi tutto l'adsorbimento di CO₂ e la sua attivazione e idrogenazione con idrogeno molecolare. Se il gap strutturale è dominante, dovremmo ottenere il formiato (o altri prodotti intermedi) con maggiore efficienza rispetto a quanto osservato su Ni(110) ed eventualmente poter procedere ulteriormente nella idrogenazione senza ricorrere ad H atomico. Se invece il gap di pressione risulta dominante dovremo ricorrere all'impiego di idrogeno atomico per procedere ulteriormente. Tuttavia la taglia e la difettività delle particelle potrebbero giocare comunque un certo ruolo e suggerire la direzione in cui muoversi per ottenere catalizzatori più efficienti. Infatti, dati i molti possibili prodotti ottenibili a partire dai reagenti iniziali e la complessità dei catalizzatori realmente impiegati, pare improbabile che la reattività risulti indipendente dalla taglia e dalla difettività dei clusters (structure insensitive reaction). In linea di principio la dimensione dei clusters potrebbe giocare un ruolo nella selettività del processo determinando la natura dei prodotti alternativi ottenibili, risultato forse ancora più prezioso in pratica.

Anche questo terzo obiettivo richiederà una forte sinergia con le altre unità coinvolte nel progetto, ed in particolare con quella teorica che indagherà l'effetto di difetti sotto-coordinati. Le misure effettuate dalla ns. unità in condizioni UHV potranno essere preziose per l'interpretazione dei dati di reattività di polveri di Ni in condizioni di alta pressione ottenuti dall'altra unità sperimentale, mostrando auspicabilmente ancora una volta l'efficacia di un approccio controllato che è patrimonio ormai trentennale della Scienza delle Superfici come sancito dall'assegnazione del Premio Nobel per la Chimica a G. Ertl nel 2007.