

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Ossidazione del metano su catalizzatori al palladio: il ruolo della ceria-praseodimia come supporto



Relatori

prof. Samir Bensaid

prof. Marco Piumetti

Candidato

Elena Valli

Dicembre 2020

Indice

1. Introduzione	1
2. Il ruolo del metano e la necessità della catalisi.....	3
2.1 Metano e sostenibilità.....	3
2.1.1. Emissioni e scenari	3
2.1.2 I settori coinvolti.....	4
2.2 Ossidazione catalitica del metano.....	7
3. Il palladio come catalizzatore	9
3.1 Comportamento redox del palladio	10
3.2 Meccanismo di ossidazione del metano su catalizzatori a base Pd	22
3.2.1 Ossidazione del metano su Pd.....	23
3.2.2 Ossidazione del metano su PdO.....	24
3.3 Fase attiva nell'ossidazione del metano: PdO o Pd?.....	28
3.3.1 Importanza delle facce esposte del palladio ed energie di attivazione superficiali.....	29
3.3.2 Ossidazione del palladio e conversione del metano	31
4. Principali cause di disattivazione; il ruolo dell'acqua.....	35
4.1 I meccanismi di disattivazione del palladio in presenza di acqua	36
4.2 Il ruolo del supporto nella disattivazione causata da acqua	38
5. La varietà dei supporti per il palladio nell'ossidazione del metano.....	43
5.1 Dipendenza dei risultati dalle dimensioni del palladio e dalle facce esposte	43
5.2 Caratteristiche di vari supporti.....	45
5.2.1 L'acidità del supporto	50
5.2.2 Interazione metallo-supporto	51
5.2.3 Stabilità dei catalizzatori ad alta temperatura e in presenza di acqua	53
6. Catalizzatori con palladio a base ceria per l'ossidazione del metano	57
6.1 Perché la ceria?	57
6.2 Le potenzialità della ceria e del palladio alla nanoscala.....	61
6.2.1 Ceria alla nanoscala	61
6.2.2 Palladio alla nanoscala ed interfaccia ceria-palladio.....	64
6.3 Meccanismi di ossidazione del metano, siti attivi e strutture stabilizzate.....	68
6.3.1 Meccanismo di reazione.....	68
6.3.2 Strutture attive e stabili.....	74
6.4 Tipologie di sintesi per sistemi palladio/ceria e prestazioni	82
6.4.1 Impregnazione del supporto	83
6.4.2 Solution Combustion Synthesis.....	84

6.4.3 Sintesi meccanico-chimica.....	94
6.4.4 Sintesi idrotermale	99
6.4.5 Strutture core-shell	100
6.5 Sistemi palladio/ceria/allumina	103
6.6 Sistemi palladio/ceria/zirconia	109
6.6.1 Ceria e zirconia	109
6.6.2 Palladio/ceria-zirconia	112
6.7 Effetto dell'acqua in catalizzatori palladio/ceria per l'ossidazione del metano	115
7. Studio sperimentale di catalizzatori al palladio a base ceria: effetto del doping con praseodimio	121
7.1 Presentazione dello studio sperimentale.....	121
7.2 Discussione dei risultati.....	122
7.2.1 Fisisorbimento di azoto	122
7.2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)	124
7.2.3 Riduzione in temperatura programmata con idrogeno (H ₂ -TPR).....	129
7.2.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM).....	136
7.2.5 Test catalitici.....	141
8. Conclusioni	157
9. Lista dei simboli	159
10. Riferimenti bibliografici	161
11. Appendice: Metodologie per lo studio sperimentale di catalizzatori al palladio su ceria-praseodimia.....	I
11.1 Sintesi dei catalizzatori	I
11.1.1 Solution Combustion Synthesis.....	II
11.1.2 Sintesi idrotermale	III
11.1.3 Impregnazione con palladio	III
11.2 Tecniche di caratterizzazione	IV
11.2.1 Fisisorbimento di azoto	IV
11.2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)	VI
11.2.3 Riduzione in temperatura programmata con idrogeno (H ₂ -TPR).....	VIII
11.2.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM).....	IX
11.3 Test catalitici.....	IX
12. Ringraziamenti.....	169

1. Introduzione

Al giorno d'oggi è in crescita l'attenzione verso le emissioni di inquinanti e la ricerca di scenari sostenibili è sempre più sentita, come dimostra la sottoscrizione da parte di diverse nazioni di accordi internazionali sul clima. Tra questi è particolarmente significativo il recente accordo di Parigi, che mira ad un'efficace risposta alla minaccia dei cambiamenti climatici, affinché l'incremento globale di temperatura in questo secolo resti ben al di sotto di +2°C rispetto ai livelli pre-industriali e si perseguano sforzi per limitarlo a +1,5°C [1]. È noto che l'utilizzo di combustibili fossili comporta l'emissione di inquinanti (quali CO, NO_x, SO_x, idrocarburi incombusti e particolato) e di gas serra (tra i quali CO₂ e CH₄); questo aspetto, insieme alla loro disponibilità limitata, ne rende necessaria la futura sostituzione con fonti di energia rinnovabili e a basso impatto ambientale. Nell'attuale periodo di transizione verso consumi più *green*, svolgono un ruolo chiave le tecnologie che riducano quanto più le emissioni di inquinanti e lo sfruttamento delle risorse. In questo scenario il metano è visto come un combustibile relativamente pulito [2], [3] che può ricoprire nell'immediato futuro un ruolo-chiave [4] e che potrebbe soddisfare sempre più requisiti di sostenibilità se impiegato nella forma di bio-metano, tuttavia si tratta di un potente gas serra [5], di cui è necessario evitare il più possibile le emissioni.

La catalisi offre la possibilità di facilitare l'ossidazione totale del metano e di abbatterne la frazione che rimane incombusta. Obiettivo di questa tesi è lo studio dell'ossidazione catalitica del metano, dei suoi meccanismi e dei catalizzatori che meglio si prestano a questa reazione. Verranno analizzati catalizzatori contenenti una piccola percentuale di palladio come fase attiva, attualmente spesso necessaria per raggiungere prestazioni adeguate [6], [7], [8], e vari materiali come supporti. I Capitoli dal 2 al 6 espongono una ricerca bibliografica con lo scopo di definire il quadro della combustione catalitica del metano con palladio e di presentarne i principali catalizzatori allo stato dell'arte. Il Capitolo 7 consiste invece in un approfondimento sperimentale di un sistema catalitico ancora poco studiato per questa applicazione, ma dalle premesse interessanti: palladio supportato su sistemi a base di ceria e praseodimia.

La parte bibliografica raccoglie numerosi studi volti a comprendere a fondo le opportunità e le criticità dell'ossidazione del metano con palladio supportato, step necessario in via preliminare al design di sistemi catalitici per specifiche applicazioni. Le condizioni nelle quali tali studi sono effettuati sono molto varie, così come le possibili applicazioni, ma accomunate quasi sempre dalla scelta di operare in eccesso di ossigeno. In particolare, il Capitolo 2 ha lo scopo di collocare il metano nell'attuale scenario energetico e di introdurre l'applicazione catalitica. Il Capitolo 3 descrive il palladio come catalizzatore, il suo caratteristico ciclo di riduzione e ri-ossidazione ad alta temperatura [9] ed i principali meccanismi di ossidazione del metano che lo coinvolgono, oltre alla ricerca della fase attiva di questo metallo nobile. Saranno individuate le principali cause di disattivazione di questi catalizzatori nel Capitolo 4, soprattutto l'effetto negativo dell'acqua. In seguito ad un excursus sui supporti più comuni presentato nel Capitolo 5, il Capitolo 6 è dedicato interamente a sistemi a base ceria, contenenti palladio. Le proprietà redox della ceria la rendono un supporto estremamente attraente che non solo è in grado di fornire un ulteriore apporto di ossigeno alla reazione rispetto a quello in fase reagente, ma sembra anche capace di stabilizzare fasi di palladio particolarmente attive [10]. La ceria è un materiale che offre inoltre possibilità di design alla nano-scala, mostrando una serie di opportunità per la sintesi di catalizzatori efficaci [11].

Infine, si è deciso di studiare sperimentalmente un sistema al palladio a base di ceria e praseodimia, argomento del Capitolo 7. L'interesse verso questo sistema è dovuto

all'osservazione che l'aggiunta di praseodimio alla ceria ne migliora la riducibilità e ne facilita la ri-ossidazione [12], [13], grazie all'elevata mobilità di ossigeno di reticolo e all'ottima OSC (Oxygen Storage Capacity); inoltre si è recentemente osservato che la presenza di praseodimio all'interno di un supporto di ceria mantiene il platino maggiormente ossidato rispetto alla ceria pura [14] e ciò desta curiosità sull'effetto del praseodimio verso un altro metallo nobile, il palladio. Sulla base delle informazioni in mio possesso, sistemi di questo tipo per l'ossidazione del metano sono ancora poco studiati, anche se appaiono promettenti. Si è visto ad esempio che per catalizzatori, senza palladio, costituiti da un ossido misto di cerio e praseodimio le proporzioni del 50% ciascuno (su base molare) sono le migliori per l'ossidazione del metano [13]; tuttavia l'assenza di palladio determina sistemi veramente poco attivi. In letteratura è presente anche il caso di un catalizzatore dalla particolare morfologia sferica con 10% di praseodimio e 90% di cerio, impregnato con 1% in peso di palladio, che rivela ottime prestazioni [15] e incoraggia lo studio sperimentale di tali sistemi. In questa tesi l'effetto del praseodimio è osservato realizzando catalizzatori al palladio supportato su ceria secondo sintesi di tipo idrotermale, per ottenere nanostrutture, e SCS. In un primo momento si preparano campioni di ceria dopati con il 50% di praseodimio, ai quali il palladio è aggiunto per avere un 2% in peso tramite incipient wetness impregnation; si effettua anche una sintesi SCS con palladio inserito direttamente come precursore. La combustione del metano è testata in eccesso di ossigeno, con una miscela reagente costituita da 0,3% di metano e 1,2% di ossigeno in azoto; la concentrazione di metano è paragonabile a quella nei gas di scarico delle auto alimentate a gas naturale [16]. Si confrontano i due tipi di sintesi: quella SCS è tra le migliori allo stato dell'arte, mentre quella idrotermale è ancora poco studiata per sistemi contenenti ceria e palladio ed in questa sede se ne evidenziano le caratteristiche. Infine, si cambia la quantità di praseodimio, procedendo in modo analogo a quanto descritto ma solo per sintesi idrotermale, passando dal 50% al 25% e al 10%, quindi si analizza l'effetto della variazione del contenuto di questo dopante sulla reazione di ossidazione del metano.

2. Il ruolo del metano e la necessità della catalisi

Questo capitolo ha lo scopo di presentare il metano come combustibile, evidenziandone il coinvolgimento in numerosi settori. Si cercherà di capire il suo ruolo all'interno di una visione di sviluppo sostenibile, mostrandone i vantaggi e le criticità. Infine, verrà esposta la necessità della catalisi per l'ossidazione totale del metano

2.1 Metano e sostenibilità

In questa sezione verranno discussi le caratteristiche e gli effetti delle emissioni del metano in atmosfera ed introdotti i settori maggiormente coinvolti.

2.1.1. Emissioni e scenari

Tra i combustibili fossili, il gas naturale è l'alternativa più pulita, la cui combustione porta a ridotte emissioni dannose; la catalisi, ormai ampiamente utilizzata sia nel settore automotive sia negli impianti stazionari, permette di rientrare, con buone prestazioni, nei limiti di emissioni stabiliti. Il metano ha un GWP (Global Warming Potential) maggiore di quello della CO₂ (nell'arco di 100 anni ha un GWP 34 volte più elevato, 86 volte se si considerano 20 anni), quindi il rilascio atmosferico di metano incombusto è senza dubbio da evitare [5] e la catalisi interviene per prevenirlo. In particolare, come mostrato in Figura 2.1, tra i combustibili fossili, il gas naturale provoca le minori emissioni di CO₂, a causa dell'elevato rapporto H:C della molecola di metano, il suo maggior costituente (80-95%) [6].

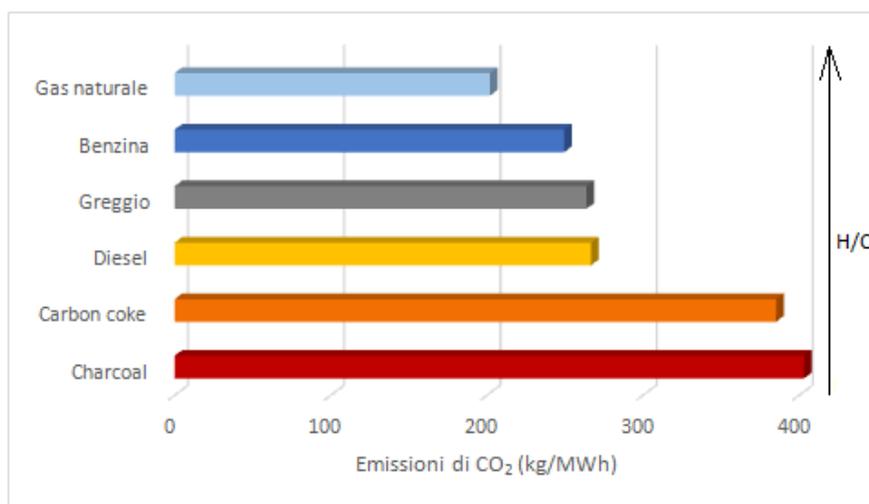


Figura 2.1: Immagine tratta da [17]. Emissioni di CO₂ per vari combustibili, misurate come kg di CO₂ emessi per MWh di energia prodotta.

Per alleviare gli effetti del combustibile fossile, che provoca comunque emissioni di CO₂, sono sempre più interessanti strategie di Carbon Capture and Utilization (CCU), vera e propria sfida per l'immediato futuro [18].

Oltre che di CO₂, la combustione di gas naturale rilascia quantità relativamente piccole anche di NO_x, SO_x, CO e altri idrocarburi reattivi, accanto a frazioni trascurabili di particolato.

Carbone e petrolio sono costituiti da molecole decisamente più complesse che, bruciando, emettono tali inquinanti in maggiori quantità [2]. In Tabella 2.1 sono riportate a confronto le emissioni derivanti da gas naturale, petrolio e carbone.

Tabella 2.1: Tratta da [2]. Confronto tra emissioni da combustibili fossili.

Inquinante (libbre per miliardo di Btu di energia)	Gas naturale	Petrolio	Carbone
CO ₂	117 000	164 000	208 000
CO	40	33	208
NO _x	92	448	457
SO _x	1	1 122	2 591
Particolato	7	84	2 744
Mercurio	0	0,007	0,016

Secondo vari studi [3], i motori alimentati a gas naturale possono provocare emissioni di CO₂ ridotte di più del 20% se paragonati a motori a benzina con uguale potenza, producono inoltre meno particolato in confronto ai motori Diesel a causa dell'assenza nel gas naturale di aromatici quali il benzene, in aggiunta questo combustibile presenta meno impurità disciolte (ad esempio composti solforati) rispetto al petrolio.

Per queste sue caratteristiche, la IEA (International Energy Agency) nel recente report del 2019 presenta quello del metano come un ruolo-chiave nello 'Scenario Politiche Annunciate': secondo questa visione, la domanda di energia crescerebbe dell'1% all'anno fino al 2040; tale crescita sarebbe soddisfatta per oltre la metà da fonti energetiche a basse emissioni di carbonio guidate dal solare fotovoltaico e per un altro terzo dal crescente commercio di gas naturale liquefatto (GNL), la domanda di petrolio arriverebbe ad uno stazionario nel decennio 2030 mentre quella di carbone diminuirebbe [19]. Questo scenario è intermedio tra lo 'Scenario Politiche Correnti', che mostra cosa accadrebbe se il mondo continuasse a muoversi nella direzione attuale e lo 'Scenario Sviluppo Sostenibile' che invece delinea la traiettoria per raggiungere pienamente gli obiettivi di sviluppo sostenibile legati all'energia, mostrando come questa implichi cambiamenti rapidi e diffusi in tutti gli ambiti del sistema energetico con l'impiego di una molteplicità di fonti e tecnologie. La stessa IEA stima che il biometano potrebbe arrivare a coprire il 20% dell'attuale domanda di gas naturale, rappresentando un'opportunità più sostenibile per tecnologie basate, appunto, sul metano [4]. A rendere alta la disponibilità del gas naturale nell'immediato sono anche l'avanzamento in tecnologie per l'utilizzo di gas da argilla (shale gas), risorsa particolarmente interessante per gli USA negli ultimi due decenni [20], e le riserve sotto forma di clatrati o idrati di metano [21].

2.1.2 I settori coinvolti

Le applicazioni del gas naturale sono molteplici, in Figura 2.2 sono riportati i settori coinvolti negli USA nel 2019: accanto a quello dei trasporti, che conta per un 3% del totale, sono rilevanti l'utilizzo per la produzione di energia elettrica, quello industriale (ad esempio per la chimica di base), quello residenziale, per riscaldamenti e fornelli, e quello commerciale.

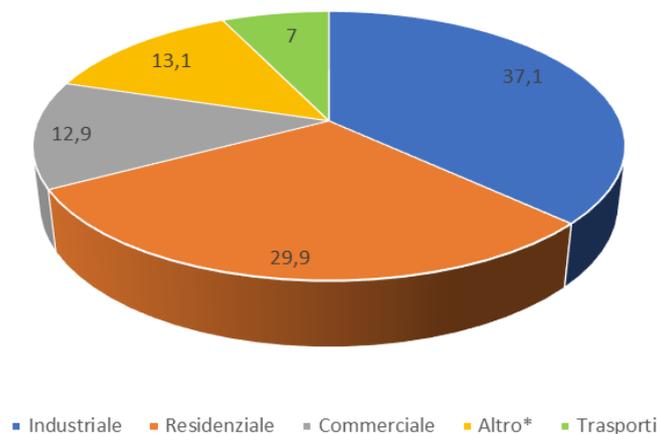


Figura 2.2: Immagine con dati elaborati da [22]. Consumi di gas naturale negli USA divisi per settore nel 2018. *: include il contributo non energetico, oltre ad agricoltura e pesca.

Negli impianti stazionari, grazie ad una serie di vantaggi ambientali ed economici, il gas naturale ha trovato largo impiego [2]: oltre alle ridotte emissioni di GHG (gas-serra) in generale (con prestazioni promettenti registrate ad esempio nelle diffuse turbine a gas), questo combustibile relativamente pulito può essere sfruttato in un processo di re-burning, cioè aggiunto a caldaie a carbone o a petrolio ne riduce le emissioni di NO_x e SO_x . Esso è inoltre un ottimo candidato per processi di cogenerazione e sistemi basati su fuel cell. Anche chi critica duramente l'impiego di gas naturale in quanto combustibile fossile e GHG e non vede altro scenario per ridurre le emissioni di fonti ad elevato GWP se non quello di un immediato passaggio alle rinnovabili, riconosce la validità del suo ruolo nella produzione di elettricità, che, se sviluppata attentamente, porterebbe a qualche beneficio ambientale [23].

Per il settore dei trasporti è più difficile passare ad energie “pulite” a causa delle prestazioni richieste, al contrario degli impianti stazionari [24]. Di nuovo un compromesso, in questo caso tra i veicoli elettrici (che costituiranno il futuro del settore automobilistico, ma presentano ancora problemi di realizzazione pratica, oltre che di fonti di energia sostenibili dell'elettricità impiegata) e gli ormai consolidati motori a combustione interna a diesel o benzina, sembra possa essere trovato, almeno per il momento, nei veicoli a metano (eventualmente considerando anche in questo settore il ruolo del biometano). Il gas naturale può essere usato come combustibile per i trasporti sotto forma di CNG (Compressed Natural Gas, a circa 250 bar) o di LNG (Liquefied Natural Gas, liquido a pressione atmosferica e a -162°C , più comune per veicoli pesanti).

Accanto alle emissioni di metano causate dall'utilizzo del gas naturale come combustibile, per le quali la catalisi offre buone prestazioni di conversione e abbattimento, molteplici sono i settori che provocano un rilascio del metano in atmosfera, dall'agricoltura e allevamento alle emissioni fuggitive e ai rifiuti, come mostrato in Figura 2.3. A livello globale, quindi, il problema delle emissioni di metano è ampio ed abbraccia vari campi di studio, fornendo sempre più spunti di ricerca.

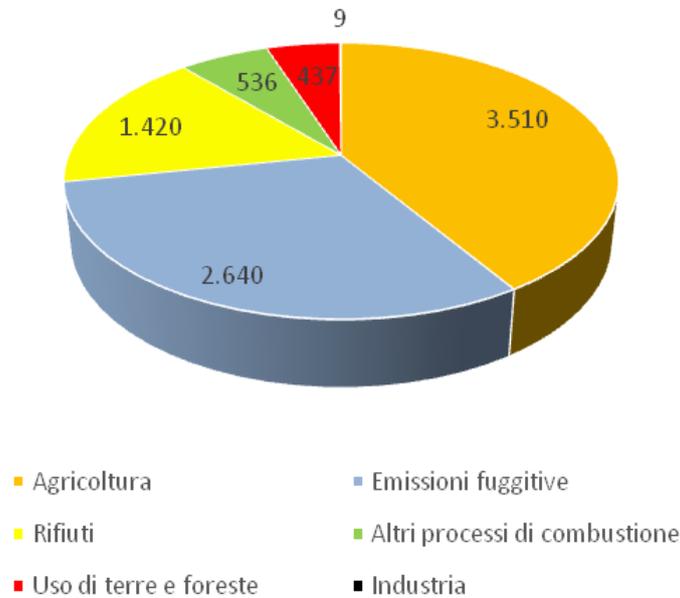


Figura 2.3: Immagine con dati elaborati da [25]. Emissioni globali di metano per settore nel 2016, espresse come tonnellate*10⁶ di CO₂ equivalenti.

La sostenibilità del metano e il suo ruolo di combustibile “pulito” nell’attuale periodo di transizione energetica sono messi in discussione quando si considerano i danni ambientali dovuti ad emissioni fuggitive, incontrollate: da qui la necessità di affrontare la questione. A questo proposito, in linea con le criticità sottolineate dal World Energy Outlook (IEA) del 2017, nello stesso anno otto grandi compagnie hanno firmato una serie di principi-guida [26] per ridurre le emissioni di metano lungo la catena del gas naturale, con i quali si impegnano a limitare le perdite di questa molecola e migliorarne l’efficienza di combustione, sviluppando nuove tecnologie per il monitoraggio e il contenimento dei rilasci in atmosfera.

In uno scenario in cui inevitabilmente, anche se il consumo di combustibili fossili fosse radicalmente ridotto, emissioni di metano sarebbero provocate almeno dal settore primario (allevamento e agricoltura), si può pensare di affiancare le strategie di CCU citate in precedenza ad approcci di rimozione del metano dall’atmosfera [27]. A questo proposito, nonostante questa molecola sia più difficile da catturare rispetto alla CO₂, sono state individuate delle strategie per intrappolare metano all’interno di zeoliti nano-porose a base rame e ferro, capaci di ossidarne parzialmente a metanolo. Un’ossidazione totale a CO₂ eliminerebbe la necessità di cattura del metanolo, offrendo la possibilità di rilasciare, con un certo costo, i prodotti. Si è stimato che, al contrario del contenuto di CO₂ in atmosfera, quello del metano potrebbe essere riportato ai livelli pre-industriali di circa 750 ppb dagli attuali 1860 ppb [27], rimuovendo 3,2 delle 5,3 Gt ad oggi presenti. È vero che la conversione di metano a CO₂ porterebbe a 8,2 Gt di CO₂ aggiuntive che peserebbero sul bilancio, ma eliminerebbe circa 1/6 della forza radiante totale. La ricerca in questo campo potrebbe partire proprio dalle zeoliti e trovare complementi in altre tecnologie come network di polimeri porosi (PPNs) che riescano a catturare e stoccare metano e approcci fotocatalitici per ossidarne. Anche se la fattibilità economica e su scala industriale della rimozione del metano dall’atmosfera non ha per ora ricevuto conferme, si tratta di un tassello che include la conversione di metano su larga scala nell’ ampia visione di sostenibilità ambientale.

2.2 Ossidazione catalitica del metano

L'ossidazione catalitica a CO₂, GHG a minor impatto ambientale, è una tecnologia matura per la conversione del metano che altrimenti verrebbe rilasciato in atmosfera [28]. In generale, le emissioni di VOC (Composti Organici Volatili, tra i quali il metano) possono essere controllate attraverso il loro recupero (attraverso assorbimento, adsorbimento, separazione con membrane, condensazione) o la loro distruzione (ossidazione termica, catalitica o biologica, con acqua ed anidride carbonica come prodotti). Le prime tecniche, seppur utilizzate, presentano svantaggi quali il consumo, con un certo costo, di solventi o adsorbenti o la necessità di rigenerazioni frequenti; i processi di combustione, invece, sono molto versatili e facilmente impiegati. L'ossidazione termica è adatta alla rimozione di VOC da fumi molto concentrati e con portate elevate, tuttavia presenta svantaggi derivanti dalle alte temperature (>1000°C, per il metano fino a 1600°C [29]), che richiedono l'utilizzo di materiali ad elevata resistenza termica e determinano la formazione di NO_x; inoltre, se incompleta, l'ossidazione rischia di portare a sottoprodotti indesiderati. La combustione catalitica, al contrario, è maggiormente indicata per correnti a basso contenuto di VOC (<1%) e si sviluppa a temperature decisamente più basse (250-500°C), con efficienze potenzialmente molto elevate [28]. Il design di un catalizzatore ad hoc massimizza l'efficienza e limita la formazione di intermedi indesiderati, mantenendo costi modesti.

Caratteristica della molecola di metano è l'elevata stabilità: come regola generale, infatti, la difficoltà di ossidazione dei VOC aumenta quanto più le catene idrocarburiche sono corte e quante meno insaturazioni sono presenti; per il metano l'energia di legame C-H risulta pari a 104 kcal/mol e ciò lo rende l'idrocarburo più stabile. Per questo motivo, anche se la reazione



è termodinamicamente favorita ($\Delta H_{298^\circ K} = -192$ kcal/mol), la cinetica è ostacolata; in presenza di un catalizzatore l'energia di attivazione apparente può diventare molto bassa (7-10 kcal/mol) [8]. C'è pieno consenso in letteratura sul fatto che i catalizzatori basati sul palladio siano i più attivi per l'ossidazione catalitica del metano [6], [7] e attualmente tale reazione è imprescindibile da questo costoso principio attivo; il ruolo del palladio e le sue caratteristiche saranno discussi approfonditamente nel Capitolo 3. Vista l'elevata stabilità del metano, è buona norma che un catalizzatore per la sua ossidazione sia attivo a basse temperature, almeno sotto i 400°C, e che sia stabile a temperature più alte [30]. A seconda delle applicazioni, le temperature di reazione possono essere molto varie, quindi studi sia a basse (<300°C) [31] sia ad alte temperature (>600°C) sono di grande interesse. In generale, l'abbattimento di metano esausto richiede temperature minori rispetto alle applicazioni di produzione di energia [10]; ad alta temperatura è maggiore il focus verso problemi di decomposizione o sinterizzazione, mentre l'attività a bassa temperatura è di fondamentale importanza per avere catalizzatori efficienti nell'abbattimento del metano che minimizzino le emissioni di incombusti nei gas di scarico durante avviamenti a freddo [10].

Nel settore automotive, molteplici sono gli studi sui catalizzatori più adatti all'abbattimento degli inquinanti allo scarico, tra i quali il metano. Si è detto nel paragrafo precedente che il gas naturale viene utilizzato come combustibile nei veicoli sotto forma di CNG o LNG; i relativi motori possono lavorare attorno allo stechiometrico con un rapporto air-to-fuel $\lambda \sim 1$ oppure in condizioni lean ($\lambda \geq 1.3$). Nel primo caso le emissioni sono in genere regolate con un TWC (Three Way Catalyst: due reazioni ossidative e una di riduzione, come avviene nei motori a benzina) al Pd-Rh, nel secondo invece attraverso un catalizzatore ossidativo al Pt-Pd [32]. Con la normativa di emissioni Euro VI, i veicoli a gas naturale (così come quelli a benzina e GPL) hanno limiti sugli NO_x (abbattuti con reazioni di riduzione), su CO, THC

(Idrocarburi Totali) ma anche sul metano, questi ultimi convertiti grazie a reazioni ossidative: rispetto ad un comune motore a benzina, il controllo sul metano è di centrale importanza. I motori che lavorano sotto lo stechiometrico riescono ad abbattere HC e CO grazie al catalizzatore ossidativo, con il vantaggio di risparmiare combustibile (si lavora infatti in difetto di esso), ma hanno il problema degli NO_x residui, che spesso richiedono un agente riducente quale NH₃ per essere convertiti in un ambiente con un simile eccesso di ossigeno, e di una maggiore difficoltà nella combustione del metano. I motori ad accensione comandata che si servono di un TWC, invece, risultano nel complesso in minori quantità di emissioni dannose [32], [33]. Un modo per risparmiare combustibile rispetto a motori prettamente stechiometrici, ma al contempo avere ridotte emissioni rispetto a quelle in condizioni sotto-stechiometriche, è aggiungere un sistema EGR (Ricircolo dei Gas Esausti) alla miscela stechiometrica, utilizzando un TWC. Ricircolando i prodotti di reazione, il contenuto di O₂ e N₂ diminuisce, quindi la temperatura media di combustione si abbassa, le perdite di calore risultano limitate e sono prodotti meno NO_x [33]. Rispetto ai motori a benzina, che lavorano anch'essi allo stechiometrico, quelli CNG seguono una conversione simile di CO e NO_x, mentre l'abbattimento di THC è molto minore, richiedendo un carico di PGM (Platinum Group Metals: Pt, Rh, Ru, Pd) alto, anche se un controllo delle condizioni operative (vicine allo stechiometrico o con miscela ricca) consente di ottenere alte conversioni di metano anche a carichi di PGM relativamente bassi. In ogni caso, un'efficiente conversione dei THC per i motori CNG richiede un maggiore contenuto di metalli nobili rispetto ad un comune TWC per motori a benzina, presentando temperature di light-off maggiori. L'attuale stato dell'arte prevede l'utilizzo di TWC con PGM dispersi (in misura attorno al 4% wt) su un ossido di ceria-zirconia-allumina (CZA), supportato su cordierite con Al₂O₃ come legante [24]. La ricerca in questo settore è molto attiva ed aperta alle molteplici possibilità di sistemi catalitici.

L'esempio del settore automotive sopra riportato mostra come sia complesso lo studio di un catalizzatore per applicazioni specifiche, ma al contempo fondamentale per limitare le emissioni di inquinanti che inevitabilmente la nostra società produce. Nell'ottica di ridurre l'impatto ambientale delle attività industriali e dei trasporti, l'efficienza, la durabilità e la sostenibilità produttiva dei catalizzatori ricoprono un ruolo di grande importanza.

È da sottolineare come gli studi sull'ossidazione catalitica del metano riportati in questa tesi siano stati sviluppati prevalentemente con un eccesso di ossigeno, mentre condizioni stechiometriche o leggermente ricche nel combustibile, altresì presenti quando si ha a che fare con TWC, sono state approfondite in misura minore; le conclusioni di seguito riportate, se non diversamente specificato, sono relative alla combustione in eccesso di ossigeno.

3. Il palladio come catalizzatore

Il palladio è un metallo nobile che insieme al platino, al rutenio, al rodio, all'osmio e all'iridio fa parte del cosiddetto Platinum Group Metal (PGM), un gruppo di metalli rari e costosi dalle proprietà simili, spesso situati negli stessi giacimenti. L'Unione Europea ha inserito i PGMs nella lista dei Critical Raw Materials, ovvero di quei materiali che hanno una notevole importanza economica, sono ad alto rischio di fornitura (spesso al centro di questioni geopolitiche) e sono difficilmente sostituibili [34]; per queste caratteristiche critiche, è auspicabile che la ricerca si focalizzi su alternative più disponibili, oltre che sull'ottimizzazione delle pratiche di riciclo di tali metalli, l'utilizzo dei quali attualmente è imprescindibile in diversi settori. Il palladio è molto usato nella catalisi per la rimozione di inquinanti: è considerato indubbiamente molto attivo per l'ossidazione del metano, presenta una buona resistenza termica e idrotermale alla sinterizzazione, ma come molti metalli nobili è avvelenato dal cloro [35]; in generale, mentre il platino risulta più adatto per l'ossidazione catalitica di idrocarburi saturi e ad alto peso molecolare, il palladio è preferito per il metano e le olefine a basso peso molecolare. Il mercato automotive è ad oggi il principale per il palladio; storicamente c'è stato un periodo, attorno alla metà degli anni '90, in cui, spinti dal calo del suo prezzo, si è iniziato a studiarlo maggiormente e ad utilizzarlo per i catalizzatori delle auto a benzina, perciò si sono sviluppati anche catalizzatori a tre vie (TWC) unicamente al palladio supportato, sotto alcuni aspetti vantaggiosi anche per le performance [36]. Oggi esistono diverse tipologie di catalizzatori ed il palladio rimane l'unico vero candidato per i motori a metano. Il costo del palladio attualmente è maggiore di quello del platino ed è arrivato a superare anche quello dell'oro [37]; considerando anche le continue oscillazioni di mercato, il palladio rimane un metallo prezioso, il cui utilizzo è da tenere sotto controllo. In quest'ottica, lo studio di supporti catalitici che minimizzino il consumo di palladio, garantendo al contempo un'elevata attività, è di grande importanza.

Fin dai primi studi sull'ossidazione catalitica del metano, emerge il ruolo da protagonista che il palladio ricopre per questa reazione. Anderson et al. nel 1961 osservano l'elevata attività del palladio per l'ossidazione catalitica del metano, individuando, tra vari principi attivi studiati, la minore temperatura necessaria per la combustione completa in un sistema Pd-allumina [38]. Negli anni, il palladio ha suscitato l'attenzione di un numero crescente di studi sull'ossidazione del metano, volti a comprenderne i meccanismi e le peculiarità. Nel 1990 viene pubblicato un brevetto da Farrauto et al. [39], poi ceduto a BASF, per l'applicazione di catalizzatori contenenti ossido di palladio nella combustione catalitica utile in impianti con turbine a gas. Ad oggi, si può affermare che i sistemi a base di palladio sono più attivi nella combustione totale del metano [6], [7], nonostante presentino una certa isteresi termica tra la decomposizione di PdO e la ri-ossidazione di Pd, influenzata dal supporto, che ne condiziona l'attività [9], [40]. Un ulteriore aspetto da considerare è l'incertezza, non del tutto risolta, su quale sia la fase del palladio attiva per l'ossidazione totale del metano, di conseguenza quali formulazioni di catalizzatori siano da preferire. Il presente capitolo ha lo scopo di analizzare questi aspetti e di comprendere i possibili meccanismi della reazione di combustione del metano su sistemi a base palladio, prerequisito per il design di un buon catalizzatore.

Soprattutto nei primi anni di ricerca, l'allumina ha avuto un largo impiego come supporto per il palladio, mostrando buone prestazioni, e preparazioni per impregnazione di allumina con un precursore del palladio sono ricorrenti in esperimenti volti alla cognizione di questi aspetti basilari. Si cercano di evitare studi che utilizzino precursori del palladio quali cloruri a causa dell'avvelenamento da cloro del palladio stesso, effetto difficile da scorporare dalle analisi, preferendo soluzioni di nitrati quali Pd(NO₃)₂. Nonostante siano qui riportati anche

esperimenti con supporti diversi dall'allumina, un confronto più strutturato tra i vari supporti e il loro ruolo nella reazione sarà sviluppato nel Capitolo 5.

3.1 Comportamento redox del palladio

Il ruolo della trasformazione $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}$ nella reazione di combustione del metano è stato oggetto di moltissimi studi dagli anni '90 ad oggi, con lo scopo di correlare il comportamento catalitico con la dinamica della conversione $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}$. È noto che questa trasformazione influenza negativamente la reazione e che l'attività di combustione di metano è ripristinata in modo reversibile a seguito della ri-ossidazione del Pd a PdO [41].

Nel 1992, Farrauto et al. [9] sottopongono un catalizzatore 4% Pd su allumina, preparato per impregnazione del supporto con una soluzione del sale nitrato, ad analisi termogravimetrica (TGA) in aria e ad analisi di conversione in presenza di un flusso 1% CH_4 in aria: si ottiene un'evidenza sul fatto che ad alte temperature PdO non è presente in superficie e non si ha chemisorbimento di ossigeno, con conseguente crollo dell'ossidazione del metano. In particolare, durante TGA (Figura 3.1a), da temperatura ambiente a circa 300°C si registra una tipica perdita di peso del catalizzatore dovuta alla volatilizzazione dell'acqua adsorbita sull'allumina, che si assottiglia lentamente fino a 1000°C; soprattutto si osserva a 800°C la decomposizione di PdO, completata a 850°C circa. In seguito ad una permanenza a 1100°C per 30 minuti, si procede con il raffreddamento: non si ha alcun recupero di peso fino a circa 650°C, quando parte una crescita pronunciata fino a 530°C; l'aumento in peso è pari a circa un terzo della precedente perdita. La differenza di temperatura tra la decomposizione e la ri-ossidazione rappresenta l'isteresi, che si aggira attorno a 150°C. Si effettua quindi un secondo ciclo termico (Figura 3.1b), ricominciando a riscaldare: si assiste ad un piccolo aumento di peso stazionario da 530 a 730 °C circa, seguito da *due perdite di peso*, discernibili dalla derivata della curva (inserto di Figura 3.1b): la prima, di entità poco maggiore rispetto al guadagno immediatamente precedente, avviene tra 750 e 800 °C; la seconda, dal valore un po' inferiore al recupero in fase di raffreddamento del primo ciclo, tra 800 e 850°C. Proseguendo, a partire da 950°C, con il ciclo inverso di raffreddamento, analogamente al primo ciclo e con una simile entità, si osserva la ri-ossidazione del palladio tra 650 e 530°C. Un terzo ciclo genera un profilo praticamente identico a quello del ciclo 2 ed è per tale motivo che questo viene considerato come ciclo standard. Da questo risultato è chiaro come il ciclo redox non sia completamente reversibile e che un'ulteriore fase di riscaldamento sia necessaria per ripristinare la quantità iniziale di PdO. È interessante notare, grazie a vari cicli con velocità di raffreddamento variabile, che non sembra esserci correlazione tra la velocità di raffreddamento o il tempo di permanenza e la ri-ossidazione, la quale richiede piuttosto una determinata temperatura.

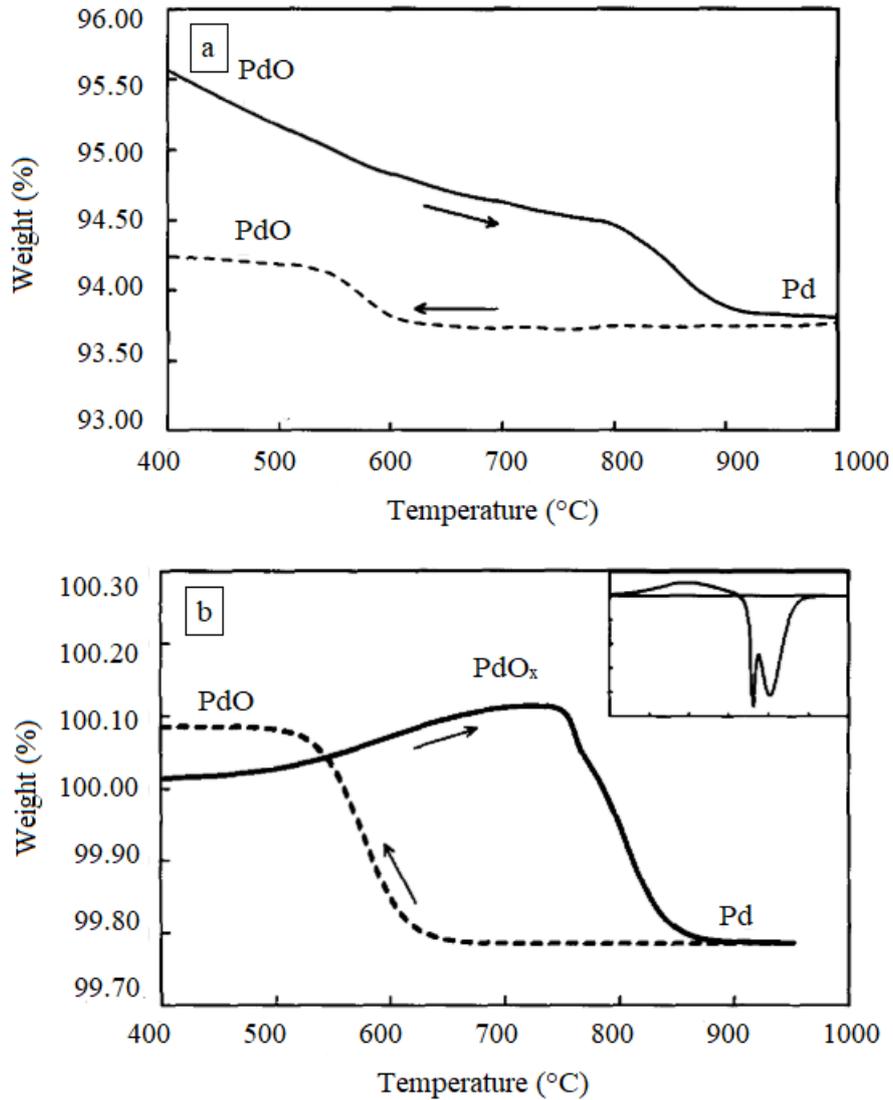


Figura 3.1: Immagine tratta da [9]. Decomposizione termica di 4% PdO/Al₂O₃ in aria. La linea continua individua il riscaldamento, quella tratteggiata il raffreddamento. a) Ciclo 1, con decomposizione di PdO e parziale ri-ossidazione; b) Ciclo 2, con ulteriore ri-ossidazione prima di una nuova decomposizione. L'inserto mostra la derivata prima della curva di riscaldamento, da cui si osservano due steps di decomposizione, tra 750 e 850°C.

Valutando la conversione di metano in aria in funzione della temperatura (Figura 3.2), portata fino ad un massimo di 1000°C (quindi ben oltre la decomposizione di PdO), se ne osserva l'inizio già a 340°C e il quasi completamento a 650°C. L'aspetto interessante è che raffreddando fino a 700°C la conversione segue quella mostrata da un catalizzatore di sola allumina, indicando l'assenza di contributo da parte di Pd in questa fase. A 680°C l'attività ha una ripresa, con un massimo dell'80% attorno a 600°C, dopodiché la conversione risulta sovrapponibile a quella della fase di riscaldamento.

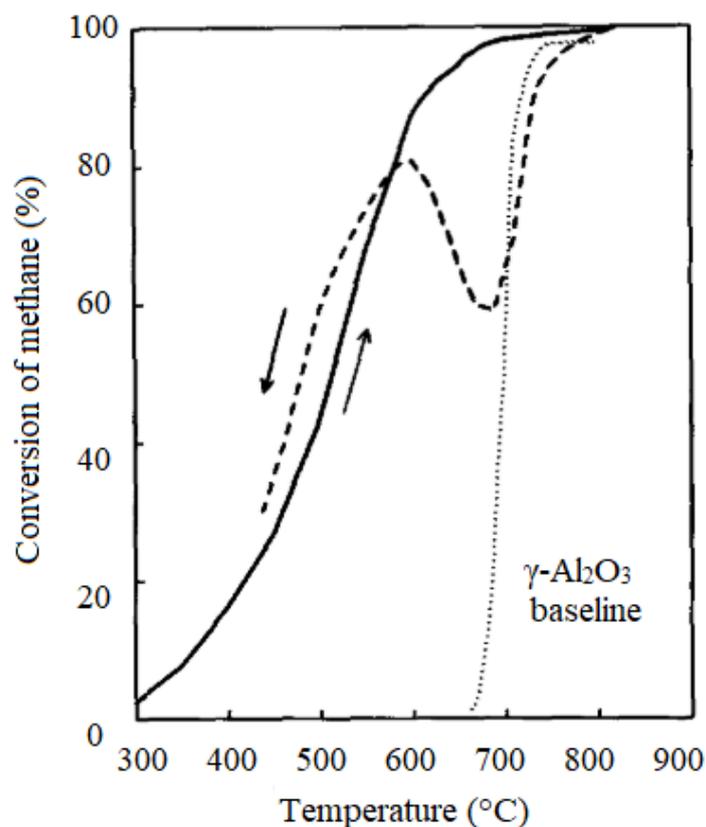


Figura 3.2: Immagine tratta da [9]. Conversione del metano in aria su un catalizzatore 4% PdO/Al₂O₃ in funzione della temperatura. La linea continua indica la fase di riscaldamento, quella tratteggiata di raffreddamento; il tratteggio sottile mostra il comportamento di un catalizzatore di sola γ -Al₂O₃

Si osserva dunque un recupero di attività in fase di raffreddamento corrispondente alla riformazione di PdO, evidenziata come detto da TGA, sotto i 650°C, in seguito alla decomposizione totale del PdO stesso durante il riscaldamento: ad alta temperatura, Pd metallico ha un effetto negativo per la reazione e, se si vuole ossidare il metano nel range termico sopra individuato, ci si deve aspettare una certa isteresi del ciclo redox del palladio, corrispondente ad una perdita di attività. L'andamento della conversione, inoltre, trova corrispondenza con la forma della curva di riscaldamento mostrata in Figura 3.1b, con una crescita graduale di peso (riformazione di PdO) seguita da un aumento significativo della velocità di uptake dell'ossigeno a partire da 570-600 °C, fino a 750°C. La somiglianza della curva con la forma di quelle osservate in un altro studio con un catalizzatore di Pd metallico [42], porta gli autori a suggerire che Pd metallico a bassa temperatura possa chemisorbire ossigeno, formando delle specie ossigeno-palladio designate come PdO_x/Pd, le quali a loro volta favoriscano il chemisorbimento di ossigeno all'aumentare della temperatura.

Un'ulteriore prova, mostrata in Figura 3.3, consistente nella ripetizione del secondo ciclo come ossidazione parziale, cioè fino a 750°C, mostra nella fase di raffreddamento un recupero di peso già a 740°C, in quantità pari alla perdita durante il riscaldamento. Questa prima decomposizione, quindi, presenta isteresi minore. Lo stesso non vale per la seconda decomposizione osservata in Figura 3.1b tra 800 e 850°C: a seguito di un riscaldamento fino a 950°C, raffreddando e mantenendo per 30 minuti il campione a 680°C non si osserva nessun recupero di peso, che invece si verifica a partire, come per il ciclo standard, da 650°C. Probabilmente, quindi, la presenza di PdO residuo influenza la ri-ossidazione, catalizzandola.

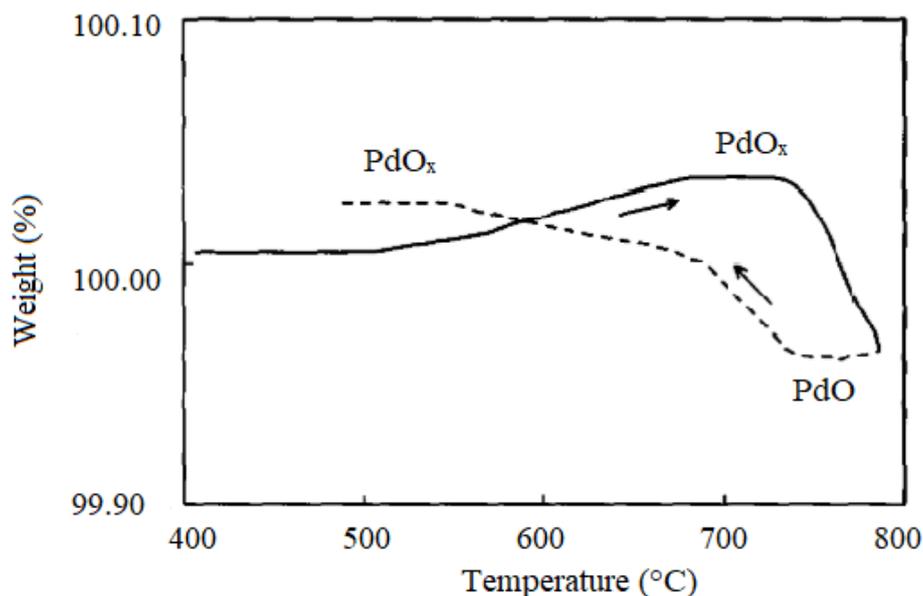


Figura 3.3: Immagine tratta da [9]. Secondo ciclo redox di 4% PdO/Al₂O₃ con riscaldamento stoppato all'inizio della decomposizione della fase PdO_x appena riformata completamente rispetto al catalizzatore fresco: l'isteresi tra decomposizione e ri-ossidazione è decisamente minore, quindi probabilmente la presenza di PdO residuo catalizza la ri-ossidazione.

I meccanismi redox e le specie formatesi a causa di essi sono vari e successivi studi sono volti a delinearli [43]; Farrauto et al., pionieri in questo campo, propongono un possibile meccanismo, illustrato in Figura 3.4, affermando la presenza di almeno due specie distinte di ossigeno/palladio.

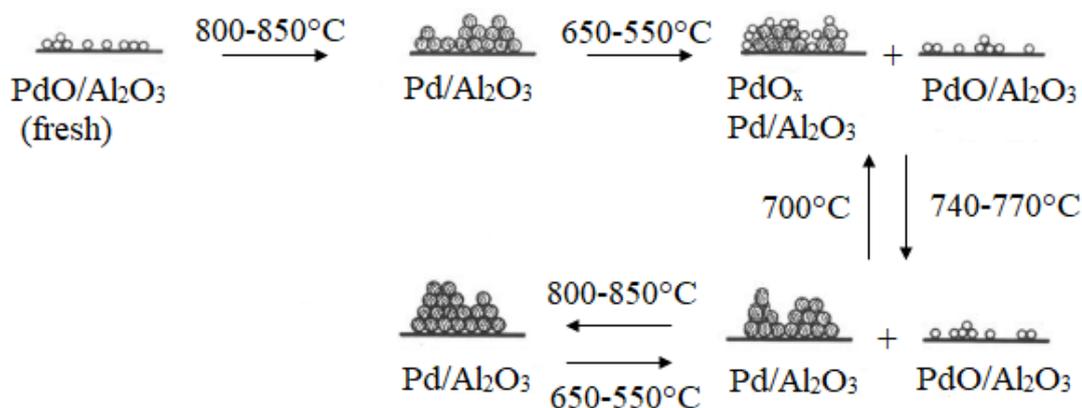


Figura 3.4: Immagine tratta da [9]; le sferette piene rappresentano Pd metallico, quelle vuote una fase di ossido di palladio. Proposta di meccanismo per il ciclo termico in aria di PdO \leftrightarrow Pd su allumina: PdO ben disperso si decompone in Pd sopra agli 800°C; un raffreddamento sotto ai 650°C consente una parziale ri-ossidazione di PdO, disperso su Al₂O₃, insieme alla formazione di una fase mista PdO_x-Pd/Al₂O₃. Aumentando la temperatura, tra PdO e PdO_x solamente la seconda fase si decompone inizialmente, fino a che ad 800°C la decomposizione di tutti gli ossidi risulta completa; raffreddando, poi, si riformano entrambe le fasi ossidate.

Ancora Farrauto et al., nel 1995 mettono in luce il ruolo del supporto nel ciclo redox del palladio [40]. Testando catalizzatori al palladio preparati su diversi supporti di dimensioni

uniformi, sempre per impregnazione a partire dal sale nitrato, osservano un comune profilo di TGA in aria seguito dai vari campioni, mostrato in Figura 3.5: in fase di riscaldamento si individua una temperatura di inizio per la decomposizione di PdO (T_D), mentre durante il raffreddamento si assiste alla riformazione di PdO a partire dalla temperatura T_R ; la differenza tra le due rappresenta l'isteresi.

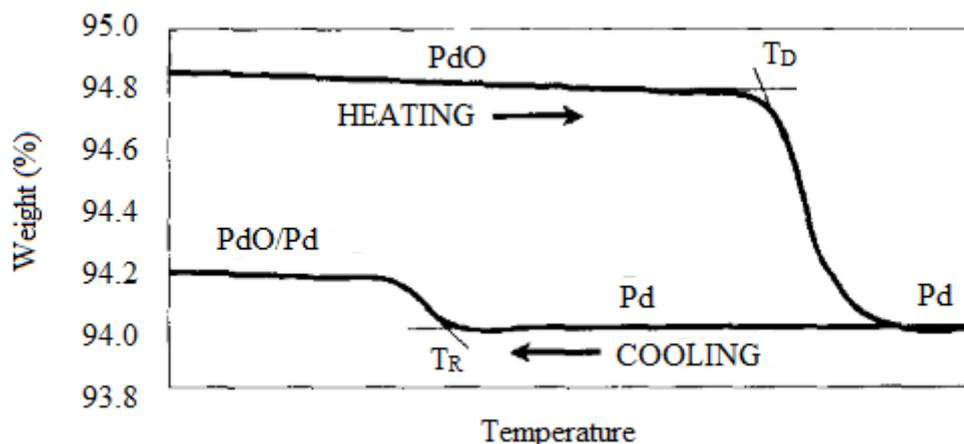


Figura 3.5: Immagine tratta da [40]. Aspetto generale di un'analisi termogravimetrica in aria per un catalizzatore al palladio supportato. Durante il riscaldamento, alla temperatura T_D si ha la decomposizione di PdO, mentre in fase di raffreddamento, a T_R , Pd inizia a ri-ossidarsi.

La Tabella 3.1 indica che la decomposizione termica di PdO e la sua riformazione dipendono fortemente dal supporto; in particolare, PdO/ZrO₂ mostra il peggior ciclo redox, sia per le T_D e T_R basse sia per l'isteresi ampia, PdO/Al₂O₃ ha un ciclo redox caratterizzato da temperature intermedie, mentre PdO/TiO₂ e PdO/CeO₂ sono i sistemi più vantaggiosi da questo punto di vista, poiché hanno isteresi piccole, specialmente PdO/CeO₂, e con T_D non basse.

Tabella 3.1: Adattata da [40]. Decomposizione e riformazione di 4% PdO su vari supporti.

Catalizzatore	T_D (°C)	T_R (°C)	$T_D - T_R$ (°C)
PdO/Al ₂ O ₃	810	600	210
PdO/Ta ₂ O ₃	810	650	160
PdO/TiO ₂	815	735	80
PdO/CeO ₂	775	730	45
PdO/ZrO ₂	682	470	212

In generale, nello studio di Farrauto et al. [40] si evidenziano alcuni aspetti:

- con la ri-ossidazione si guadagna sempre il 30-40% del peso perso durante decomposizione;
- un'analisi XRD che segue il ciclo di Pd/Al₂O₃ non mostra altre specie oltre a Pd e PdO, non si può però escludere in assoluto la formazione di specie diverse durante il raffreddamento;

- le dimensioni dei cristalliti di Pd (calcolate con l'equazione di Scherrer) sono tra 360 e 400 Å, quelle di PdO tra 200 e 300 Å, segno che Pd sinterizza poi si ri-disperde;
- nessun supporto trattiene ossigeno perché la perdita di peso corrisponde alla quantità stechiometrica di O presente nel PdO iniziale. È possibile però che CeO₂ e TiO₂ mettano a disposizione O strutturale per il Pd durante la ri-ossidazione, accelerandola, O che verrà poi restituito dal gas, perché l'aumento di peso è molto sotto allo stechiometrico;
- la trasformazione PdO ↔ Pd sembra essere un effetto termico e non cinetico, come già osservato nel precedente studio [9], vista l'insensibilità a variazioni nella velocità di raffreddamento.

Appare evidente che alcuni supporti promuovono la ri-ossidazione del palladio riducendo l'isteresi termica e apportando un vantaggio all'attività catalitica in un range di temperature ampio. Per questo e altri motivi, che saranno approfonditi nel Capitolo 6, i supporti a base ceria appaiono promettenti per l'ossidazione catalitica del metano e sono oggetto di numerosi studi. Colussi et al. hanno approfondito alcuni aspetti del ciclo redox del palladio analizzando un catalizzatore 3% Pd/Al₂O₃ (denotato come 3Pd/Al) ed uno 3% Pd/(10% CeO₂/Al₂O₃) (denotato come 3Pd/Ce/Al), entrambi preparati per impregnazione del supporto con soluzione di Pd(NO₃)₂ e calcinati a 1000°C per 6 ore, in modo da ottenere particelle ben sinterizzate ed evitare gli effetti della dimensione dei cristalliti sull'interazione metallo/supporto [41], [43]. La natura termodinamica del ciclo redox, la decomposizione di PdO in più step, il coinvolgimento di più specie a base di Pd e PdO sono temi trattati grazie ad analisi TPO, XPS e HRTEM, che permettono di chiarire quanto più la dinamica della trasformazione PdO ↔ Pd, alla luce di molti studi precedenti. Nei catalizzatori in questione, l'allumina è presente come θ -Al₂O₃, il palladio prevalentemente come ossido, ma anche come metallo, come osservato con XRD e riportato in Tabella 3.2; la copresenza di più fasi di palladio è attribuibile al fatto che si esegue una calcinazione in aria al di sopra della temperatura di decomposizione: anche se il successivo raffreddamento in aria porta alla ri-ossidazione della maggior parte delle particelle di Pd, è probabile che le particelle più grandi abbiano una ri-ossidazione più lenta, per cui si è visto che servono 15 ore in aria a 700°C per la ri-ossidazione completa. Rispetto al catalizzatore supportato solo su allumina, la maggior percentuale di PdO in 3Pd/Ce/Al evidenzia che la ceria stabilizza PdO.

Tabella 3.2: adattata da [43]. Area superficiale e quantità relative di Pd e PdO in catalizzatori 3% Pd/Al₂O₃ e 3% Pd/(10% CeO₂/Al₂O₃). Si nota che la ceria stabilizza PdO.

Catalizzatore	Area superficiale (m ² /g)	% PdO	% Pd
3Pd/Al	126	84	16
3Pd/Ce/Al	109	93	7

I profili TPO registrati con un flusso di 2% O₂ in He (Figura 3.6) mostrano che la decomposizione di PdO inizia attorno a 730°C, mentre la ri-ossidazione a partire da 530°C per 3Pd/Al e da 680°C per 3Pd/Ce/Al. Nel campione contenente ceria, la minore isteresi è dovuta alla presenza di *due picchi di uptake di O₂*, uno a temperature maggiori rispetto al campione non dopato (~610°C), l'altro alla stessa temperatura (~500°C). I cicli successivi presentano una fase di riscaldamento diversa dal primo, infatti particelle di PdO ossidate in aria quali quelle del campione fresco si decompongono in modo diverso rispetto a particelle di PdO formatesi a diverse pressioni parziali di O₂.

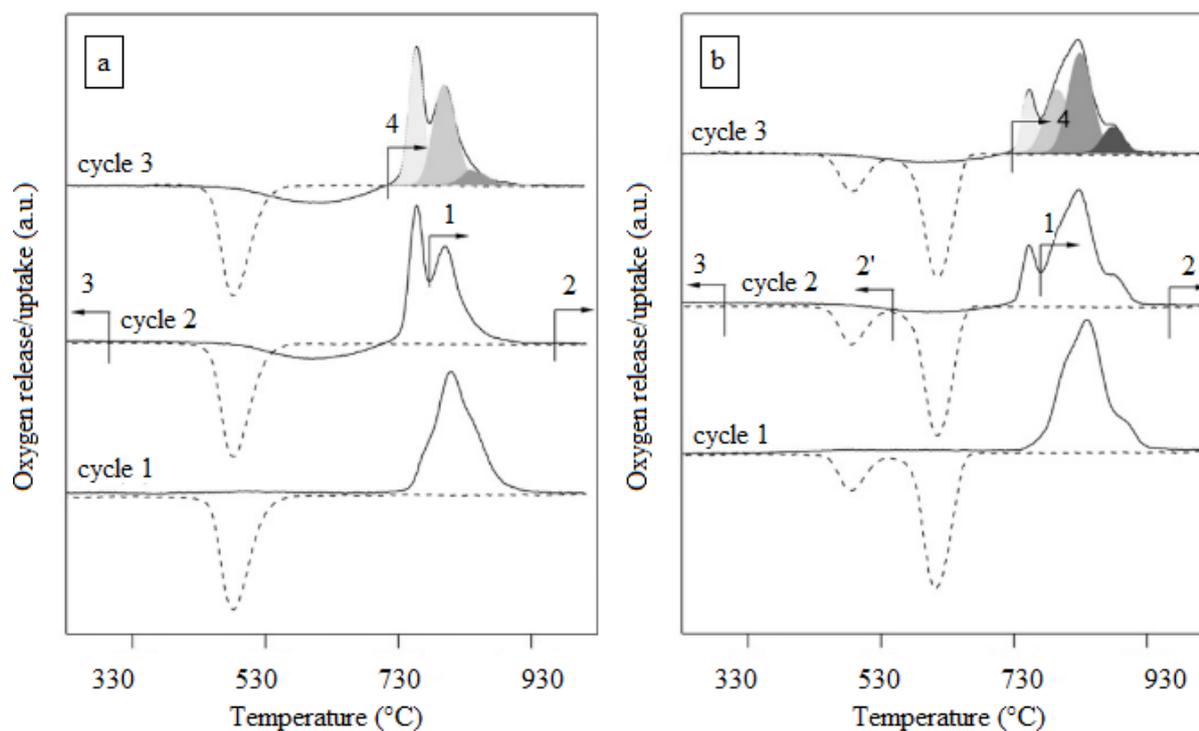


Figura 3.6: Immagine tratta da [43]. TPO (2% O₂ in He, 0.06 NI/min, ±10°C/min) per: a) 3Pd/Al; b) 3Pd/Ce/Al. La linea continua indica il riscaldamento, quella tratteggiata il raffreddamento. Per ogni campione sono effettuati 3 cicli. In corrispondenza dei punti indicati con le frecce (verso destra: riscaldamento; verso sinistra: raffreddamento) si raccolgono campioni per HRTEM e XPS. L'area colorata nel ciclo 3 indica una deconvoluzione dei picchi.

Poiché dal secondo ciclo in poi non si osservano variazioni significative dei profili, il terzo ciclo è scelto come standard. Da esso si possono ricavare informazioni utili:

- la decomposizione di PdO è completata a 890°C per 3Pd/Al e a 930°C per 3Pd/Ce/Al;
- in fase di riscaldamento, prima della decomposizione, si osserva un uptake di O, molto meno pronunciato nel campione contenente ceria, corrispondente ad un'ulteriore ri-ossidazione dopo il ciclo precedente. L'ossigeno è dunque rilasciato in fase di riscaldamento, quindi recuperato sia durante il raffreddamento sia nel successivo riscaldamento, come quantificato in Tabella 3.3.
- la deconvoluzione dei picchi del rilascio di ossigeno mostrata in Figura 3.6 ne identifica tre per il sistema 3Pd/Al, quattro per 3Pd/Ce/Al. La decomposizione evolve in modo diverso, come si nota dalle aree dei vari picchi: prevalgono quella dei due picchi a minore temperatura per 3Pd/Al, quella dei due a temperatura maggiore in caso di 3Pd/Ce/Al.

Tabella 3.3: adattata da [43]. Analisi quantitativa della TPO illustrata in Figura 3.6.

Catalizzatore	$\mu\text{mol O}_2$ rilasciato/ $g_{\text{catalizzatore}}$	$\mu\text{mol O}_2$ catturato/ $g_{\text{catalizzatore}}$, in fase di raffreddamento	$\mu\text{mol O}_2$ catturato/ $g_{\text{catalizzatore}}$, in fase di riscaldamento
	(%PdO decomposto)	(%Pd ossidato)	(%Pd ossidato)
3Pd/Al	98 (69)	57 (40)	42 (30)
3Pd/Ce/Al	114 (81)	91 (64)	22 (16)

È utile notare che cicli TPO effettuati stoppando la rampa di riscaldamento a 750°C, dopo il primo picco di decomposizione nel ciclo 2, presentano una ri-ossidazione di Pd immediata e completa in fase di raffreddamento; comportamento analogo era stato osservato anche da Farrauto et al. [9], come detto sopra. In questo particolare caso il ciclo 3 è molto diverso da quello mostrato in Figura 3.6, ma simile al ciclo 1; condotto senza stop, il successivo quarto ciclo è molto simile ai cicli 2 e 3 standard. Molto probabilmente, quindi, la presenza di PdO residuo influenza la ri-ossidazione, catalizzandola. In generale, tutti gli esperimenti TPO mostrano come l'evoluzione dei picchi di desorbimento di ossigeno dipenda fortemente dalla storia del campione.

Interessanti considerazioni termodinamiche nascono a partire da esperimenti TPO a diverse pressioni parziali di ossigeno, illustrati in Figura 3.7. Non solo si osserva uno shift dell'uptake/rilascio di ossigeno (come è logico, PdO è stabile fino a temperature superiori quando in presenza di maggiori quantità di ossigeno), ma si ha una vera e propria modifica dei profili TPO: all'aumentare della pressione parziale di O₂, i picchi di decomposizione di PdO a più alta temperatura crescono di intensità a spese di quelli a temperatura minore; l'uptake di ossigeno in fase di riscaldamento diminuisce all'aumentare della pressione parziale di O₂, indicando che in presenza di maggior quantità di ossigeno la ri-ossidazione durante il raffreddamento sarà più completa.

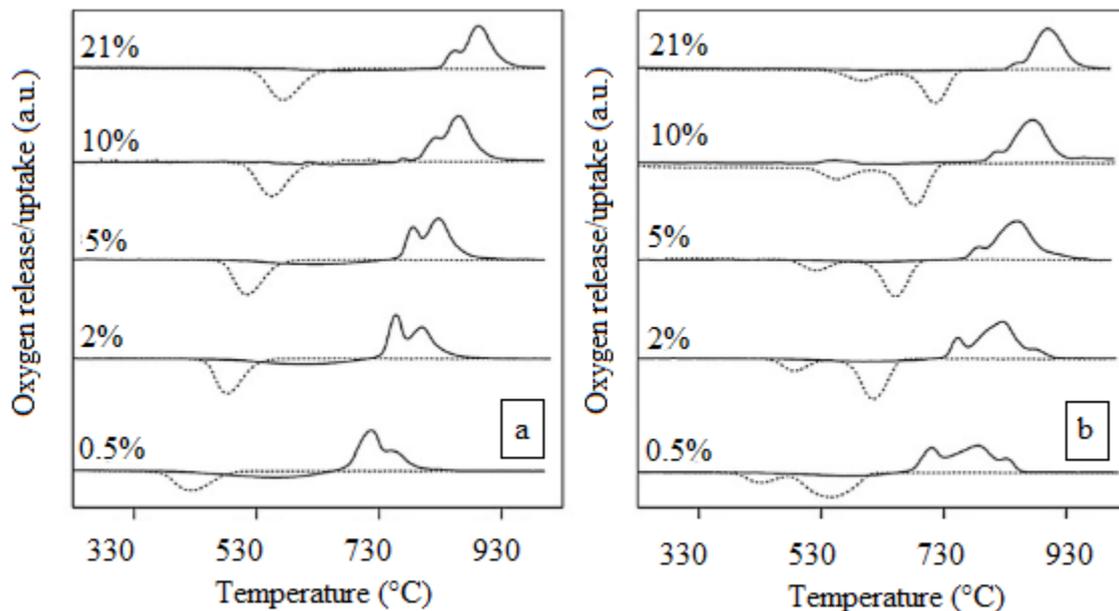


Figura 3.7: Immagine tratta da [43]. Ciclo 3 dell'analisi TPO al variare della pressione parziale di O₂: a) per 3Pd/Al; b) per 3Pd/Ce/Al.

Dagli esperimenti effettuati si ricava l'equazione

$$\frac{1}{2} \ln p_{O_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.1)$$

dove p_{O_2} indica la pressione parziale di ossigeno e ΔH° e ΔS° rispettivamente l'entalpia e l'entropia di decomposizione di PdO. Con la (3.1) si può così calcolare l'entalpia di decomposizione (pendenza della retta). Questa relazione evidenzia come la decomposizione

di PdO sia un processo governato dalla *termodinamica*, perché i picchi di rilascio di ossigeno dipendono dalla pressione parziale dello stesso e dalla temperatura.

L'identificazione di più picchi (Figura 3.6) ed il calcolo di diverse entalpie di decomposizione indicano la presenza di *tre specie di PdO* per entrambi i campioni (poiché 3Pd/Ce/Al mostra un picco in più, il contributo di una terza specie oltre a Pd e PdO è più rilevante).

A seconda dei picchi della TPO e delle corrispondenti entalpie, in ordine crescente di temperatura, si identificano:

1. PdO in contatto con Pd metallico residuo sul campione formato a 705°C e/o una frazione di PdO ossidata durante il riscaldamento (assente infatti quando la ri-ossidazione è completata durante il raffreddamento e di intensità sempre più piccola quando la ri-ossidazione avviene in prevalenza durante il raffreddamento, cioè al crescere della pressione parziale di ossigeno o in presenza di ceria);
2. PdO di bulk;
3. su 3Pd/Al: PdO fortemente interagente con il supporto; su 3Pd/Ce/Al: PdO interagente con la ceria, perché questo doppio picco (costituito dal terzo e dal quarto in Figura 3.6b) è più pronunciato e la ceria conferisce maggiore capacità di ossidazione e decomposizione a temperature più alte.

In corrispondenza dei punti numerati da 1 a 3 in Figura 3.6 si effettua un'analisi XPS, realizzata anche sui campioni riscaldati a 750°C e raffreddati a 450°C. I risultati sono riportati in Figura 3.8, indicati rispettivamente come 1, 2, 2', 3, 5; per confronto, l'analisi è condotta anche sui catalizzatori freschi. Si distinguono, grazie alle diverse energie di legame del Pd $3d_{3/2-5/2}$, *tre specie a base di Pd*:

1. Pd metallico (335,8 eV);
2. PdO di bulk (337,6 eV);
3. una specie intermedia identificata come PdO_x (336,4 eV).

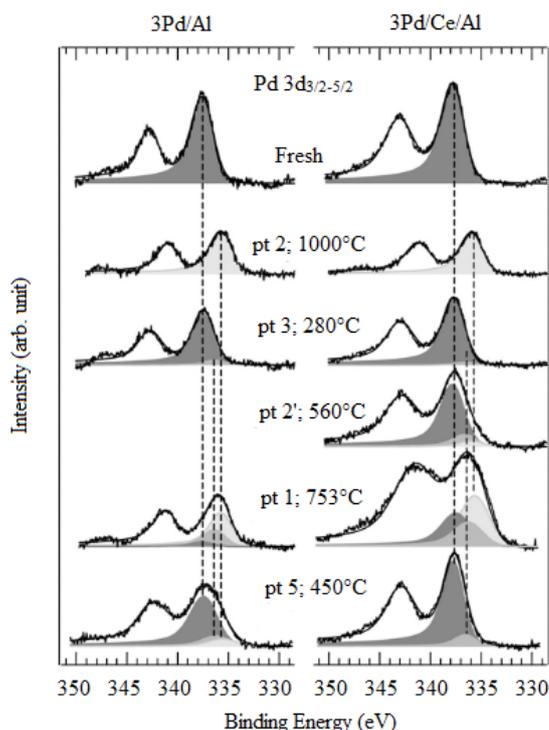


Figura 3.8: Immagine tratta da [43]. XPS per 3Pd/Al e 3Pd/Ce/Al. Si distinguono: Pd metallico (grigio chiaro), PdO di bulk (grigio scuro), PdO_x (grigio). I numeri si riferiscono ai campioni in varie fasi del ciclo TPO (vedi testo).

Sui campioni freschi si rileva solo PdO (Pd metallico non è infatti rilevato con XPS, ma solo con XRD; PdO_x non si osserva, infatti è legato al ciclo redox), mentre a 1000°C si ha solo Pd metallico. Altri punti significativi sono:

- pt 1): durante la decomposizione stoppata a 753°C, si hanno tutte e tre le fasi per entrambi i campioni;
- pt 5): durante la decomposizione stoppata a 753°C seguita da raffreddamento a 450°C, si osservano tutte e tre le fasi per 3Pd/Al, solamente gli ossidi per 3Pd/Ce/Al;
- pt 3): alla fine del ciclo 2 sono presenti PdO_x e soprattutto PdO. Pd metallico non si vede, probabilmente a causa della profondità del campione, ma dai profili TPO sembra che ce ne sia ancora un po' residuo, come indicato dal picco di uptake di ossigeno in fase di riscaldamento nel ciclo 3.

PdO e PdO_x sono presenti in tutto il processo redox e la ri-ossidazione di Pd coinvolge la formazione sia di PdO sia di PdO_x, suggerendo che PdO_x (identificato come ossido superficiale o di interfaccia) sia un fondamentale *intermedio* di reazione, senza essere correlato inequivocabilmente a una delle specie osservate con le TPO. I risultati sono compatibili con gli studi precedenti, ad esempio Farrauto et al. attribuivano, secondo lo schema riportato in Figura 3.4, i due step di decomposizione di PdO ad una specie PdO_x dispersa in contatto con Pd metallico e ad una di PdO cristallino, che suggerivano essere la specie attiva per l'attivazione di metano ad alta temperatura.

Per comprendere meglio le specie formate durante la trasformazione Pd ↔ PdO, le dimensioni delle loro particelle e i domini che formano, Colussi et al. [43] effettuano anche delle analisi HRTEM nei punti più critici, indicati in Figura 3.6. In fase di riscaldamento/decomposizione, si nota nei due campioni la dimensione maggiore dei cristalliti di Pd metallico (>10 nm), a contatto sia con ceria sia con allumina, rispetto a PdO,

evidenziando una certa sinterizzazione; non si vede PdO_x , rilevato invece con XPS ((pt 1) in Figura 3.8). Non si può quindi escludere la presenza di un sottile strato di ossido superficiale, come osservato da Datye et al. su un catalizzatore 5% Pd/Al (preparato per impregnazione a partire dal sale nitrato e calcinato a 700°C in aria per 2 ore) e riportato in Figura 3.9. [44]. A 1000°C , completata la decomposizione, Colussi et al. osservano anche con HRTEM solamente Pd, di dimensioni maggiori per il campione 3Pd/Al rispetto a 3Pd/Ce/Al.

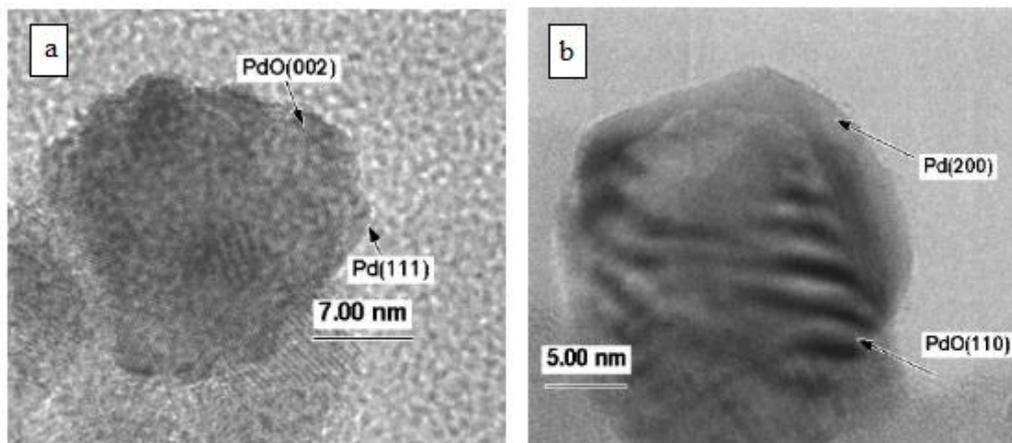


Figura 3.9: Immagine tratta da [44]. Immagini TEM di un catalizzatore 5% Pd/ Al_2O_3 in aria a 850°C (per cui ci si aspetta, in una TGA in aria, una decomposizione di PdO di circa il 30%): a) piccoli domini di Pd si osservano sulla superficie di PdO; b) uno shell di Pd sembra formarsi su PdO cristallino. Le immagini suggeriscono che la trasformazione $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$ possa avvenire sulla superficie di singoli cristalli di PdO.

La Figura 3.10, immagine HRTEM di 3Pd/Al/Ce a 560°C durante il raffreddamento, mostra un comportamento peculiare di questo sistema: la fase PdO è in contatto unicamente con la ceria, mentre Pd metallico con allumina. In accordo con un'analisi HRTEM in fase di riscaldamento a 975°C [41], i cristalliti di Pd in contatto con l'allumina sono più grandi dei cristalliti di PdO in contatto con la ceria, suggerendo che, oltre all'effetto redox della ceria, la dimensione delle particelle potrebbe avere un certo ruolo nella trasformazione $\text{Pd} \rightarrow \text{PdO}$: piccoli cristalliti di Pd in contatto con la ceria potrebbero ri-ossidare meglio a PdO sia per le proprietà redox della ceria sia per la minore dimensione delle particelle. Quindi la ri-ossidazione durante il raffreddamento avviene dapprima solo grazie a Pd in contatto con la ceria, quindi con Pd in contatto con l'allumina, due fasi corrispondenti ai due picchi di ri-ossidazione in Figura 3.6b; non si osservano con HRTEM multi-domini Pd-PdO. Comunque, la presenza di PdO_x è rilevata dall'XPS (pt 2' in Figura 3.8), il che dimostra la formazione di una specie superficiale o di interfaccia.

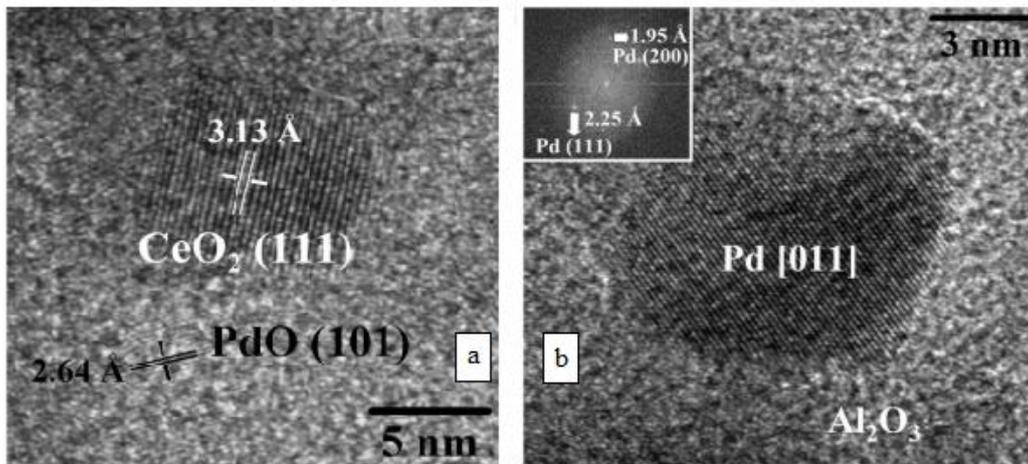


Figura 3.10: Immagine tratta da [43]. HRTEM di 3Pd/Ce/Al in fase di raffreddamento a 560°C (punto 2' in Figura 3.6b): a) particella di PdO in contatto con ceria; b) particella di Pd in contatto con allumina.

La Figura 3.11 mostra infine la situazione a 263°C, al termine del raffreddamento: per le particelle in contatto con allumina la ri-ossidazione non è completa e si osserva la formazione di due domini di particelle Pd-PdO, senza una relazione strutturale o un'orientazione preferenziale. Inoltre, entrambi i domini mostrano una superficie rugosa, con estremità acute, suggerendo che l'ossidazione non avvenga attraverso la formazione di uno strato di ossido su un cuore metallico, in accordo con quanto ipotizzato da Datye et al. [44].

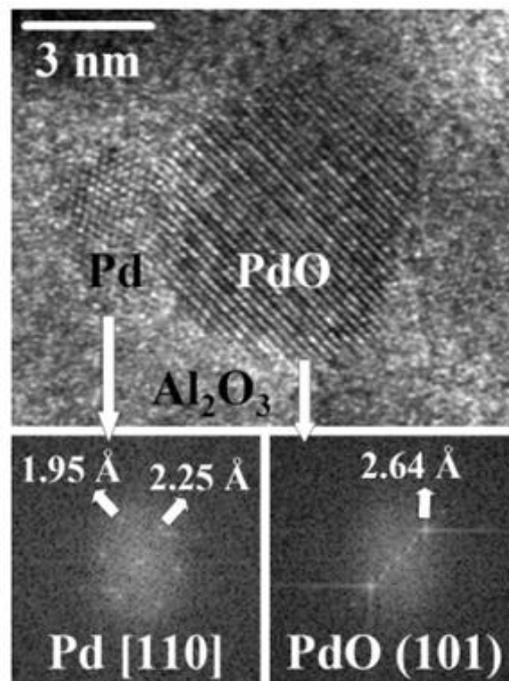


Figura 3.11: Immagine tratta da [43]. HRTEM per 3Pd/Al raffreddato a 260°C: per le particelle in contatto con allumina, si formano due domini Pd-PdO senza orientazione preferenziale o relazione strutturale; la ri-ossidazione non è completa.

In uno studio del 2000 infatti, confrontando tre possibili vie precedentemente ipotizzate [44] (schematizzate in Figura 3.12) con numerose osservazioni sperimentali su un catalizzatore 5% Pd/Al, viene proposta una maggior probabilità per una trasformazione che coinvolga multi-domini, cioè fasi policristalline di PdO e Pd. L'ossidazione di bulk appare in ogni caso inibita dall'ossigeno legato in modo troppo forte alla superficie di Pd [44], [6].

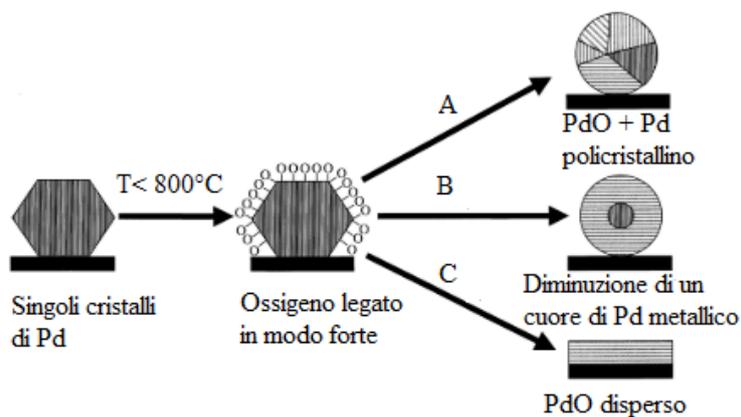


Figura 3.12: Immagine tratta da [44]. Proposte di meccanismi di ri-ossidazione del palladio su allumina dopo la formazione di cristalli di Pd metallico ad alta T. Sotto agli 800°C, l'ossigeno si lega a Pd metallico ed è responsabile della ri-ossidazione, che si sviluppa secondo: A) formazione di multi-domini PdO-Pd policristallini, senza una regolarità strutturale; B) formazione di PdO attorno ad un cuore di Pd, che va mano a mano restringendosi; C) formazione di PdO disperso sulla superficie del supporto. I risultati di [43] e [44] sono a sostegno dell'ipotesi A).

I risultati di Colussi et al. [43] indicano che la riformazione di PdO su allumina per raffreddamento è un processo limitato cinematicamente, che coinvolge la formazione di due domini di particelle PdO-Pd, probabilmente associate, dati i risultati dell'XPS, alla formazione di una specie intermedia PdO_x, e completamente ri-ossidate solo in seguito ad un successivo riscaldamento. In presenza di ceria, invece, la ri-ossidazione è più facile, la porzione di Pd a contatto con essa è completamente ri-ossidata a temperature relativamente alte e non si osserva la presenza di multi-domini: le limitazioni cinetiche alla formazione di PdO sono poco importanti quando è presente un promotore, quale la ceria oppure PdO residuo (quest'ultimo, quando la decomposizione a Pd non è totale, facilita la ri-ossidazione).

In sintesi, i processi di riduzione e ri-ossidazione del palladio, governati rispettivamente da fenomeni termodinamici e cinetici, sono stati studiati. Il supporto ha un ruolo fondamentale nel ritardare quanto possibile la riduzione a Pd metallico, associata ad una perdita di attività, e nel favorire la ri-ossidazione a PdO (la quale coinvolge con ogni probabilità una fase intermedia PdO_x) con un conseguente recupero nella conversione.

3.2 Meccanismo di ossidazione del metano su catalizzatori a base Pd

È utile comprendere cosa accade quando una miscela di metano e ossigeno incontra un catalizzatore a base di palladio nelle condizioni adatte per lo sviluppo della reazione di combustione. Non è chiaro quali siti contribuiscano maggiormente all'attività, dati i possibili stati di ossidazione del palladio che variano con le condizioni di reazione e le peculiari interazioni che si creano tra il palladio ed il supporto scelto, ma numerosi studi sperimentali e

modelli teorici sono stati sviluppati, per individuare quali strutture siano tendenzialmente da preferire e perché. In letteratura si trova consenso generale sul fatto che la velocità di ossidazione del metano in condizioni lean su catalizzatori con PdO allo stato cristallino sia circa di ordine 0 rispetto all'ossigeno, di ordine 1 rispetto al metano e di ordine da 0 a -1 per l'acqua [7], [45]. Il ruolo della CO₂ è poco rilevante rispetto a quello dell'altro prodotto, l'acqua [6], [7]: si è osservato che la CO₂ inibisce la reazione solo ad alte concentrazioni, ben al di sopra di quelle inibenti di H₂O, con una dipendenza di un ordine -2 [45]; Iglesia et al. hanno visto che fino a 0,5% in volume di CO₂ non si ha nessun effetto, poi si assiste ad una forte inibizione [45]. Come introdotto in precedenza, il metano è più difficile da ossidare rispetto ad idrocarburi più lunghi e ramificati e la reattività è correlata con la forza del legame C-H (pari a 104 kcal/mol): ciò suggerisce che l'attivazione del legame C-H sulla superficie catalitica possa essere il rate-determining step per la reazione. La formazione di PdO sui catalizzatori per l'ossidazione del metano indica con probabilità che le coppie di ioni Pd²⁺ O²⁻ attivino i legami C-H con un meccanismo eterolitico [46]. Da non sottovalutare è il ruolo dell'acqua: questo prodotto di reazione, che potrebbe essere presente come umidità anche nei reagenti, a seconda delle applicazioni, ha infatti un effetto inibente sulla reazione, soprattutto a bassa temperatura. Ipotesi che trova qualche consenso è ad esempio la competizione di acqua e metano per i siti attivi superficiali, con la formazione in un caso di Pd(OH)₂ e nell'altro di PdO [6], insinuando il dubbio sul vero rate-determining step per la reazione [46]. Il ruolo dell'acqua sarà discusso più approfonditamente nel Capitolo 4.

Nel meccanismo di reazione, il supporto ricopre un ruolo fondamentale, instaurando interazioni con il principio attivo; grazie ad esperimenti di tipo isotopico (inviando nei reagenti isotopi di O diversi da quelli presenti nel reticolo del catalizzatore e osservando, tramite gli isotopi nei prodotti formati, quanto questo sia coinvolto in uno scambio di O), si è rilevato uno scambio di ossigeno tra il palladio ed il supporto (zirconia o allumina) [47]. Un altro esempio di scambio di ossigeno tra palladio e supporto è quello della ceria, che notoriamente promuove l'ossidazione del palladio e la cui riduzione a bassa temperatura è favorita dal palladio stesso [10]. La mobilità di ossigeno all'interno del supporto è un fattore che influenza la reazione, perché consente il riempimento delle vacanze di ossigeno formatesi con ossigeno di bulk, al contrario di supporti con limitata mobilità di ossigeno, che riempiono le vacanze prevalentemente con ossigeno dalla fase reagente. Il ruolo del supporto sarà trattato nei Capitoli 5 e 6.

Diverse osservazioni sono state effettuate per l'ossidazione su Pd metallico e quella su PdO: nel primo caso l'adsorbimento competitivo di metano e ossigeno in superficie è controllante e si può assumere un meccanismo di tipo Langmuir-Hinshelwood, nel secondo caso, invece, la reazione avviene con un meccanismo redox (anche se l'avvelenamento da acqua controlla parecchie situazioni) e molti autori suggeriscono un meccanismo di tipo Mars van Krevelen [7], [8]. Questo paragrafo si propone come obiettivo quello di raccogliere informazioni utili riguardanti i meccanismi che coinvolgono Pd e PdO come protagonisti dell'ossidazione del metano.

3.2.1 Ossidazione del metano su Pd

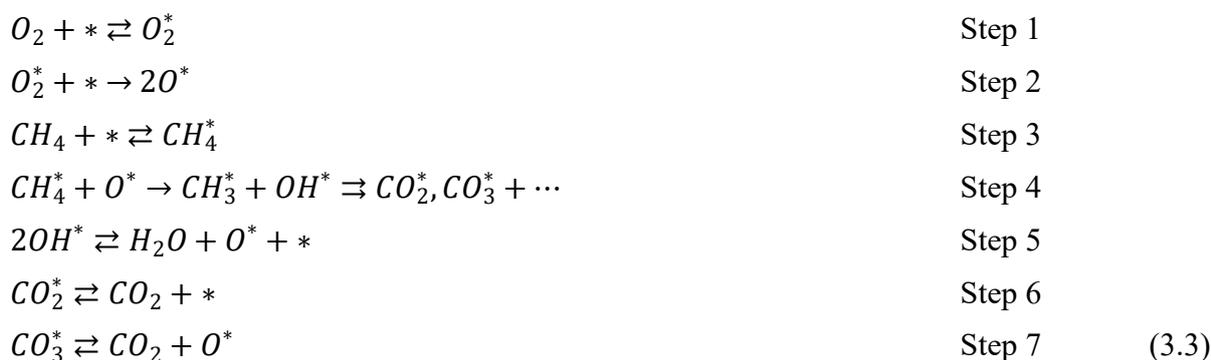
Lo studio della reazione su Pd metallico, in particolare, ha portato alla conclusione che questa è di ordine -1 rispetto all'ossigeno, structure-sensitive e non particolarmente avvelenata dall'acqua. L'entalpia di adsorbimento su Pd (111) è alta (51-55 kcal/mol) [7]. Secondo il meccanismo Langmuir-Hinshelwood si ha:



dove “*” da solo rappresenta un sito superficiale libero, su cui poi si adsorbe dissociativamente uno dei reagenti. L’adsorbimento dissociativo di ossigeno è molto più veloce di quello del metano: Ciuparu et al. [7] mostrano con un semplice calcolo di adsorbimento/desorbimento in condizioni tipiche per la reazione di combustione in questione, come la superficie del Pd sia quasi interamente ricoperta da ossigeno, che blocca i siti di adsorbimento del metano (prima che venga consumata una quantità significativa di ossigeno dalla reazione).

3.2.2 Ossidazione del metano su PdO

Su PdO, invece, la reazione appare di ordine 0 rispetto all’ossigeno, da 0 a -1 rispetto all’acqua, con ordine -1 osservato in presenza di acqua sopra al 2% e temperature inferiori a 450°C [7]. Soprattutto nel primo decennio di studio approfondito, quello degli anni ’90, diversi autori hanno effettuato misure isotopiche, evidenziando i meccanismi redox ed il ruolo del supporto, che hanno portato ad un modello di tipo Mars-Van Krevelen. Nel 1998 Iglesia et al. [45] propongono un meccanismo per la reazione a seguito di studi cinetici su un catalizzatore PdO/ZrO₂ preparato per impregnazione. I dati raccolti sono coerenti con gli step elementari di seguito riportati nella (3.3), corrispondenti ad un meccanismo di tipo Mars-van-Krevelen: il rate-determining step è costituito da chemisorbimento dissociativo del metano su una coppia di siti costituiti da una vacanza superficiale, Pd, e da una specie superficiale Pd-O, come illustrato in Figura 3.13. Si può notare come lo step di dissociazione del metano (step 4 e 5) predica la reazione di ordine 0 rispetto all’ossigeno e l’effetto inibente dell’acqua.



dove “*” da solo rappresenta una vacanza di O sulla superficie di PdO.

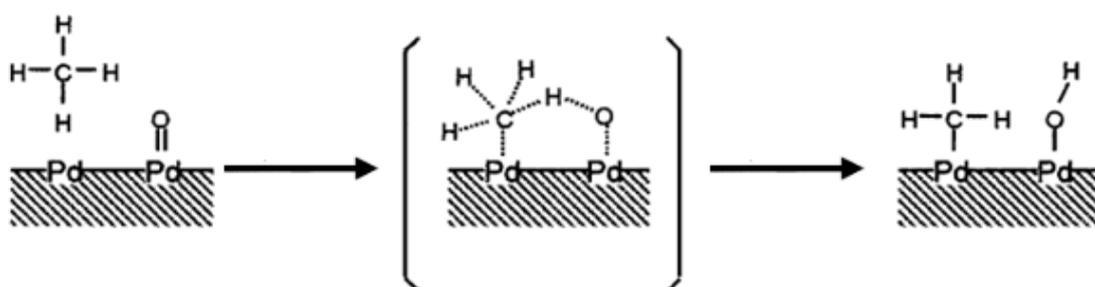


Figura 3.13: Immagine tratta da [45]. Dissociazione del metano su una coppia superficiale di siti Pd-PdO

Il meccanismo proposto non prevede la coesistenza di cristalliti di PdO_x e Pd metallico e non è quindi in contrasto con il verificarsi di una minore attività in caso di formazione di una fase di Pd metallico [9]: il sito di Pd previsto dallo schema di Figura 3.13, infatti, è dovuto alla presenza di vacanze di ossigeno sulla superficie di PdO_x, rigenerate alla fine del ciclo catalitico per ricombinazione di idrossili superficiali formati in fase di attivazione (step 5 della (3.3)). Con misure isotopiche si deduce che il chemisorbimento dissociativo di O₂ (step 2 della (3.3)) è irreversibile. Il trasferimento di un atomo di idrogeno iniziale (*H abstraction*, rappresentato nello step 4) diventa limitante la velocità quando le specie OH* sono gli intermedi reattivi più abbondanti (MARI, Most Abundant Reaction Intermediates), in quanto si tratta dell'unico step irreversibile che coinvolge tali MARI. Gli step di *H abstraction* successivi (ancora parte dello step 4), anch'essi irreversibili, non sono mai limitanti in quanto non coinvolgono i MARI. Le vacanze di ossigeno '*', come detto, sono generate dalla condensazione di specie Pd-OH a formare H₂O; l'inibizione da molecole d'acqua è dovuta alla loro tendenza di spostare l'equilibrio dello step 5 a sinistra, contrastando quindi la formazione di vacanze di ossigeno, fondamentali secondo Iglesia et al. per la reazione di ossidazione del metano. Un discorso analogo può essere fatto per il desorbimento/adsorbimento di CO₂, ma solo se la sua concentrazione è particolarmente alta. Uno studio di Au-Yeung et al. [48], in accordo con il meccanismo proposto da Iglesia et al., mette in evidenza che la somiglianza tra le cinetiche di reazione di sistemi PdO/ZrO₂ e di altri catalizzatori con PdO supportato suggerisce la validità di tali conclusioni meccanicistiche in generale per la combustione di metano con catalizzatori a base PdO.

Un problema relativo alla proposta che le vacanze di ossigeno siano importanti per attivare l'ossidazione del metano è il fatto che si è osservato un ordine leggermente positivo della reazione rispetto all'ossigeno, mentre se l'attivazione del metano su una vacanza fosse il rate-limiting step, l'ordine dovrebbe essere negativo [7]; in eccesso di ossigeno, la superficie di PdO dovrebbe presentare O di terminazione e quasi un'assenza di vacanze di O. Ulteriore criticità del meccanismo illustrato in Figura 3.13 è il fisisorbimento intermedio di metano (step 3) senza una contemporanea dissociazione, altamente improbabile per una molecola simmetrica come quella del metano [7]. Negli studi sopra citati [45], [48], si propone che gli intermedi reattivi più abbondanti siano idrossili superficiali, quindi il rate-limiting step per molte condizioni potrebbe essere il desorbimento degli idrossili (ricombinati sotto forma di acqua). Anche Burch et al. [46] propongono come rate-limiting step per l'ossidazione del metano su PdO la rottura del legame OH superficiale. A sostegno di ciò, uno studio di Ciuparu et al. [49], [7] rileva una crescita nell'uptake di ossigeno (una forte attività nello scambio di ossigeno isotopico da parte di PdO) alle temperature per le quali l'avvelenamento da acqua è trascurabile e non si ha una limitazione nello scambio di ossigeno data dal ricoprimento della superficie da parte di ossidrilici.

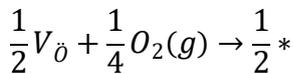
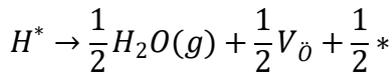
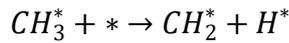
Nonostante i dubbi sollevati, un'opzione probabile che concilia le osservazioni emerse è la presenza di due rate-determining step alternativi: a bassa temperatura le molecole d'acqua, avendo maggior tempo di residenza in superficie, limitano la reazione, mentre a temperature più alte, con un ricoprimento minore da parte dell'acqua, l'attivazione del metano diventa il fattore limitante la cinetica [7], [50], [51].

Più recentemente, Mayernick et al. [52] hanno sviluppato un modello DFT (Density Functional Theory) che determina le energie dei diversi step di reazione identificati su vari supporti tra i quali PdO. Gli step elementari riportati in Tabella 3.4 mostrano delle differenze rispetto al meccanismo di Iglesia et al. [45], ma identificano sempre l'*H abstraction* nell'attivazione del metano (CH₄ → CH₃*+H*), su molti supporti (come quelli contenenti ceria) quale rate-determining step per la reazione. Il ruolo dell'acqua e quello delle vacanze di ossigeno vengono considerati contemporaneamente nella (3.4): a seguito della dissociazione

di CH_3^* in CH_2^* , si verifica l'adsorbimento di H^* su atomi di O superficiali, con desorbimento di H_2O che lascia una vacanza di O. Ciò consente di evitare quelle che sono ritenute conclusioni errate di altri studi modellistici: ignorando il riempimento della vacanza di O formatasi, infatti, precedentemente si era trovato come rate-determining step per la dissociazione del metano su ceria quello di formazione dell'acqua [53]. Le energie libere di ogni step elementare sono calcolate a $0^\circ K$ e nelle condizioni catalitiche ($298^\circ K$, $P_{CH_4}=0,01$ atm, $P_{O_2}=0,04$ atm, $P_{H_2O}=P_{CO_2}=10^{-6}$ atm).

Tabella 3.4: tratta da [52]. Step della reazione di ossidazione del metano modellata su PdO (100) a $0^\circ K$ e relative energie.

Step	ΔE (eV)
$CH_4(g) \rightarrow CH_3^* + H^*$	-1.05
$CH_3^* \rightarrow CH_2^* + H^*$	-0.67
$CH_2^* \rightarrow CH^* + H^*$	-0.06
$^*CH \rightarrow ^*HCO$	-0.75
$HCO^* \rightarrow CO^* + H^*$	+0.29
$CO^* \rightarrow CO_2(g)$	-1.01



(3.4 a, b, c)

Su PdO (100) l'energia di attivazione calcolata è di 1,08 eV e corrisponde all'incirca all'energia necessaria per lo step di H abstraction e formazione del radicale metilico:



In Figura 3.14 è riportato il diagramma delle energie libere di reazione in condizioni catalitiche, che mostra il cammino di reazione più probabile, cioè quello a minore energia.

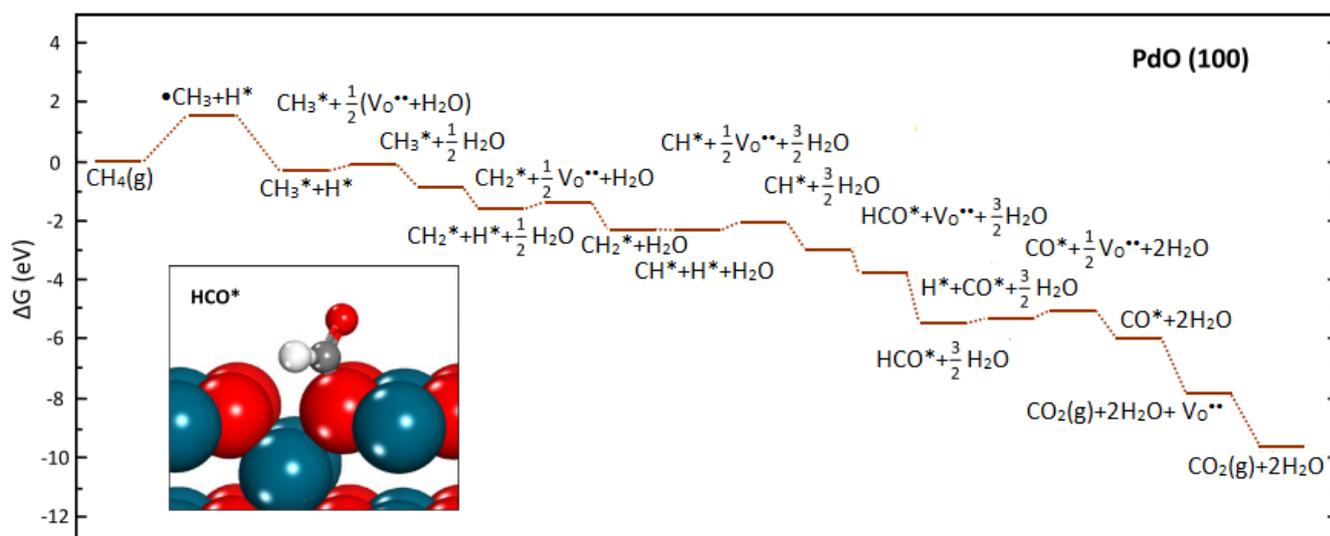


Figura 3.14: Immagine tratta da [52]. Diagramma di energia libera per l'ossidazione di metano su PdO (100) a 298°K, $P_{\text{CH}_4}=0,01$ atm, $P_{\text{O}_2}=0,04$ atm, $P_{\text{H}_2\text{O}}=P_{\text{CO}_2}=10^{-6}$ atm. nell'inserito è rappresentato l'intermedio di reazione più stabile: HCO*. I colori blu, rosso, grigio e bianco indicano rispettivamente Pd, O, C, H.

Due ipotesi sono avanzate per l'attivazione del metano su PdO:

- estrazione di H da parte di un atomo di O superficiale per formare un radicale metilico, seguita da adsorbimento di tale radicale. Prodotti o stati di transizione che coinvolgono interazioni di frammenti di H e CH₃ con Pd²⁺ di superficie hanno infatti energie maggiori rispetto a H* e CH₃* su atomi di O;
- attivazione in corrispondenza di atomi di Pd insaturi dal punto di vista della coordinazione: situati vicino a vacanze di O oppure presenti su superfici che terminano con Pd con una coordinazione incompleta di O.

La seconda opzione ha una barriera di attivazione minore: si osserva però che sulle vacanze di O la dissociazione è energeticamente sfavorita, quindi la barriera minore, più piccola anche rispetto all' H abstraction sulla superficie stechiometrica, è quella data dall'inserimento nel metallo in corrispondenza di particolari coordinazioni. Dalla Figura 3.14 è chiaro che ogni step di rottura C-H è esoergonico, a parte il passaggio da HCO* a CO*; HCO* si rivela l'intermedio più stabile.

Lo studio di Mayernick et al. [52] è un ottimo strumento per un'analisi dei meccanismi della reazione di combustione del metano su vari supporti: oltre a PdO (100), si modellano diversi piani di Pd⁰ e catalizzatori contenenti ceria, le energie di attivazione in corrispondenza dei quali sono riportati in Tabella 3.5. Chiaramente il modello sviluppato non riesce a considerare tutte le dimensioni e morfologie che possono esistere nella realtà, ma spiega le tendenze-limite.

Tabella 3.5: tratta da [52]. Barriere d'attivazione a 0°K, energie libere di attivazione in condizioni di reazione, velocità di ossidazione normalizzate alla velocità su CeO₂ (111), intermedi più stabili individuati, per l'ossidazione di metano su supporti a base di palladio e/o ceria.

Catalizzatore	E _{att} a 0°K (eV)	ΔG _{reaz} (eV)	Velocità di combustione relativa	Intermedio più stabile
CeO ₂ (111)	+1.65	+1.88	1	HCO* (HCOO ⁻)
Pd _x Ce _{1-x} O ₂ (111)	+0.18	+0.53	6.97·10 ²²	H* (-OH)
PdO (100)	+1.08	+1.41	8.97·10 ⁷	HCO* (HCOO ⁻)
PdO (101)	+0.65	+0.98	1.69·10 ¹⁵	-
Pd*/CeO ₂ (111)	+1.30	+1.70	1.11·10 ³	CO*
Pd (111)	+0.89	+1.32	2.99·10 ⁹	CH ₃ * (-OCH ₃)
Pd step	+0.38	+0.71	6.28·10 ¹⁹	-
Pd kink	+0.41	+0.74	1.95·10 ¹⁹	-

Anche in questo caso, appare evidente dalla bassa energia di attivazione e dall'elevata velocità di conversione del catalizzatore Pd_xCe_{1-x}O₂ (111), che le interazioni tra palladio e supporto possono in alcuni casi portare all'instaurarsi di meccanismi che favoriscono notevolmente l'ossidazione del metano. Questo sistema sarà ripreso in modo più approfondito nel Capitolo 6, dove saranno analizzate le potenzialità della presenza della ceria nel supporto.

3.3 Fase attiva nell'ossidazione del metano: PdO o Pd?

Al giorno d'oggi non si trova pieno consenso in letteratura su quale sia la fase attiva nell'ossidazione completa del metano. Il ciclo redox del palladio, trattato nel paragrafo 3.1 attraverso studi in presenza di aria, è certamente da considerare, ma è bene tenere presente che il metano, in quanto agente riducente, contribuisce alla riduzione di PdO. Ad esempio, quando la combustione del metano è sviluppata in condizioni rich, si ha un picco iniziale di CO₂ coerente con la riduzione di PdO ad opera di CH₄, secondo la stechiometria [54]:



Nel ricercare la fase attiva, in letteratura si sceglie spesso di individuare come ruolo decisivo del catalizzatore per la reazione di ossidazione del metano la sua assistenza nel probabile rate-determining-step di attivazione del metano: numerosi studi teorici sono stati effettuati per calcolare le energie di attivazione di CH₄ su varie forme di palladio, ma la situazione negli esperimenti reali è senza dubbio più complessa.

Nello studio sopra citato, Farrauto et al. [9] osservano che la formazione della fase ridotta Pd corrisponde ad una perdita di attività, in parte recuperata in seguito alla ri-ossidazione a PdO, suggerendo quest'ultima (eventualmente la fase intermedia PdO_x) come fase attiva. In passato diverse forme di palladio sono state proposte come siti attivi, tra le quali ossigeno chemisorbito, PdO supportato su Pd metallico, PdO totalmente ossidato [55], risultati dalla validità discutibile da un lato per il comune utilizzo di precursori a base cloro (che, come detto [6], avvelenano il palladio mascherando i meccanismi reali), dall'altro per l'utilizzo di morfologie, dimensioni, carichi di palladio molto diversi tra loro [55], il che rende difficile un confronto. A metà degli anni '90 Burch et al. hanno accostato catalizzatori 4% Pd/Al₂O₃ pre-ridotti e pre-ossidati: i primi mostrano inizialmente attività molto minore rispetto ai secondi,

alcuni dei quali però tendono a disattivarsi o a diminuire la propria attività nel tempo; l'incremento di attività mostrato da un catalizzatore pre-ridotto corrisponde alla progressiva ossidazione di Pd [55]. Tale studio mostra che la forma di catalizzatore più attiva non è né lo stato metallico né il metallo ricoperto da ossigeno chemisorbito; inoltre, mentre l'ossidazione di Pd aumenta fino a che si forma PdO di bulk, l'attività si porta allo stazionario e non cresce né diminuisce: PdO su un cuore metallico non appare più attivo di PdO di bulk in questi esperimenti. Si deduce anche che il sito attivo per la rottura del legame C-H sia PdO, che comprende la coppia di ioni $\text{Pd}^{2+}\text{O}^{2-}$. L'esposizione di Pd^{2+} presumibilmente non avviene quando su Pd metallico è presente solamente ossigeno chemisorbito.

3.3.1 Importanza delle facce esposte del palladio ed energie di attivazione superficiali

In Figura 3.15 è illustrato un modello di PdO, che facilita la comprensione dei meccanismi possibili su questa fase [7]. PdO cristallizza in una struttura tetragonale (con gli ioni Pd^{2+} che assumono nel bulk una geometria square-planar [56], [57]), ma le facce esposte determinano coordinazioni di vario tipo. Le superfici (001) e (110) sono probabilmente quelle a minore energia ed espongono una singola specie di ossigeno: un atomo di ossigeno legato a due atomi di Pd. Queste superfici bulk-terminated sono polari e devono quindi riarrangiarsi per mantenere la neutralità, ad esempio tramite la rimozione della metà degli atomi di ossigeno dalle superfici stesse. Anche se in questo modo si creano vacanze superficiali di ossigeno, la superficie è completamente ossidata, cioè formalmente si hanno solo Pd^{2+} : non si può avere adsorbimento di ossigeno senza che la superficie degli atomi di Pd sia ossidata oltre lo stato ($^{2+}$) e non si può avere desorbimento senza riduzione dei Pd. Ciò mette in evidenza come l'ossigeno non possa mai essere adsorbito su una superficie PdO completamente ossidata [7].

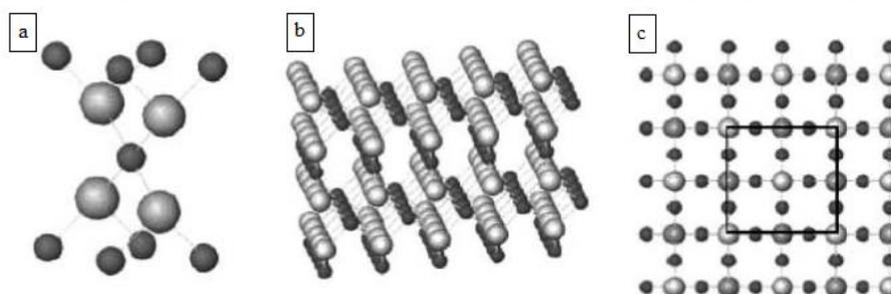


Figura 3.15: Immagine tratta da [7]. Modelli di PdO; le sferette piccole scure rappresentano atomi di Pd, quelle più grandi atomi di O in superficie (grigio chiaro) o ad un livello inferiore (grigio scuro). a) cella unitaria di PdO, con struttura tetragonale; b) superficie (001) come da bulk: un atomo di ossigeno legato a due di palladio; c) riarrangiamento superficiale della (001) per compensare le cariche, che rende la superficie completamente ossidata e stabile, nonostante la creazione di vacanze di O per soddisfare il bilancio di carica per la struttura.

L'importanza delle facce esposte per discriminare quale fase sia più attiva di un'altra è da considerare. Hellman et al. nel 2012 provano ad investigare la fase più attiva nell'ossidazione del metano con un'analisi DFT, assumendo come rate-determining step la dissociazione di CH_4 [58], ipotesi coerente con quanto detto nella sezione 3.2.2. Individuano come stato finale della dissociazione su PdO (101) un gruppo OH (formato grazie ad un O superficiale) ed uno CH_3 su un Pd sotto-coordinato (situazione rappresentata in Figura 3.16). PdO (101) è una superficie rugosa con due tipi di siti di palladio: uno coordinato a quattro atomi di ossigeno

(situazione analoga al PdO di bulk e a PdO (100)), l'altro coordinato solamente a tre atomi di ossigeno. L'atomo di Pd sotto-coordinato ha due O vicini nel piano superficiale ed uno nel secondo strato di superficie.

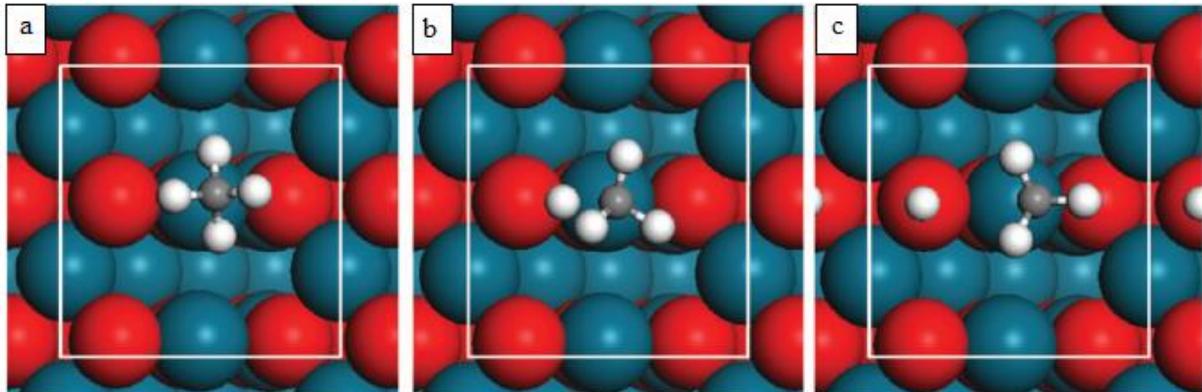


Figura 3.16: Immagine tratta da [58]. a) -c): stato iniziale, di transizione e finale per la dissociazione di CH_4 su PdO (101). Rosso, blu, grigio e bianco indicano rispettivamente atomi di O, Pd, C, H. Un O superficiale lega un H, formando un OH, mentre il gruppo CH_3 si lega in corrispondenza di un Pd legato solamente a 3 atomi di O invece che a 4.

Per Pd (100), invece (Figura 3.17), lo stato finale della dissociazione del metano prevede un gruppo CH_3 su un Pd e un H in una posizione vuota.

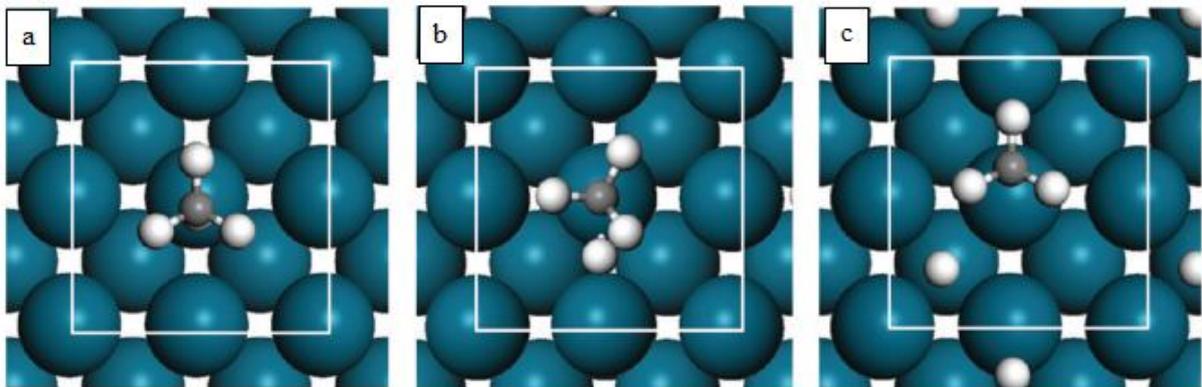


Figura 3.17: Immagine tratta da [58]. a) -c): stato iniziale, di transizione e finale per la dissociazione di CH_4 su Pd (100). Blu, grigio e bianco indicano rispettivamente atomi di Pd, C, H. Un atomo di H si inserisce in una posizione vuota, mentre il gruppo CH_3 si lega a un atomo di Pd.

Il calcolo delle energie degli stati iniziali e finali per una varietà di superfici modellate porta a determinare l'energia di attivazione corrispondente; i risultati per alcune superfici sono riportati in Tabella 3.6.

Tabella 3.6: tratta da [58]. Energie dello stato iniziale (E_I) e finale (E_F) della dissociazione del metano su varie superfici contenenti palladio e relativa energia di attivazione (E_a).

Superficie	E_I (eV)	E_F (eV)	E_a (eV)
Pd (111)	0.00	0.42	0.86
Pd (100)	-0.03	0.35	0.73
Pd (211)	-0.02	0.23	0.56
PdO (100)	-0.02	-0.81	1.22
PdO (101)	-0.15	-0.57	0.50

Non sembra esserci una netta preferenza tra Pd e PdO come fase a minore energia di attivazione (quindi più attiva), le barriere dipendono piuttosto dalle facce esposte. È interessante notare che sul sito di palladio sotto-coordinato su PdO (101) la barriera è di soli 0,50 eV; anche nel paper pubblicato da Mayernick et al. [52] si riporta su questa faccia un'energia di attivazione bassa e confrontabile (Tabella 3.5). I calcoli DFT di Hellman et al., insieme a misure SXRD, li portano alla conclusione che un'elevata conversione di metano richiede film di PdO (101) sufficientemente spessi oppure Pd metallico, suggerendo una strada per il design di catalizzatori per l'ossidazione del metano. Altri calcoli [59] hanno trovato che l'energia di attivazione su superfici di PdO è minore rispetto a quella di Pd (62 kJ/mol vs 73 kJ/mol), anche se il meccanismo varia a seconda della struttura superficiale specifica.

3.3.2 Ossidazione del palladio e conversione del metano

Goodman et al. in un recente articolo [60] provano a spiegare da cosa possono nascere conclusioni contrastanti circa la fase attiva nell'ossidazione del metano. Secondo gli autori, diverse assegnazioni possono essere dovute:

- ad una scorretta attribuzione dello stato di ossidazione in condizioni di combustione (infatti sono diversi i "colli di bottiglia" delle redox coinvolte);
- al focus su strutture che non sono la fase catalitica rilevante, errore che ricorre in sistemi contenenti particelle di dimensioni diverse. Ad esempio, in un sistema con dimensioni eterogenee tante piccole particelle disperse potrebbero essere la fase più attiva, ma un singolo aggregato di Pd potrebbe dare un contributo maggiore ad alcune analisi.

Per evitare di incorrere in parte dei problemi che rischiano di compromettere i risultati, viene proposto uno studio con nanoparticelle di palladio uniformi in dimensione e composizione, preparate per sintesi colloidale a partire da Pd(acac)₂, in presenza di solventi e tensioattivi; il supporto scelto è γ -allumina e il carico di palladio 1%. Si realizzano catalizzatori in tre dimensioni di palladio: 2,5 nm, 7,9 nm, 14,7 nm. Dimensioni diverse di particelle dovrebbero mostrare diversa cinetica e termodinamica di ossidazione e riduzione, quindi diversa attività catalitica: si scelgono catalizzatori uniformi per assicurarsi che lo stato di ossidazione di bulk possa essere effettivamente associato ad una struttura specifica a livello della singola particella. Per prima cosa, per correlare lo stato di ossidazione con l'attività catalitica, si effettua un'analisi QEXAFS: uno scanning monocromatico rapido è usato per catturare la dinamica del processo di ossidazione, che si sviluppa in 5-10 minuti. I catalizzatori sono sottoposti ad un trattamento con O₂/Ar a 450°C quindi con H₂/Ar a temperatura ambiente, per due volte, seguito da una riduzione fino a che si osserva unicamente Pd⁰. Si introducono quindi i gas reagenti (0,5% CH₄, 4% O₂ in He, 10 ml/min) e si effettua una rampa a 450°C, rapida, per minimizzare l'ossidazione ed osservare l'attività catalitica di Pd prima dell'ossidazione a PdO; si registrano la conversione di metano ed il contenuto di PdO. I

risultati sono riportati in Figura 3.18: per le dimensioni di 7,9 e 14,7 nm, si osserva Pd⁰ fino a 250°C e l'ossidazione da 300 a 450°C; per le nanoparticelle più piccole, invece, lo stato di ossidazione cresce gradualmente fino a 250°C, temperatura oltre la quale l'ossidazione si fa più marcata. In tutti i casi a 450°C l'ossidazione è completa. Il contemporaneo studio della conversione mostra che questa non avviene in presenza di solo Pd⁰. In tutti i casi infatti, PdO compare prima dell'inizio della combustione catalitica, portando alla luce la necessità di una superficie ossidata per l'efficacia della reazione.

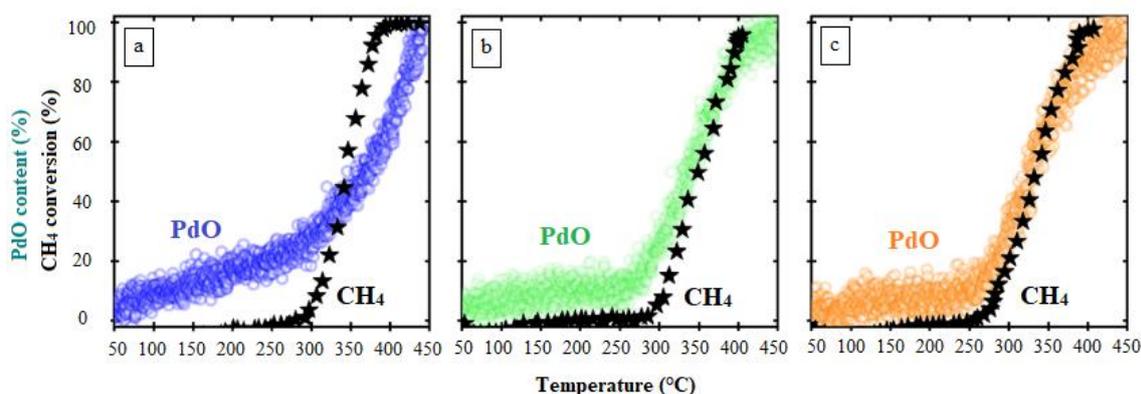


Figura 3.18: Immagine tratta da [60]. QEXAFS *in operando* di catalizzatori Pd/Al₂O₃, secondo la procedura descritta nel testo. Nanoparticelle di palladio con dimensioni: a) 2.5 nm; b) 7.9 nm; c) 14.7 nm. La conversione di metano è associata alla formazione di PdO.

Le proprietà redox di Pd/Al₂O₃ vengono studiate anche tramite O₂-TPO e CH₄-TPR, in assenza e presenza di vapore (noto veleno per la combustione a bassa temperatura). Dai risultati mostrati in Figura 3.19 si deduce che:

- l'ossidazione di Pd avviene a temperature poco più alte in presenza di vapore (picco blu in Figura 3.19a) e 3.19d), da 250 a 260°C circa). Questa analisi TPO non mostra prodotti di reazione, come atteso;
- la riduzione di PdO da parte di CH₄ avviene circa 100°C dopo in presenza di vapore (250°C invece che 160°C, Figura 3.19 b) e 3.19e)). Si deduce quindi che nella combustione di metano a bassa temperatura, notoriamente avvelenata dall'acqua, sia ostacolata l'attivazione di CH₄ su PdO e non l'attivazione di O₂. Il prodotto osservato è CO₂ in entrambi gli esperimenti di tipo CH₄-TPR, perché H₂O probabilmente si adsorbe su Al₂O₃. Si nota a temperatura più alta un aumento del consumo di CH₄ in presenza di vapore, dovuto allo steam reforming di metano (non alla riduzione di PdO, perché si osservano i prodotti di ossidazione parziale ed il consumo di H₂O).

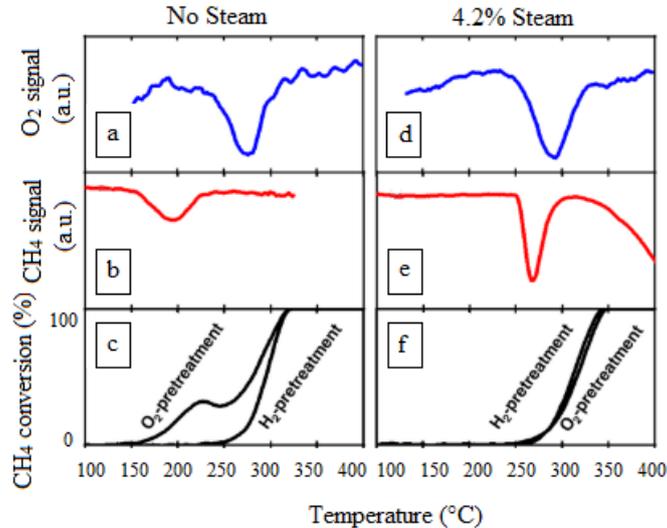


Figura 3.19: Immagine tratta da [60]. Analisi di Pd/Al₂O₃ (7.9 nm). a), d): TPO (23 ml/min, 4% O₂ in Ar, +10°C/min fino a 500°C) rispettivamente in assenza e in presenza di vapore; b), e): TPR del catalizzatore sottoposto a TPO e raffreddato a 100°C in uno step ossidativo di pulizia (condizioni TPR: 23 ml/min, 0,5% CH₄ in Ar, rampa fino a 450°C), rispettivamente in assenza e in presenza di vapore; c), f): ossidazione del metano rispettivamente in assenza e in presenza di vapore, in seguito ad un pretrattamento ossidativo o riduttivo.

Si studia, infine, l'effetto di pretrattamenti di ossidazione (a PdO/Al₂O₃) e riduzione (a Pd/Al₂O₃) sulla conversione del metano (Figura 3.19c) e 3.19f):

- in assenza di vapore, la temperatura di combustione è molto minore quando si effettua il pretrattamento di ossidazione. Il pretrattamento ossidativo porta alla combustione già a partire da 160°C, corrispondenti alla riduzione di CH₄; il pretrattamento riduttivo sposta invece l'inizio della combustione a 250°C, corrispondenti all'ossidazione a PdO.
- in presenza di vapore, non c'è differenza tra i due pretrattamenti: la riduzione di PdO e l'ossidazione di Pd avvengono alla stessa temperatura, quindi è difficile capire se lo step limitante sia l'ossidazione di Pd o l'attivazione di CH₄.
- il confronto fra i pretrattamenti e le precedenti curve di TPO/TPR è un'ulteriore conferma della presenza di PdO come prerogativa per la combustione di metano.

I tanti risultati di questo studio mettono in evidenza la complessità dei meccanismi che si instaurano con catalizzatori a base palladio per la combustione del metano e la molteplicità di fattori da considerare, come il ruolo dell'acqua e le dimensioni delle particelle. In generale si osserva che il Pd metallico non viene mai mantenuto durante la combustione di metano e si ipotizza che non sia la fase più attiva. Quando si effettua una pre-ossidazione a PdO, la combustione invece avviene anche a temperature minori di quella dell'ossidazione del Pd: PdO è la probabile fase attiva già a 160-250°C (c'è già attività catalitica perché si osservano consumo di O₂ e produzione di CO₂ stechiometrici). In letteratura si trovano ancora affermazioni sull'attività del Pd metallico, che vengono però considerate erranee da Goodman et al., i quali suggeriscono due possibili spiegazioni per la presunta attività del Pd metallico:

- 1) la disidratazione del supporto o del catalizzatore in situ, dovuta ad esempio ad un riscaldamento, porta ad un rilascio di acqua che si traduce in una diversa attività. Si suggerisce quindi di verificare su ogni supporto la presenza di acqua adsorbita, prima di effettuare confronti;

2) i cambiamenti strutturali dovuti alla precipitazione di nano-clusters durante i pretrattamenti riduttivi potrebbero essere il motivo di una maggiore attività rispetto all'assenza di tali trattamenti.

I risultati degli studi sopra riportati non identificano univocamente una fase attiva per la reazione di ossidazione totale del metano, anche se le preferenze sembrano sbilanciate a favore di PdO. Esperimenti condotti su supporti vari sostengono che la presenza di solo PdO, fortemente legato al supporto, determini una minore attività rispetto ad una fase mista Pd⁰/PdO, come mostrato in Figura 3.20. Ciò si spiega con il fatto che il legame forte con il supporto ostacola la riduzione di PdO durante la reazione [61], [62].

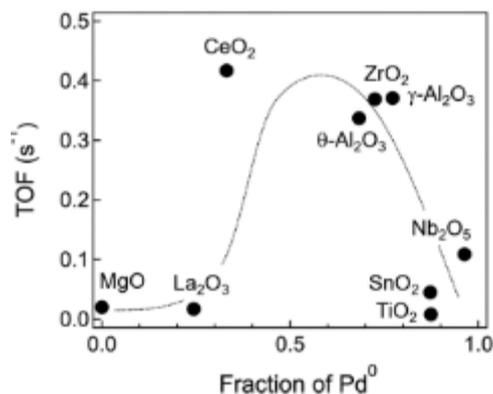


Figura 3.20: Immagine tratta da [61]. TOF a 300°C (0,4% CH₄, 10% O₂ in N₂) in funzione della frazione di Pd⁰ rilevata grazie ad analisi XPS. I catalizzatori più attivi sono quelli che presentano una fase mista Pd⁰/PdO.

Mayernick et al.[52], basandosi su uno studio di tipo DFT, suggeriscono che ioni Pd⁴⁺ incorporati nel reticolo della ceria possano essere più attivi nell'ossidazione del metano rispetto a particelle di Pd(111) o PdO(100). Recenti studi propongono per la ceria, a bassa temperatura, un mix di diverse specie di palladio (Pd, PdO, siti di palladio sotto-coordinati, entità ioniche di palladio Pd^{δ+}) e/o piani esposti di Pd-PdO [24], [52], [58], [59], [56]. È difficile stabilire, tra i tantissimi stati chimici e morfologici possibili, e considerando la varietà dei supporti, quali specie siano più attive nell'ossidazione del metano. Il ruolo del palladio metallico è controverso, ma sicuramente ad alta temperatura è stata dimostrata la sua inattività, fin dai primi esperimenti di Farrauto et al. [9] che correlano la ri-ossidazione di Pd ad un aumento della conversione.

4. Principali cause di disattivazione; il ruolo dell'acqua.

Numerosi sono i motivi per i quali un catalizzatore contenente palladio come fase attiva può incorrere in una disattivazione, talvolta irreversibile. Un problema di diversi catalizzatori per l'ossidazione del metano è la scarsa attività a bassa temperatura [10], inoltre la disattivazione in presenza di acqua ha un certo peso soprattutto in un range di temperature non elevate. A ciò si aggiunge una perdita di attività ad alta temperatura, che coinvolge possibili meccanismi di sinterizzazione ed indebolimento dell'interazione del palladio con il supporto, dipendente dal supporto stesso e dalle condizioni di utilizzo del catalizzatore [63]. La diminuzione di area superficiale del supporto è spesso causa di un crollo dell'attività ad alta temperatura, aspetto molto evidente ad esempio per l'allumina [64]. Si è discusso nel Capitolo 3 del ciclo di riduzione e ri-ossidazione del palladio, per cui ad alta temperatura la decomposizione di PdO è associata ad una perdita di attività, ben visibile nella prima parte della fase di raffreddamento (Figura 3.2); anche se con una certa isteresi termica della ri-ossidazione del palladio rispetto alla sua riduzione, la perdita di attività che ne deriva è reversibile [9]. Un modo per limitare questo effetto negativo è quello di adottare un supporto come la ceria, che promuove la ri-ossidazione del palladio; sistemi combinati di ceria e zirconia, inoltre, presentano buona stabilità in presenza di acqua [65], [10]. Per le loro prestazioni promettenti, questi supporti saranno descritti più nel dettaglio nel Capitolo 6.

Tra le possibili cause di disattivazione è da elencare anche lo zolfo: i suoi composti disattivano i catalizzatori al palladio già in concentrazioni di 1 ppm [6], [10], a causa di un adsorbimento selettivo di SO_x su PdO (rapporto 1:1). Per i catalizzatori a base ceria, in questo caso l'effetto del supporto può essere negativo, favorendo la formazione di solfati stabili sui suoi siti attivi in presenza di SO₂; in presenza di H₂S, però, si è ipotizzato che la ceria possa 'attirare' lo zolfo, proteggendo le vicine particelle di palladio, infatti la solfatazione (reversibile) risulta in questo caso minore con l'aggiunta di ceria ad un supporto di allumina [10]. Fortunatamente, i livelli di zolfo nel gas naturale sono ormai piuttosto bassi, ma la sensibilità a piccole quantità dei suoi composti rimane un problema da risolvere; non è obiettivo di questa tesi approfondire tale aspetto.

Sicuramente l'acqua è tra i principali avvelenanti del palladio nella reazione di ossidazione del metano. L'attenzione a questo tema è dovuta non solo al fatto che in alcune applicazioni, come il trattamento dei gas di scarico dei NGV, sia presente in abbondanza (10-15%, a fronte di 1-2% di inquinanti, tra i quali qualche migliaia di ppm di metano [16], [66]), ma anche, più in generale, dal suo essere un prodotto dell'ossidazione stessa del metano. Come detto, l'ordine di reazione rispetto all'acqua si aggira attorno a -1 [7], [66], [65]; un obiettivo di questo capitolo è quello di comprendere quali meccanismi contribuiscano a tale risultato. L'effetto negativo dell'acqua si è osservato soprattutto a basse temperature, tanto che alcuni autori hanno ipotizzato l'esistenza di due regimi di reazione: sotto ai 500°C il rate determining step potrebbe essere costituito dal desorbimento dell'acqua [49], mentre a temperature maggiori lo step limitante è considerato univocamente l'attivazione del metano [49], [52], [6]. Di seguito verranno approfonditi i meccanismi che concorrono alla disattivazione dei catalizzatori contenenti palladio nella combustione del metano in presenza di acqua, inoltre sarà presentato il ruolo che il supporto ricopre in questa situazione. Nei Capitoli 5 e 6, quando possibile, per i sistemi catalitici studiati verrà analizzata la stabilità nei confronti dell'acqua, considerata una prerogativa per lo sviluppo di catalizzatori all'avanguardia e adatti alle applicazioni più difficili.

4.1 I meccanismi di disattivazione del palladio in presenza di acqua

Per capire come l'acqua possa inibire l'ossidazione del metano, è utile considerare nuovamente lo step di reazione proposto da vari autori che la coinvolge, già citato nella sezione 3.2.2. In seguito all'attivazione del metano per H abstraction si formano sul catalizzatore delle specie OH* (Pd-OH se presente solo palladio), che si ricombinano formando H₂O; l'inibizione da molecole d'acqua è dovuta alla loro tendenza a spostare l'equilibrio di questo step [7], [52] a sinistra, contrastando quindi la formazione di vacanze di ossigeno:



Quando una quantità di acqua significativa è presente in superficie, oltre alla possibile limitazione dell'accessibilità del palladio [67], si presenta un effetto di rallentamento nei fenomeni di desorbimento dell'acqua stessa [66]. Un aspetto interessante da notare può essere il legame più forte con il catalizzatore per i gruppi OH che derivano dalla dissociazione del metano rispetto a quelli adsorbiti da una fonte di acqua esterna [68]. Diversi sono gli studi che evidenziano un ritardo del segnale di produzione dell'acqua rispetto alla conversione delle altre specie coinvolte nell'ossidazione del metano; quando la temperatura sale sopra ai 450°C circa, invece, la velocità di desorbimento dell'acqua aumenta ed il ritardo del suo picco diventa trascurabile [66]. In generale il raggiungimento dell'equilibrio di adsorbimento/desorbimento dell'acqua è un fenomeno lento [49], [66], [69], per questo motivo anche in assenza di umidità aggiuntiva nel feed è possibile osservare questo tipo di inibizione [49]. Ciuparu et al. [70] studiano l'ossidazione del metano con PdO/ Al₂O₃ grazie ad analisi FTIR durante la reazione e in seguito alla rimozione di metano dal feed (Figura 4.1 a) e b)): segnali relativi a gruppi OH (fra 3500 e 3750 cm⁻¹) permangono anche in assenza di metano, indicando il loro lento desorbimento. Registrando le varie intensità nel tempo associate alle diverse specie OH presenti, gli autori propongono anche un meccanismo di inter-conversione di questo gruppo, per cui il desorbimento sotto forma di acqua avviene grazie al contributo degli OH terminali (OH_t), dopo che le gli OH con coordinazione multipla e quelli con legame 'a ponte' si sono convertiti in tale forma. Gli autori trovano una correlazione tra il ricoprimento superficiale da parte dei gruppi OH e la scarsa attività a bassa temperatura.

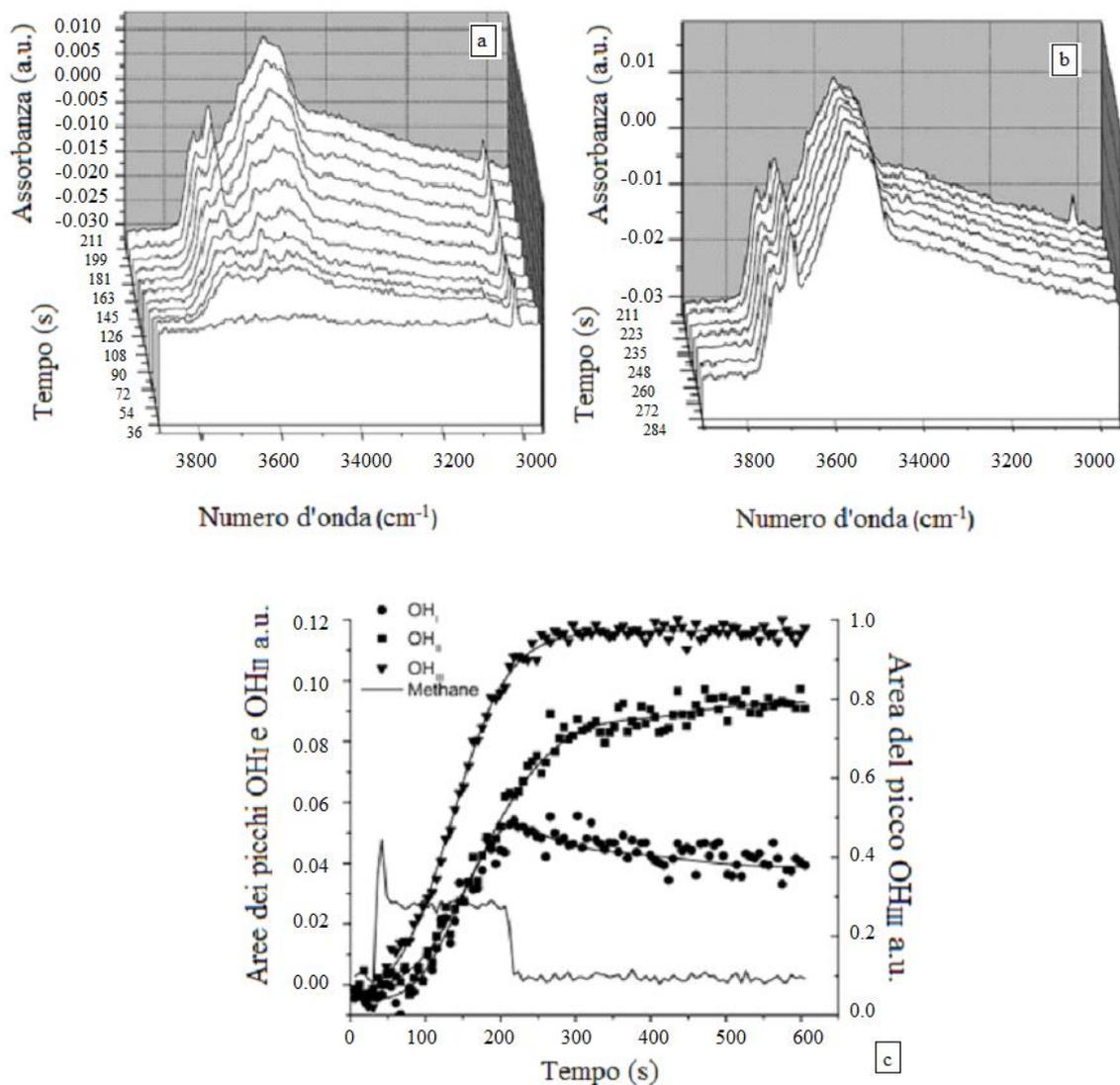


Figura 4.1: Immagine tratta da [70]. a) Spettri FTIR registrati in situ a 175°C per un catalizzatore PdO/Al₂O₃ esposto per periodi successivi di tempo alla miscela reagente (0,128% CH₄, 17,283% O₂, 13,453% He in N₂); b) Spettri FTIR registrati in situ a 175°C per un catalizzatore PdO/Al₂O₃ esposto alla miscela reagente, in seguito a rimozione del metano; c) Profili delle aree normalizzate dei picchi relativi a diverse specie di OH durante la combustione del metano su PdO/Al₂O₃ a 175°C, in relazione all'invio di metano. OH_I, OH_{II}, OH_{III} si riferiscono rispettivamente a gruppi OH terminali, legati a ponte e con coordinazione multipla: rimuovendo metano dal feed, le aree dei picchi corrispondenti a OH_{II} e OH_{III} continuano ad aumentare, al contrario di quelle degli OH_I, la cui diminuzione è attribuita alla loro conversione nelle altre due specie di OH.

Evidenze simili provengono anche da Persson et al. [71], che inviano ad un catalizzatore PdO/Al₂O₃ un flusso con 1,5% di CH₄ in aria ed osservano grazie ad analisi DRIFT a 200°C la presenza di gruppi OH (bande fra 3500 e 3750 cm⁻¹ circa, Figura 4.2a) e l'aumento del metano (picco a 3016 cm⁻¹) nel tempo, segno di disattivazione del catalizzatore. Rimuovendo poi il metano dal feed (Figura 4.2b) i picchi associati ai gruppi OH rimangono, a conferma del loro lento desorbimento in condizioni di reazione.

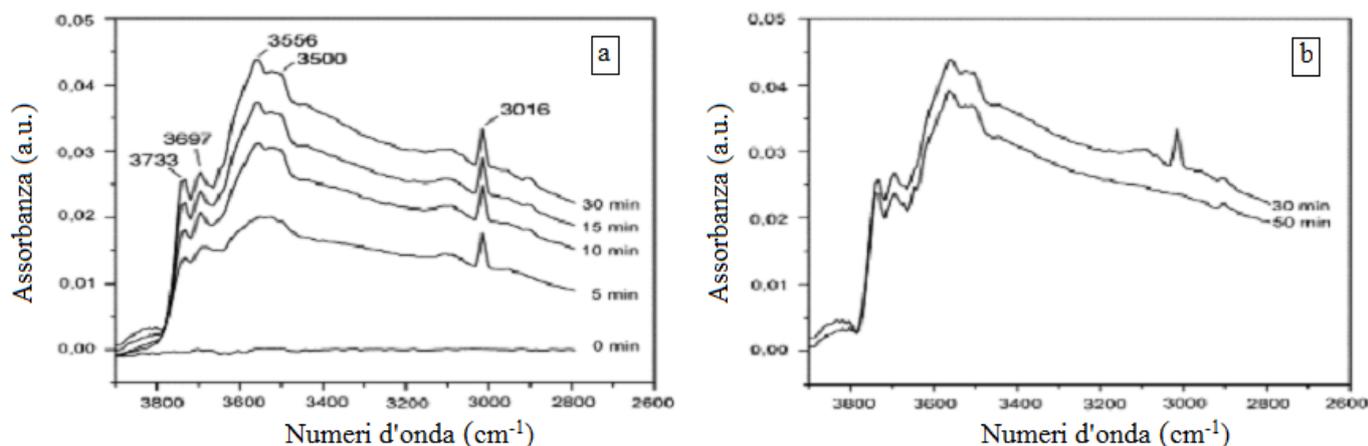
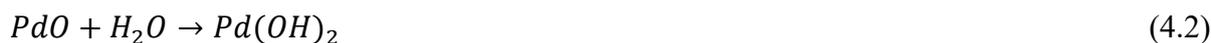


Figura 4.2: Immagine tratta da [71]. Spettri DRIFTS a 200°C per un catalizzatore Pd/Al₂O₃: a) durante combustione del metano (1% CH₄, 4% O₂ in He); b) in seguito a rimozione del metano dal feed.

È stato osservato che l'inibizione da parte dell'acqua è effettiva nella regione di temperatura in cui PdO è la fase stabile [49]. Tra i meccanismi proposti, vi è la formazione di specie inattive Pd(OH)₂ in presenza di acqua, secondo la reazione:



possibile a bassa temperatura visto lo sviluppo della reazione inversa sopra a 450 °C [6], [35]. Non è tutt'ora chiaro il ruolo di tali specie, piuttosto si è portati a considerare il ricoprimento del catalizzatore da parte di gruppi OH come responsabile della disattivazione, secondo un meccanismo che può coinvolgere il supporto, come sarà spiegato nel prossimo paragrafo.

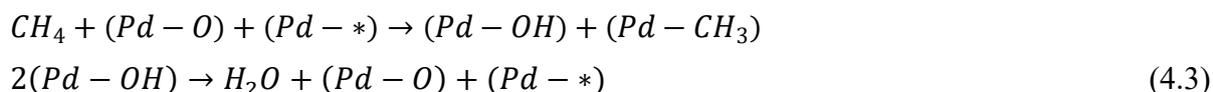
Ad alta temperatura, invece, un ulteriore fenomeno è possibile: la sinterizzazione di specie Pd e PdO indotta dall'acqua [66]. Nonostante studi contrastanti in letteratura riguardo all'identificazione dell'avvenuta sinterizzazione in seguito ad invecchiamento in assenza e in presenza di acqua, in alcuni casi, sopra a 500°C, questo fenomeno è stato identificato. Sono stati preparati inoltre diversi catalizzatori con supporti o morfologie adatte ad inibire la sinterizzazione [66], aspetto interessante per il design di sistemi efficaci e stabili per l'ossidazione del metano.

4.2 Il ruolo del supporto nella disattivazione causata da acqua

Qualunque sia il meccanismo di avvelenamento da parte dell'acqua, il supporto è da considerare rilevante. Sperimentalmente si è visto che l'inibizione provocata dall'aggiunta di un 10% di acqua nel feed è molto più significativa per sistemi Pd/Al₂O₃, considerati tra i meno performanti in presenza di acqua [65], rispetto ad altri di Pd/SnO₂ o Pd/ZrO₂, a causa della maggiore entalpia di adsorbimento dell'acqua su allumina [66]. Il ruolo di proprietà del supporto quali l'acidità e l'idrofobicità è stato analizzato ed in letteratura si trovano riferimenti ad una minore formazione di Pd(OH)₂ in caso di minore acidità e ad un'apparente ininfluenza dell'idrofobicità [65], [66].

Se per un catalizzatore contenente PdO come fase attiva sono validi gli step di reazione riportati nella (3.3) ed è significativo il ruolo degli OH (formati per H abstraction dal metano e dai successivi radicali nei quali si decompone), per catalizzatori con PdO supportato, pur rimanendo tali step validi, il supporto diventa partecipe del meccanismo redox di reazione e lo scambio di ossigeno dal bulk di PdO e dal supporto con la superficie può risultare più veloce

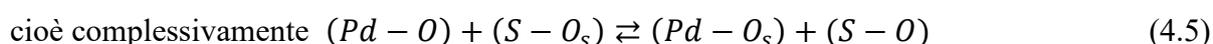
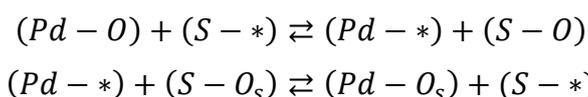
rispetto allo scambio con la fase gas [72]. Un modo equivalente di scrivere gli step 4 e 5 della (3.3), che metta in evidenza il fatto che le specie siano adsorbite sul palladio è il seguente [66]:



dove $Pd-*$ rappresenta una vacanza, che verrà rigenerata dall'ossigeno secondo l'equivalente dello step 2 della (3.3):



Il supporto assume un ruolo nel ri-ossidare i siti attivi Pd^* :



dove S rappresenta un sito del supporto e O_s un ossigeno del supporto.

Il supporto può quindi rifornire di ossigeno la fase attiva PdO. Questo meccanismo suggerisce che una possibile causa della disattivazione in presenza di acqua sia l'accumulo di OH sul supporto, che impedisce la migrazione di ossigeno ed il suo processo di scambio [66], [72], [68]. Un aspetto interessante è che la velocità di rimozione degli OH sembra essere direttamente proporzionale alla mobilità del supporto [10], [66], [70], come mostrato in Figura 4.3: su catalizzatori di PdO supportati, la rimozione degli OH è più facile per supporti di ceria-zirconia, seguiti da zirconia, infine da allumina, con inibizione da acqua di entità crescente dal primo all'ultimo dei supporti citati.

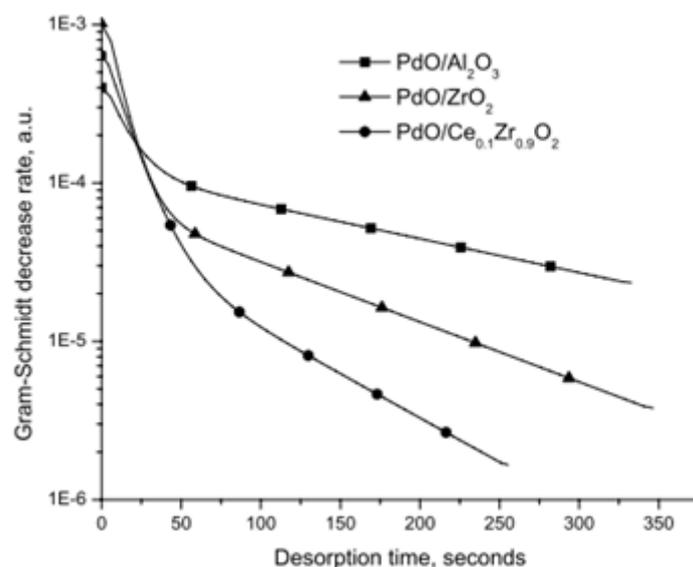


Figura 4.3: Immagine tratta da [70]. Velocità di diminuzione della risposta infrarossa relativa Gram-Schmidt per catalizzatori al palladio supportati su carrier diversi durante il desorbimento di OH dalla superficie.

Uno studio recente [69] che confronta catalizzatori al palladio su vari supporti cerca di capire i meccanismi di disattivazione dell'ossidazione del metano in presenza di acqua, focalizzandosi sulle differenze tra un supporto di ceria-zirconia ($\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$) e uno di allumina, i due supporti più promettenti per la combustione a bassa temperatura (tra gli altri studiati MgO e SiO_2); il paragone è interessante perché è effettuato tra un composto dalle note proprietà redox influenti nelle ossidazioni ed uno inerte da questo punto di vista. In assenza di acqua nel feed (1% CH_4 , 4% O_2 in Ar) si hanno chiaramente energie di attivazione minori rispetto alla reazione studiata in condizioni umide (0,75% CH_4 , 3% O_2 , 4,2% H_2O in Ar), perché le prime non considerano l'effetto negativo provocato dall'acqua stessa. Altra osservazione interessante è che, in linea con quanto detto in precedenza, le velocità di reazione diminuiscono in entrambi i casi di un ordine di grandezza; la situazione è descritta dalla Figura 4.4.

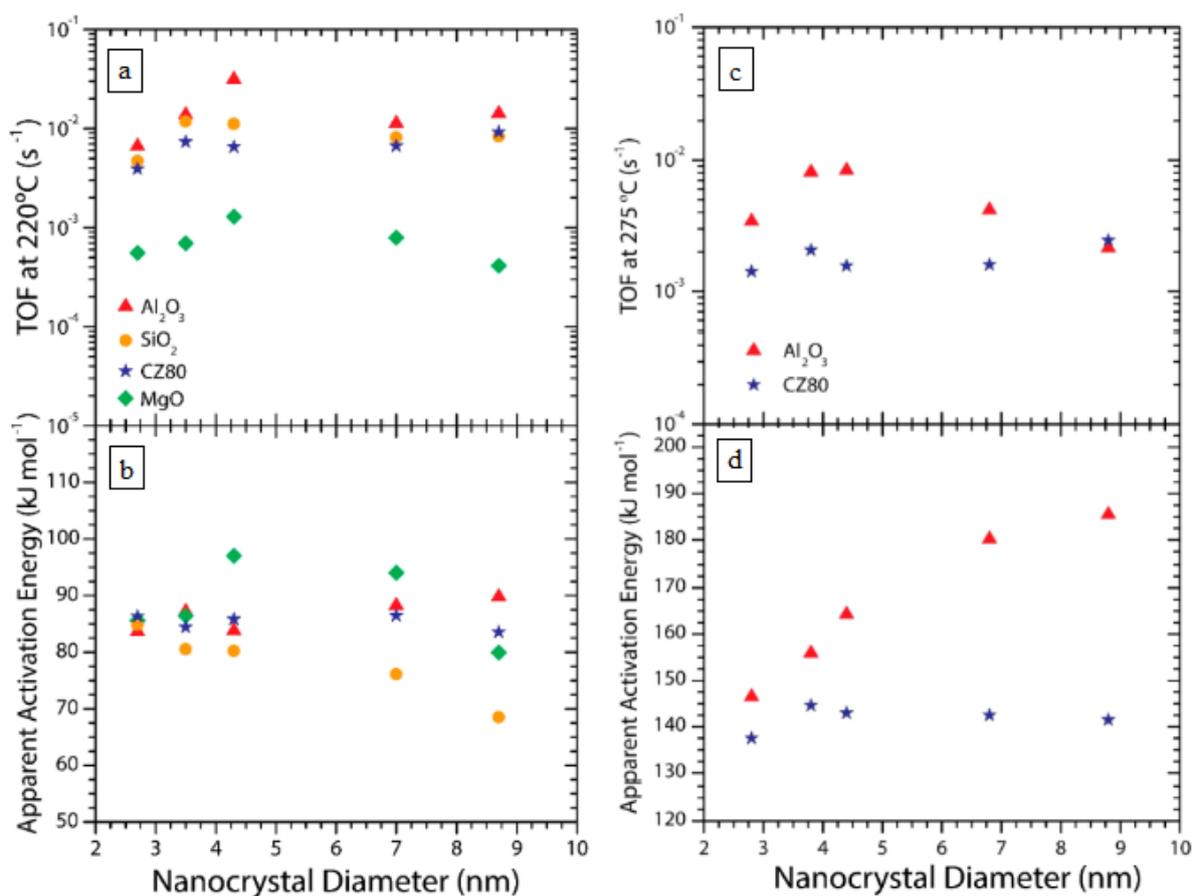


Figura 4.4: Immagine tratta da [69]. TOF a 220°C (a) e c)) ed energie di attivazione apparenti (b) e d)) per nanoparticelle di palladio di varie dimensioni supportate su diversi carrier. a) e b): grandezze calcolate inviando 175000 ml/g_{cat}/h di una miscela 1% CH_4 , 4% O_2 in Ar; c) e d): grandezze calcolate inviando 175000 ml/g_{cat}/h di una miscela 0,75% CH_4 , 3% O_2 , 4,2% H_2O in Ar.

Una differenza nel comportamento dei due supporti in condizioni umide, è che le energie di attivazione aumentano molto con le dimensioni delle particelle nel caso di allumina, mentre l'aumento è praticamente assente per ceria-zirconia, nonostante le velocità di reazione diminuiscano della stessa entità; questa discrepanza tra variazione di energia di attivazione e costanza nella variazione di velocità nei due casi probabilmente è dovuta a diverse attività

intrinseche per la reazione in questione, che bilanciano le barriere di attivazione differenti. Una possibile spiegazione per le diverse energie di attivazione sui due supporti in presenza di acqua, nonostante la somiglianza in condizioni dry, è che nei due casi si hanno morfologie di PdO diverse, risultanti in un'influenza da parte dell'acqua uniforme per la ceria-zirconia, al contrario che per l'allumina. In questo studio, analisi TEM e XAS in situ dimostrano come lo stato e la struttura delle particelle non si modificano in modo significativo con l'aggiunta di vapore, portando ad escludere come causa della perdita di attività con acqua la formazione di Pd(OH)₂ e altri cambiamenti nello stato di ossidazione del palladio e/o della struttura. Anche in questo caso l'avvelenamento è causato con ogni probabilità dalla competizione tra adsorbimento di metano e acqua, con gruppi OH che saturano la superficie.

In sintesi, l'acqua provoca una perdita di attività per l'ossidazione del metano su catalizzatori contenenti palladio, principalmente a bassa temperatura e a causa del difficile desorbimento di gruppi OH, che arrivano a saturare la superficie ostacolando l'adsorbimento dei reagenti. La scelta di un supporto con elevata mobilità di ossigeno permette di mitigare l'effetto negativo dell'acqua, consentendo la ri-ossidazione della fase attiva, ma un forte eccesso di gruppi OH inibisce anche questo meccanismo. Seppure non da escludere completamente, ci sono evidenze che ritengono improbabile, o comunque secondario, l'effetto della formazione di una fase Pd(OH)₂ meno attiva nell'ossidazione del metano.

5. La varietà dei supporti per il palladio nell'ossidazione del metano

Numerosi sistemi catalitici per la combustione del metano sono presenti in letteratura, dati dalla combinazione di vari supporti con eventuali fasi attive costituite da metalli nobili. In generale, l'assenza di metalli nobili si traduce nella necessità di alte temperature e pressioni, condizioni di reazione associate ad un aumento nel rilascio di inquinanti e nel consumo energetico [73], da cui la scelta dei suddetti materiali, con una preferenza netta per il palladio come discusso nel Capitolo 3.

Non è semplice analizzare il ruolo del supporto, a causa delle numerose variabili per tali sistemi, dalla dispersione del palladio alle diverse possibilità delle facce esposte, dalle condizioni di reazione che spaziano un range molto ampio di composizioni del feed ai vari meccanismi di attivazione; a ciò si aggiungono la trasformazione di PdO in Pd che avviene ad alta temperatura e la disattivazione da parte dell'acqua, con caratteristiche che dipendono dal supporto stesso [10], [69]. Questo capitolo si propone di fornire una visione d'insieme dei possibili supporti per il palladio per l'ossidazione catalitica del metano, evidenziandone i vantaggi e le criticità.

5.1 Dipendenza dei risultati dalle dimensioni del palladio e dalle facce esposte

L'effetto della dimensione delle particelle del palladio sull'attività è dibattuto [69]: alcuni studi concludono che la combustione sia insensibile alla dimensione, altri affermano che le differenze di energie di legame tra Pd e O al variare della dimensione abbiano un ruolo importante. Molti catalizzatori presenti in letteratura sono preparati per impregnazione, metodo che presenta una forte dipendenza della dimensione e forma delle nanoparticelle di palladio dalla forza di interazione con il supporto [61]. Recentemente è cresciuta l'attenzione verso l'impiego di nanoparticelle di palladio di dimensione uniforme, sintetizzate miscelando in quantità adeguate il precursore del palladio con opportuni solventi e facendoli reagire alla temperatura desiderata, quindi inducendo la precipitazione con alcol e lavando con esano, centrifugando [69], [61]. L'aggiunta di tali particelle ad una dispersione del supporto in esano, con successivi centrifugazione, lavaggio, essiccamento e rimozione termica dei ligandi porta alla formazione di catalizzatori nei quali nanoparticelle dalla dimensione controllata sono depositate sui supporti scelti e dalle aree superficiali simili (circa 100 m²/g), consentendo un confronto più accurato tra di essi, data l'eliminazione di una variabile nel paragone. Cagnello et al. [69] scelgono di sintetizzare catalizzatori a base di Al₂O₃, SiO₂, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, MgO con particelle di palladio uniformi, in varianti da 2 a 9 nm. Si studia la combustione del metano a bassa temperatura inviando una miscela costituita da 1% CH₄, 4% O₂ in Ar: dalle TOF (mostrate in Figura 5.1a)) si deduce che la dipendenza dell'attività dalle dimensioni è debole, con velocità maggiori ottenute per le particelle di dimensioni medie (4-5 nm).

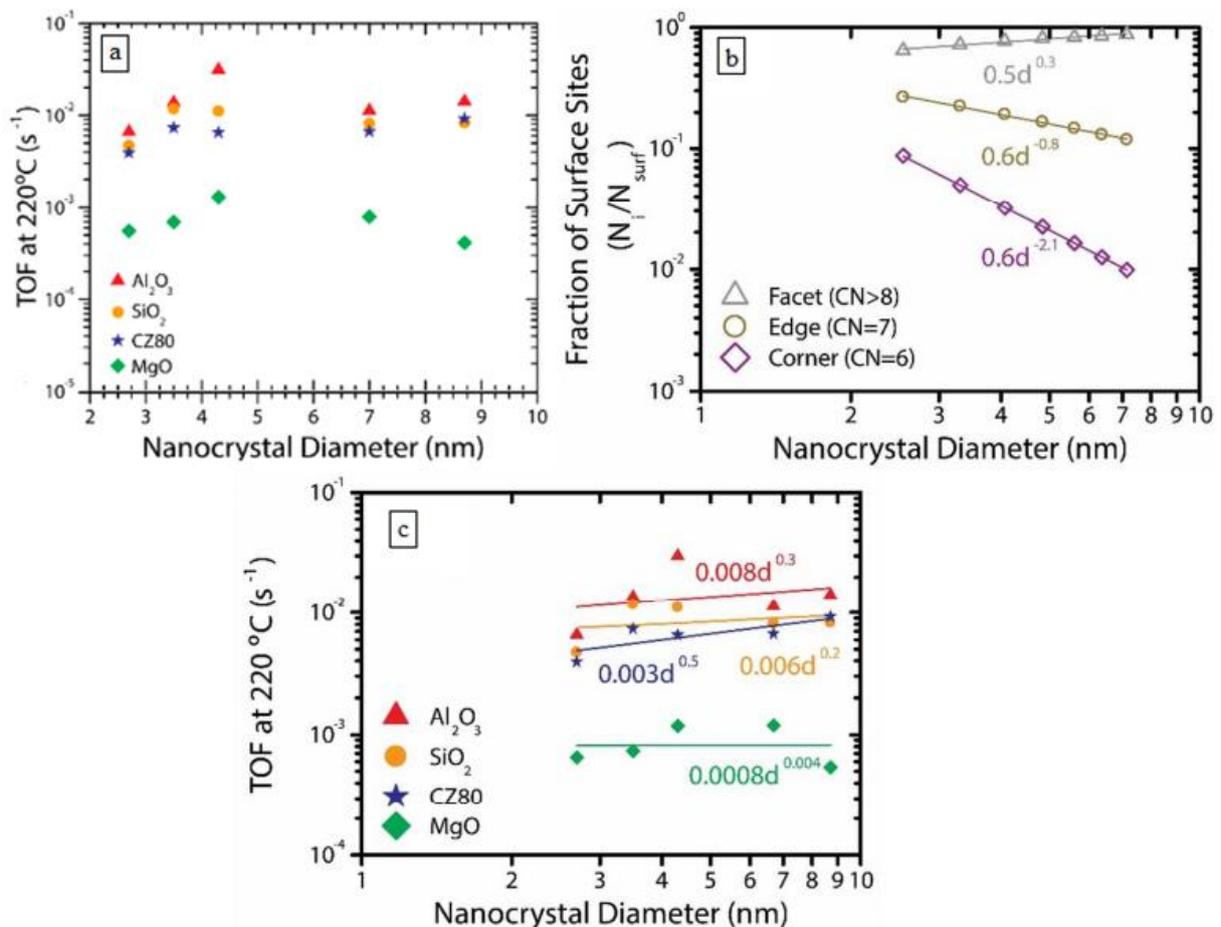


Figure 5.1: Immagine tratta da [69]. a) TOF a 220°C per nanoparticelle di palladio di varie dimensioni supportate su diversi carrier, calcolate inviando 175000 ml/g_{cat}/h di una miscela 1% CH₄, 4% O₂ in Ar; b) frazioni di diversi tipi di siti superficiali (caratterizzati da uno specifico numero di coordinazione, CN) calcolato con un modello teorico in funzione delle dimensioni delle nanoparticelle di palladio; c) retta di tendenza delle TOF calcolate come per l'immagine a) in funzione del diametro.

È da specificare che la scelta del range di dimensioni 2-9 nm è dovuta alla presenza, in questa fascia, di un cambiamento nelle frazioni di varie tipologie di siti (angoli, edges, facets, ...); a siti diversi corrispondono TOF diverse. Si cerca una spiegazione alla mite sensibilità strutturale: nelle condizioni in esame è da escludere l'influenza dello stato di ossidazione del palladio, in quanto si dimostra che PdO è la fase termodinamicamente stabile, così come sono scartati effetti di deformazione/tensione perché le lunghezze di legame Pd-O non variano molto. Grazie anche a studi precedenti, si capisce che la dimensione delle particelle probabilmente non influenza molto la velocità di reazione: si ipotizza che la sensibilità osservata sia di tipo strutturale, causata dalla differenza nella proporzione di siti o facce o dalle diverse proporzioni relative di facce PdO(101) e (100) esposte. In questo range di dimensioni, si dimostra che le frazioni di siti superficiali legate ai siti con sfaccettature, edges e corners sono proporzionali al diametro (Figura 5.1b)), da cui la variazione osservata in Figura 5.1a). Teoricamente si è visto che la faccia PdO (100) è più stabile ma meno reattiva rispetto a PdO (101), ma la conferma sperimentale è difficile da ottenere. Negli ultimi anni è crescente l'interesse verso l'ingegneria alla nano-scala e la possibile applicazione alla realizzazione di catalizzatori che esponano determinate facce e presentino particolari caratteristiche morfologiche apre un grande ventaglio di possibilità. Un approfondimento su questa tematica è presente nella sezione 6.2.

Satsuma et al. [61] preparano, in modo analogo, particelle dai 2,5 ai 15,2 nm e studiano anche loro l'effetto delle dimensioni del supporto sull'attività. In questo caso le conclusioni variano da supporto a supporto, ad esempio allumina, ceria e zirconia presentano un andamento 'a vulcano', con un massimo di attività per particelle di 7 nm, mentre per biossido di titanio e ossido di magnesio l'attività cresce con le dimensioni delle particelle.

Sebbene sia difficile scorporare l'effetto delle dimensioni delle particelle dal confronto tra vari supporti, la preparazione di palladio dalle dimensioni uniformi e controllate si rivela un ottimo strumento per analizzare in modo più critico materiali differenti.

5.2 Caratteristiche di vari supporti

Riprendendo lo studio di Cargnello et al. [69] appena citato, si nota che a bassa temperatura Al_2O_3 , SiO_2 e $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ danno performance relativamente simili, mentre MgO si rivela molto meno attivo. Si deduce che l'acidità potrebbe avere un forte effetto sull'attività intrinseca, anche se questa ipotesi non è condivisa da tutti come verrà sottolineato in seguito. Per i quattro supporti studiati, si osserva poi un valore simile per le energie di attivazione, anche nel caso di MgO (Figura 5.2b)).

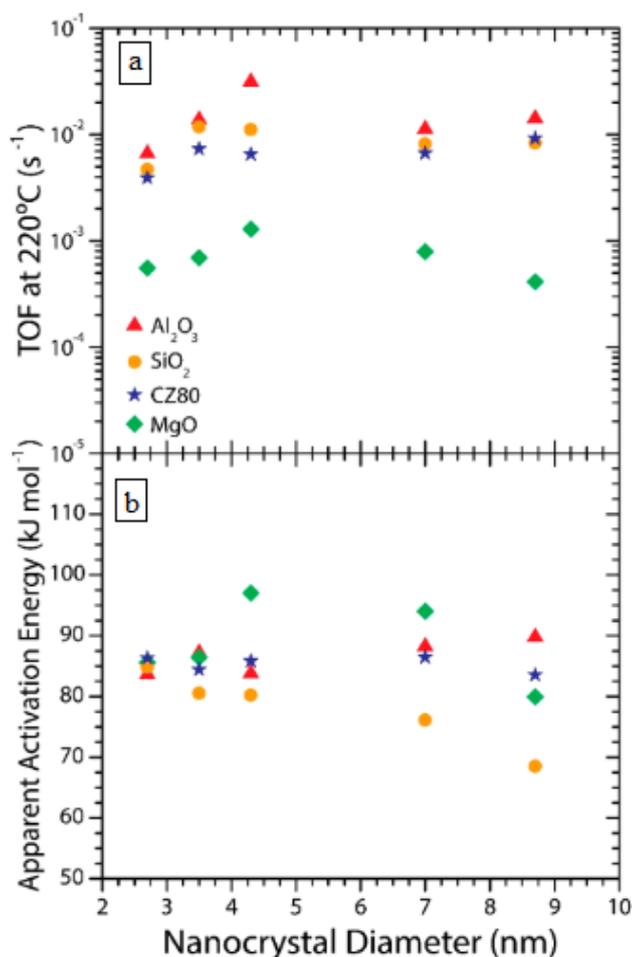


Figura 5.2: Immagine tratta da [69]. a) TOF a 220°C e b) energie di attivazione apparenti per nanoparticelle di palladio di varie dimensioni supportate su diversi carrier. Grandezze calcolate inviando 175000 ml/g_{cat}/h di una miscela 1% CH₄, 4% O₂ in Ar.

Il fatto che MgO, nonostante abbia energie di attivazione confrontabili, sia molto meno attivo suggerisce che la fase attiva sia probabilmente simile per tutti e quattro i supporti. I tre materiali con velocità affini sono diversi e mostrano anche performance differenti ad esempio nell'ossidazione del CO; la somiglianza delle TOF nell'ossidazione del metano suggerisce che l'attivazione dell'ossigeno (che potrebbe essere favorita da un supporto quale la ceria) non sia un rate-determining step. Lo step limitante, come già visto nel Capitolo 3, è l'attivazione del legame C-H: questo studio ne è una conferma indiretta per quanto riguarda supporti diversi.

Numerosi altri esempi di supporti per il palladio sono presenti in letteratura, con studi del comportamento in un range di temperatura più ampio. Si trova consenso sul fatto che supporti ad alta area superficiale, come l'allumina, non siano in generale più attivi rispetto ad altri con area minore [64], [74] e che l'elevata attività catalitica non sia da imputare in misura eccessiva alla dispersione del palladio [62], anche se tale proprietà è sicuramente importante. Sembra invece che il ruolo del supporto sia quello di favorire la stabilizzazione di una forma più o meno attiva del palladio, regolandone le proprietà redox [61], [62]. Anche se il dibattito sulla fase attiva del palladio non è completamente concluso, molte evidenze sperimentali suggeriscono che PdO sia più attivo rispetto a Pd⁰, ma la presenza del solo PdO fortemente legato con il supporto ne ostacoli la riduzione in fase di reazione: la fase più attiva appare un mix di PdO/Pd⁰ [61], [62].

Uno dei supporti più studiati, soprattutto tra gli anni '90 e i primi anni 2000, è la γ -Al₂O₃, per cui l'interesse è dovuto alla sua elevata area superficiale e al basso costo, oltre che ad una discreta attività a temperature medie (sopra i 400°C) [74]; nonostante proprietà termiche modeste [64], [74], l'idrofilicità la rende inevitabilmente influenzata -negativamente- dall'acqua presente nel feed o prodotta dalla reazione. Alternative studiate all'allumina vanno dalla zirconia alla ceria, dall'ossido di magnesio al biossido di stagno, dalla silice alle zeoliti. La ceria, grazie alle sue proprietà redox e alla forte interazione con il palladio, è un supporto che ha catturato l'attenzione di molti e che sarà protagonista dei Capitoli 6 e 7.

Si è visto che supporti come SnO₂ e Al₂O₃-nNiO sono più attivi rispetto all'allumina [74]. Le buone prestazioni di SnO₂ paragonato all'allumina (e anche quelle derivanti dall'aggiunta di NiO) sono da imputare ad una migliore dispersione di PdO (si osservano al TEM sia particelle di palladio di 10-100 nm sia strutture core-shell con un layer di PdO amorfo attorno ad un cuore di SnO₂) ed alla sua interazione con il supporto; come si può notare in Figura 5.3, il desorbimento di ossigeno da SnO₂ avviene a più alta temperatura in corrispondenza di due larghi picchi, il secondo dei quali è attribuito ad ossigeno di PdO che interagisce in modo forte con il supporto. Un confronto con il desorbimento di ossigeno da PdO non supportato e una successiva analisi XPS evidenziano la somiglianza con il profilo dell'allumina, portando alla conclusione che questa non interagisca in modo particolare con PdO, al contrario di SnO₂.

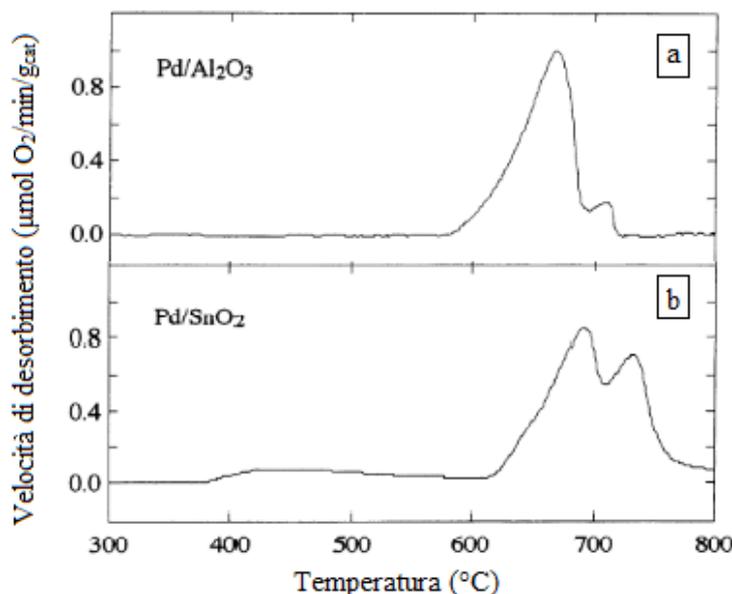


Figura 5.3: Immagine tratta da [74]. Profili TPD di desorbimento di ossigeno di catalizzatori riscaldati a 5°C/min e precedentemente trattati per 2 ore a 800°C in O₂ quindi riportati a temperatura ambiente. a) 1% wt Pd/Al₂O₃ e b) 1% wt Pd/SnO₂.

Per quanto riguarda ZrO₂, numerose preparazioni che lo coinvolgono sono riportate in letteratura, dai risultati talvolta contrastanti. Anche se normalmente questo supporto è considerato un ossido irriducibile che non dovrebbe quindi promuovere la reazione come invece fa la ceria, ci sono indicazioni sull'influenza delle interazioni tra palladio e zirconia nell'attività catalitica [75]. Se da un lato Yoshida et al. osservano prestazioni scarse per la zirconia a temperature medie [62], dall'altro Satsuma et al. [61] ed Eguchi et al. [74] ne riportano la buona attività. Sicuramente il ciclo di riduzione da PdO a Pd e successiva ri-ossidazione per la zirconia non è particolarmente favorevole, presentando una temperatura di decomposizione di PdO bassa ed un'ampia isteresi termica per la ri-ossidazione [40], ma un vantaggio di questo supporto è la stabilità idrotermale, che lo rende adatto a mantenersi stabile in seguito a cicli ad alta temperatura ed in presenza di umidità [75].

MgO, invece, non appare un buon candidato per l'ossidazione del metano per la sua scarsa attività [61], [62], [69] ed è studiato per capire in cosa si differenzia dai supporti più attivi. Yoshida et al. [62] studiano il comportamento di questo ossido rispetto a pretrattamenti di riduzione e ossidazione (Figura 5.4): seppure l'attività sia massima dopo un'ossidazione e minima dopo una riduzione, coerentemente con la maggiore attività di PdO rispetto a Pd, il suo andamento è particolare, con una diminuzione netta al termine dell'ossidazione ed una crescita iniziale, seguita da una diminuzione, a seguito della riduzione.

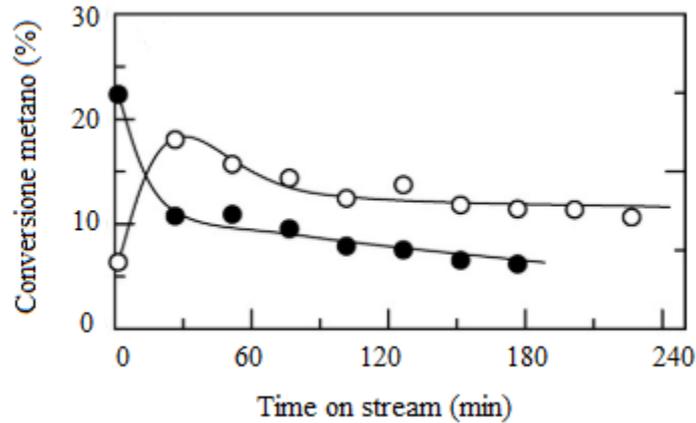


Figura 5.4: Immagine tratta da [62]. Conversione del metano nel tempo con catalizzatore Pd/MgO in seguito a pretrattamento di ossidazione (simboli pieni) o di riduzione (simboli vuoti). Condizioni dei pretrattamenti: 110 ml/min di una miscela rispettivamente con He:O₂ = 4:1 e He:H₂ = 4:1 a 550°C. Condizioni dei test catalitici: pressioni parziali di metano e ossigeno pari rispettivamente a 0,125 kPa e 0,25 kPa.

Considerando che l'esposizione a pressioni parziali di ossigeno crescenti ha un effetto positivo in generale su un'ampia varietà di supporti e che quindi specie ossidate di palladio sembrano favorire la combustione del metano [62], lo strano comportamento sopra descritto suggerisce il contributo di un fattore aggiuntivo allo stato di ossidazione: si ipotizza che PdO troppo stabile ostacoli la riduzione del catalizzatore necessaria nella reazione. Grazie ad analisi EXAFS e XRD, si propone la formazione, oltre che di PdO, di uno shell Pd-Mg all'interfaccia tra le due specie, con la stabilizzazione di anioni (PdO)_n^{δ-} o PdO_x^{δ-} da parte di cationi elettrofobici del supporto. La curva particolare si potrebbe quindi spiegare con il fatto che, dopo il pretrattamento di riduzione, non si può creare la fase binaria Mg/Pd che si traduce in una minore attività, perché prima è necessaria l'ossidazione a PdO: inizialmente si forma PdO e la conversione aumenta, ma poi PdO si stabilizza eccessivamente, ostacolando la riduzione ed in particolare la formazione di vacanze di ossigeno, e l'attività diminuisce [62], [69]. Cargnello et al. [69] ipotizzano anche un'altra spiegazione alla scarsa attività di MgO e cioè un forte adsorbimento di CO₂ sulla superficie catalitica con formazione di un carbonato di magnesio in stretto contatto con il palladio, che blocca i siti attivi; tale supposizione è confutata da Satsuma et al. [61], che osservano con un'analisi CO₂-TPD un desorbimento di CO₂ piuttosto in linea con la conversione del metano.

Altro supporto, da non sottovalutare, è SiO₂, che porta a conversioni non scarse, nonostante la sua irriducibilità [62], [69], ed è resistente all'acqua [76]. Anche allumino-silicati, quali le zeoliti, sono state impiegate come supporto del palladio per la combustione di metano. Anche se questi materiali non sono i principali candidati per trovare un catalizzatore attivo a temperature basse, grande sfida per l'ossidazione del metano, essi appaiono interessanti per i vantaggi che derivano dalla creazione di strutture stabili ad alte temperature ed in presenza di acqua [77]. Le opportunità date dal possibile scambio ionico delle zeoliti sono numerose e l'ingegneria potrà lavorare molto su questi supporti. Zeoliti a basso contenuto di Si, che includono Na, sono attive, scambiano ioni quindi disperdono bene il palladio, tuttavia risultano poco stabili in condizioni di reazione in quanto l'aumento di acidità provoca una maggiore mobilità del palladio con eventuale sinterizzazione; la rimozione di Al, inoltre, degrada la cristallinità delle zeoliti portando alla formazione di specie di Al extra-framework che promuovono ulteriormente la sinterizzazione. Invece, zeoliti con un elevato rapporto

Si/Al sono idrofobiche e stabili, ma hanno scarsa capacità di scambio ionico ed è difficile disperdere il palladio.

Per sintetizzare le diverse attività mostrate dai vari supporti citati, in Figura 5.5 sono mostrate conversioni e TOF ottenute in studi differenti.

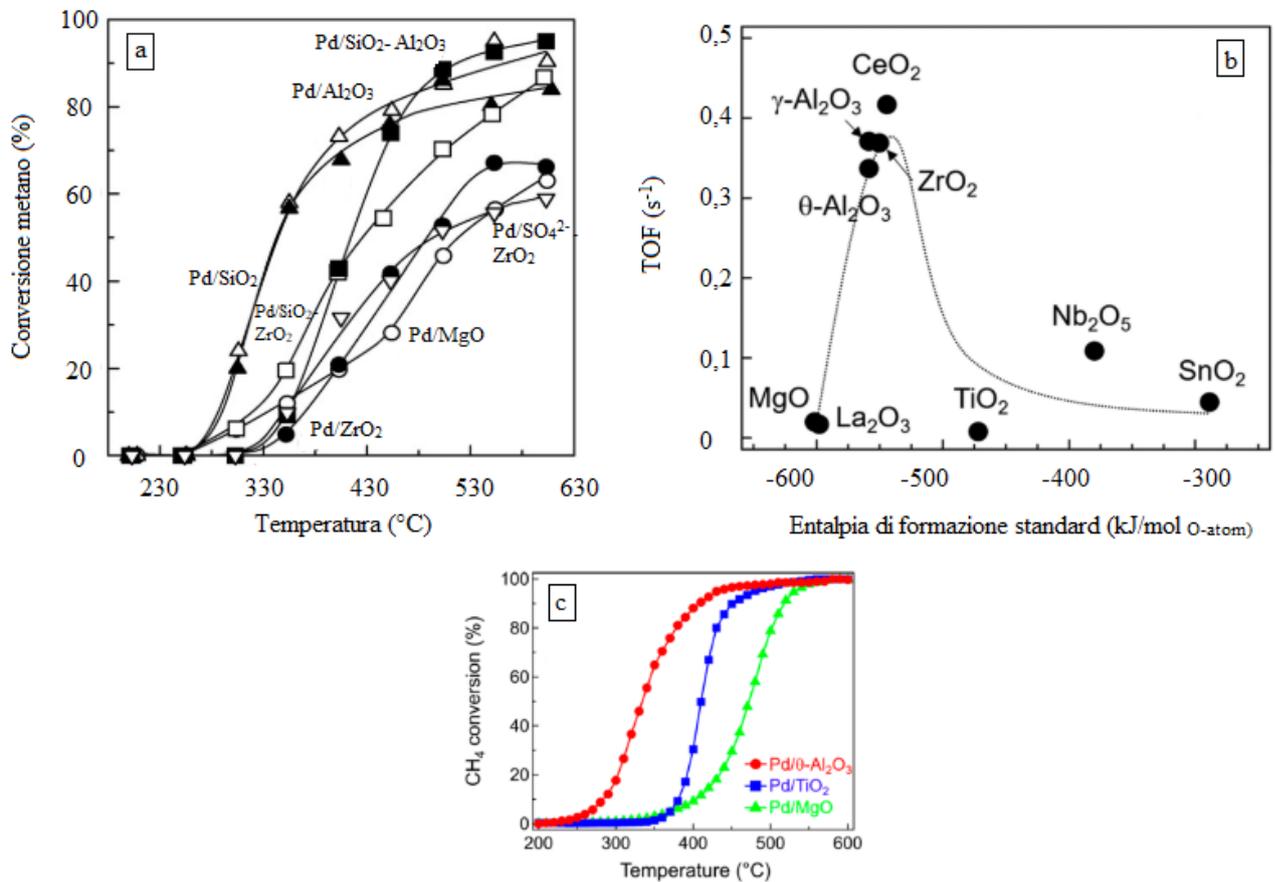


Figura 5.5: a) Immagine tratta da [62]; Conversione del metano con catalizzatori supportati su diversi carrier in test catalitici con pressioni parziali di metano e ossigeno pari rispettivamente a 0,25 kPa e 3 kPa. b) Immagine tratta da [61]; TOF per la combustione del metano a 300°C con catalizzatori con particelle di palladio di 7 nm supportate su vari carrier, in funzione dell'entalpia di formazione dell'ossido metallico. c) Immagine tratta da [61]; conversione del metano con catalizzatori con particelle di palladio di 7 nm supportate su vari carrier, in funzione della temperatura. Condizioni dei test per b) e c): 100 ml/min di una miscela 0,4% CH₄, 10% O₂ in N₂.

I risultati dipendono, come detto, da vari fattori, come il tipo di sintesi, la morfologia, la dimensione delle nanoparticelle di palladio, le condizioni di reazione. Le possibilità sono innumerevoli e molto materiale si può trovare in letteratura. Dopo questo excursus sui supporti più frequentemente utilizzati (con l'eccezione della ceria a cui sarà dedicata una speciale attenzione nei Capitoli 6 e 7), si propone una breve trattazione su come aspetti quali l'acidità, l'interazione con il palladio, la disattivazione in presenza di umidità e la stabilità termica possano influenzare la scelta di un supporto per la combustione del metano.

5.2.1 L'acidità del supporto

Nella ricerca di una correlazione tra forza acida del supporto e attività del catalizzatore, si pensa che l'acidità si traduca in una maggiore riduzione del palladio, con conseguenze negative sull'ossidazione del metano [62] poiché PdO appare una fase attiva necessaria. Non c'è tuttavia consenso sulla maggiore riduzione del palladio su supporti acidi, forse anche a causa dell'utilizzo di diversi precursori per il palladio, tra i quali i cloruri che possono influenzare l'acidità. Yoshida et al. [62] mostrano la conversione del metano in funzione della forza acida misurata (Figura 5.6) per vari catalizzatori preparati per impregnazione di supporti a partire da Pd(CH₃COO)₂, e concludono che l'attività maggiore si ottiene per supporti con forza acida moderata.

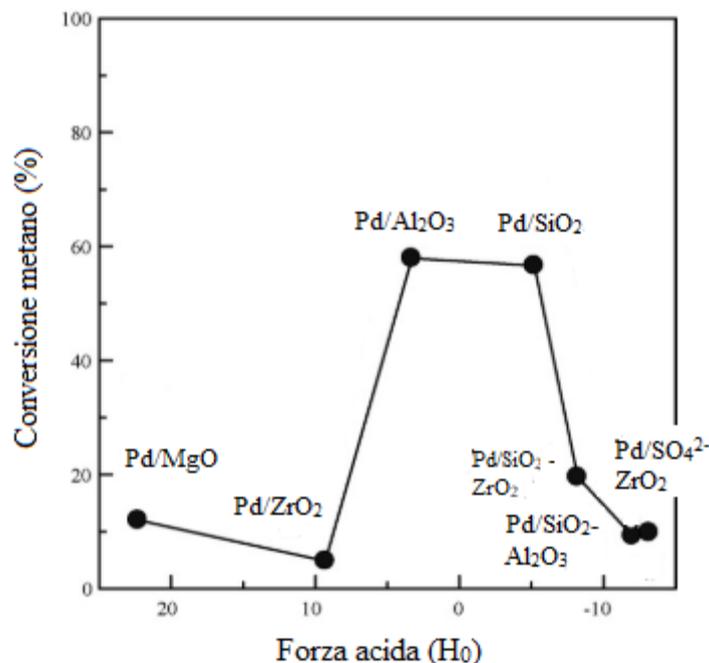


Figura 5.6: Immagine tratta da [62]. Conversione del metano con catalizzatori al palladio supportati su vari carrier, in funzione della forza acida del supporto a 350°C. Condizioni: 0,25 kPa di metano e 3 kPa di ossigeno.

Se per SiO₂-Al₂O₃, SO₄²⁻-ZrO₂, SiO₂ e Al₂O₃ c'è una effettiva correlazione tra uno stato di ossidazione ridotto sotto l'effetto della forza acida del supporto e la peggiore attività (peggiore per i primi due), per MgO e ZrO₂ la conversione è bassa nonostante il maggiore stato di ossidazione rispetto ai più attivi Al₂O₃ e SiO₂, per il motivo spiegato in precedenza e cioè che PdO legato in modo troppo forte al supporto determina un effetto negativo. Anche se da questo studio appare confermata la correlazione tra forza acida e riduzione del palladio, l'utilità di tale proprietà è ancora da chiarire. Cargnello et al. [69] più recentemente ipotizzano che la minore attività di MgO, basico, rispetto ad altri supporti acidi, inerti o riducibili potrebbe essere legata ad un effetto dell'acidità sull'attività intrinseca.

Tuttavia, Satsuma et al. [61] mettono in luce, con ulteriori esperimenti riportati di seguito, che lo stato di ossidazione del palladio è determinato dalla forza metallo-supporto e non da proprietà acido-base.

5.2.2 Interazione metallo-supporto

L'attività catalitica spesso dipende dalle interazioni che si instaurano tra metallo (palladio) e supporto; come sarà discusso nel Capitolo 6 per la ceria, l'instaurarsi di forti interazioni metallo-supporto può portare a stabilizzare una fase o una struttura particolarmente attiva per la reazione da catalizzare. Lo studio del legame tra palladio e ossigeno del supporto è al centro degli esperimenti di Satsuma et al. [61], che preparano nanoparticelle di palladio di dimensioni controllate, depositate su vari supporti. Una correlazione interessante che emerge (Figura 5.7) è quella tra TOF ed entalpia di formazione, per numero di atomi di ossigeno, del supporto ($\Delta_f H_{M-O^\circ}$).

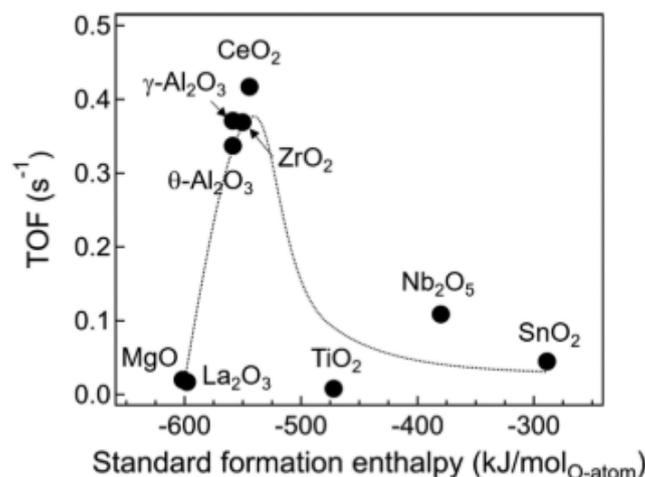


Figura 5.7: Immagine tratta da [61]. TOF per la combustione del metano a 300°C con catalizzatori con particelle di palladio di 7 nm supportate su vari carrier, in funzione dell'entalpia di formazione dell'ossido metallico. Condizioni dei test: 100 ml/min di una miscela 0,4% CH₄, 10% O₂ in N₂.

Risultati estendibili ad altre dimensioni di nanoparticelle (da 2,5 a 15,2 nm).

Con $\Delta_f H_{M-O^\circ}$ intermedi, come nel caso di Pd/ceria, Pd/allumina, Pd/zirconia, si osservano le migliori attività. Grazie ad analisi XPS, si osserva che $\Delta_f H_{M-O^\circ}$ maggiori corrispondono ad energie di legame minori cioè a specie più ricche di elettroni: lo stato elettronico di questi sistemi può essere correlato ad una così semplice proprietà termodinamica. Quindi l'entalpia di formazione risulta una misura della forza del legame palladio-ossigeno del supporto, comoda per effettuare un confronto tra i supporti stessi. Grazie ad XPS si ottengono informazioni sullo stato di ossidazione dei catalizzatori e si ricavano le curve mostrate in Figura 5.8.

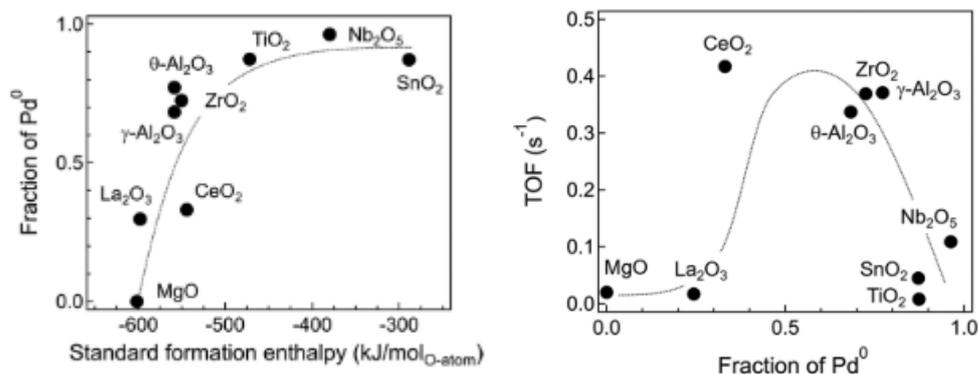


Figura 5.8: Immagini tratte da [61]. a) Frazione di palladio metallico per catalizzatori supportati su vari carrier, in funzione dell'entalpia di formazione del supporto ossido metallico; b) TOF a 300°C in funzione della frazione di palladio metallico per catalizzatori al palladio (nanoparticelle di 7 nm) supportato su vari carrier, calcolata inviando 100 ml/min di una miscela 0,4% CH₄, 10% O₂ in N₂.

Aspetto da notare (Figura 5.8 a)) è che legami palladio-ossigeno del supporto deboli corrispondono ad una difficoltà nell'ossidazione di palladio metallico (in condizioni ossidanti). Le interazioni metallo-supporto sono interpretate come trasferimento di carica tra palladio e supporto: la formazione di PdO è favorita quando il legame palladio-ossigeno del supporto è sufficientemente forte da consentire un trasferimento di carica tra i due, mentre la stabilizzazione di specie Pd⁰ è associata a legami deboli, che non permettono uno scambio di cariche. Inoltre, si ottiene l'evidenza sperimentale del fatto che un mix di Pd⁰/PdO sia il più attivo per l'ossidazione del metano nelle condizioni dello studio. Infine, gli autori cercano una correlazione tra attività e riducibilità da parte del metano, grazie ad esperimenti CH₄-TPR (Figura 5.9).

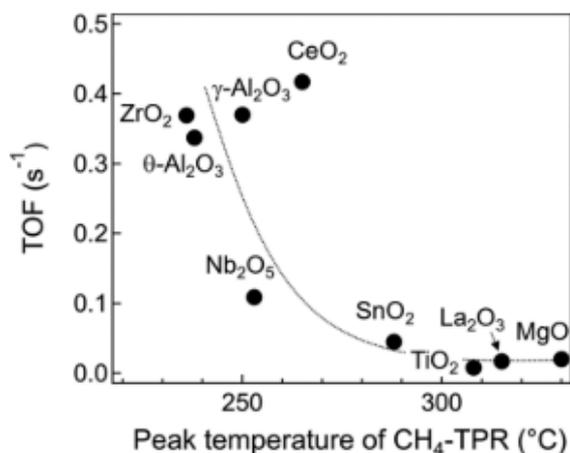


Figura 5.9: Immagine tratta da [61]. TOF in funzione del picco di CH₄-TPR per nanoparticelle di palladio (7 nm) supportate su vari carrier. TOF calcolata inviando 100 ml/min di una miscela 0,4% CH₄, 10% O₂ in N₂. CH₄-TPR effettuata con 50 ml/min di una miscela 0,4% CH₄ in N₂, riscaldando da 50 a 600°C con rampa di 5°C/min.

Come logico, la TOF aumenta al diminuire della temperatura a cui CH₄ riduce PdO. La buona relazione tra attività e riducibilità di PdO indica che il ruolo del supporto non è quello di partecipare direttamente all'ossidazione del metano, ma piuttosto quello di regolare le

proprietà redox del palladio [61]. La ceria rappresenta l'unica eccezione a questa relazione, probabilmente a causa dell'ossidazione del metano all'interfaccia ceria-palladio osservata dagli autori attorno ai 160°C.

5.2.3 Stabilità dei catalizzatori ad alta temperatura e in presenza di acqua

È stato accennato all'inizio di questo paragrafo che supporti come zirconia e silice hanno buona stabilità idrotermale e che l'utilizzo di zeoliti apre a possibilità di design che possono portare a modularne la stabilità. Di seguito si presentano due tipi di sistemi per i quali la disattivazione sembra essere sfavorita, il che li rende buoni candidati pensando ad una possibile applicazione pratica.

Il primo sistema è costituito da strutture core-shell, nelle quali la fase attiva di palladio è circondata da un guscio di ossido metallico, depositate su allumina funzionalizzata. Cargnello et al. [30] hanno sintetizzato per primi un catalizzatore estremamente attivo nell'ossidazione del metano e stabile ad alte temperature, che sarà descritto più nel dettaglio nelle sezioni 6.4.5 e 6.5, costituito da particelle Pd@CeO₂ in una struttura core-shell depositate su allumina funzionalizzata, resa idrofobica per consentire una migliore interazione con il supporto ed una buona dispersione su di esso. il problema principale di tale sistema è la forte disattivazione in presenza di acqua. I meccanismi proposti per l'avvelenamento da acqua di strutture core-shell con un cuore di palladio sono la formazione di specie Pd(OH)₂ e la trasformazione dell'ossido metallico in idrossidi, decisamente poco attivi per la reazione [75]. Provando ad utilizzare un supporto diverso quale la zirconia, gli stessi autori ottengono una stabilità decisamente migliore [75]. Altri autori provano una sintesi analoga per confrontare le prestazioni di ceria, zirconia e silice [76], ottenendo risultati interessanti, mostrati in Figura 5.10.

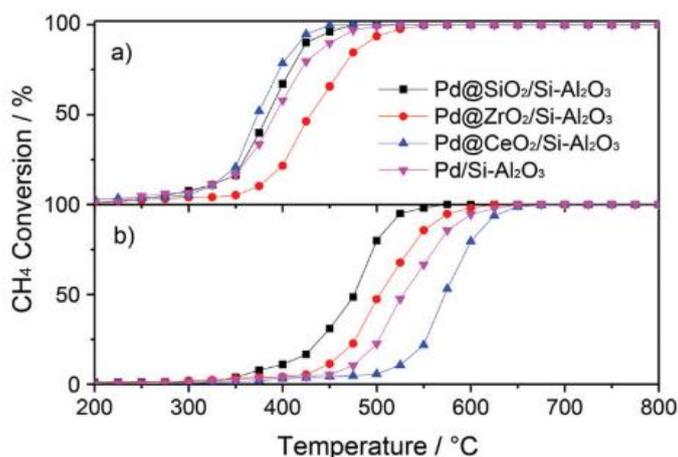


Figura 5.10: Immagine tratta da [76]. Conversione del metano con catalizzatori al palladio in strutture core-shell: a) in assenza e b) in presenza di vapore acqueo. Si prepara un catalizzatore con palladio depositato su allumina funzionalizzata, senza shell di ossido metallico, come confronto. Condizioni di reazione: 1% CH₄, 20% O₂, 10% H₂O (solo per b)) in N₂, GHSV=50000 ml/g/h.

Grazie ad analisi XPS si osserva una correlazione tra attività maggiore e presenza di una fase mista Pd⁰/PdO, per cui ZrO₂, pur mostrando una quantità elevata di ossigeno superficiale, risulta in questo caso il catalizzatore meno attivo perché possiede il palladio in uno stato completamente ossidato. L'aspetto più interessante di questo studio è il fatto che la silice

possa essere utilizzata in strutture core-shell con ottima attività e stabilità. Nonostante in un ciclo di reazione classico (1% CH₄, 20% O₂ in N₂) la struttura core-shell con la ceria sia la più attiva, in presenza di acqua questo catalizzatore si disattiva in modo significativo, rendendo quello a base di silice il più stabile. Questo studio dimostra anche la stabilità della zirconia in ambiente umido, in accordo con i risultati di Cargnello et al. [75]. In conclusione, anche se i catalizzatori core-shell, in generale, per la loro struttura possono stabilizzare una fase PdO attiva e avere proprietà redox che favoriscono la conversione, quando il feed contiene una quantità significativa di acqua l'utilizzo di uno shell costituito da un ossido irriducibile è senza dubbio vantaggioso [76].

Il secondo sistema, promettente per applicazioni pratiche, prevede la sintesi di una zeolite preparata, a partire da H-mordenite de-alluminata, per scambio ionico con il precursore del palladio, poi con bicarbonato di sodio [77]. Si ottiene un catalizzatore per cui l'aggiunta di sodio non cambia la struttura cristallina (vista con XRD), ma solo l'acidità, causandone una diminuzione. La zeolite così ottenuta presenta ottima attività (con performance paragonabili ai catalizzatori più attivi in letteratura [30]) e stabilità in presenza di acqua, come riportato in Figura 5.11; si deduce che l'acidità della zeolite controlli in questo caso il comportamento del sistema.

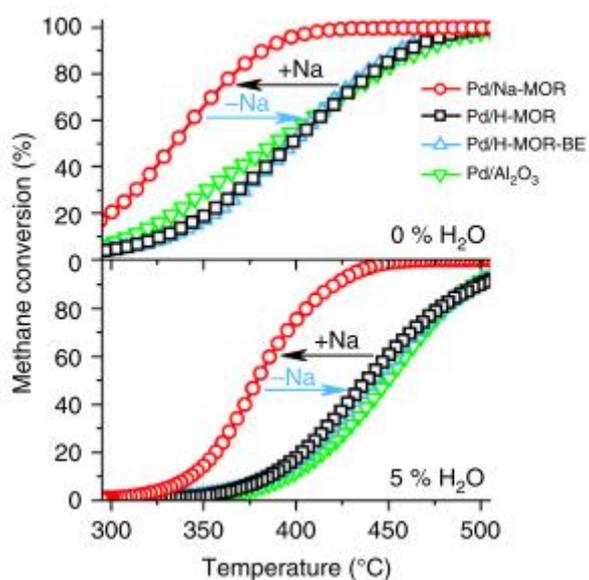


Figura 5.11: Immagine tratta da [77]. Conversione di metano a) in assenza e b) in presenza di acqua per Pd/Al₂O₃ e Pd/mordenite. Si parte da H-mordenite (H-MOR) e si effettua uno scambio ionico con sodio (Na-MOR), quindi parte del campione viene privata del sodio (H-MOR-BE). Condizioni: 1% CH₄, 4% O₂, 0 o 5% H₂O in N₂, GHSV= 70000 h⁻¹.

Grazie ad analisi STEM si riesce ad osservare la disposizione delle nanoparticelle di palladio disperse sui due supporti (Figura 5.12): mentre per la zeolite più acida queste sono ben disperse e presentano diametri attorno a 1,3 nm, per la zeolite con sodio sostituito si ha una moderata aggregazione di palladio in particelle da 3 nm, osservabili in corrispondenza di aree più scure associate ai mesopori presenti nel supporto di partenza (acquistato de-alluminato).

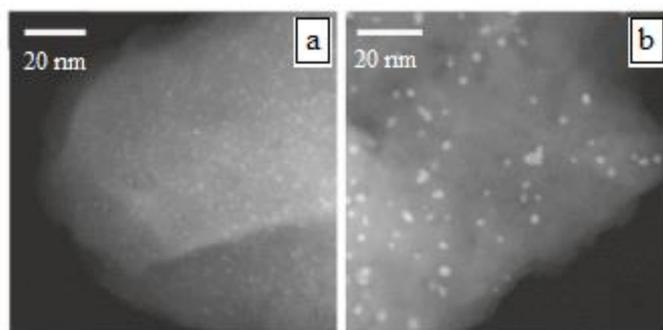


Figura 5.12: Immagine tratta da [77]. Analisi STEM di catalizzatori calcinati: a) Pd/H-MOR; b) Pd/Na-MOR, ottenuta dalla precedente per scambio ionico di sodio.

In seguito all'esposizione per 16 ore alle condizioni di reazione, la situazione cambia per il supporto acido, per il quale la sinterizzazione produce un aumento delle dimensioni a 14 nm circa, mentre le nanoparticelle di palladio sulla zeolite scambiata con il sodio non subiscono particolari modifiche. Si conclude che la rimozione dei siti acidi impedisce la mobilità del palladio confinandolo nei mesopori e stabilizzandolo.

6. Catalizzatori con palladio a base ceria per l'ossidazione del metano

Nel presente capitolo si analizza il ruolo della ceria come supporto non inerte per il palladio rispetto alla combustione del metano, considerata un materiale catalitico molto promettente, dalle proprietà redox all'elevata OSC (Oxygen Storage Capacity), alla versatilità nel creare varie morfologie ed ingegnerizzare catalizzatori sempre nuovi. Si presenterà la ceria con le sue caratteristiche fondamentali, si passerà ad esplorare le possibilità offerte alla nanoscala, che attirano crescente attenzione. Verranno poi presentati i probabili meccanismi di ossidazione del metano su sistemi a base ceria, servendosi soprattutto di studi di tipo DFT, per comprendere gli step fondamentali di questa reazione ed il ruolo delle interazioni palladio-supporto nel determinare le fasi attive. Si passerà alla descrizione di vari sistemi sviluppati in servendosi di diverse metodologie di sintesi e si cercherà di individuare quelli più promettenti. Una particolare attenzione è riservata a catalizzatori contenenti, oltre a palladio e ceria, allumina e/o zirconia, ampiamente studiati per le loro interessanti caratteristiche. Si guarderà alla stabilità termica dei catalizzatori presentati, infine verrà considerato l'effetto dell'acqua quale veleno per la reazione, aspetto senza dubbio da controllare.

6.1 Perché la ceria?

Il cerio (Ce) è un elemento relativamente abbondante in natura appartenente alla famiglia dei lantanidi (ciascuno di essi caratterizzato da un certo numero di elettroni nell'orbitale $4f$) [78] e la sua forma ossidata, la ceria (CeO_2) è ampiamente utilizzata come catalizzatore nelle reazioni di ossidazione. La ceria ha una struttura fluorite, con unità cubiche a facce centrate; ogni catione Ce^{4+} è coordinato nel reticolo a otto ioni O^{2-} , come mostrato in Figura 6.1.

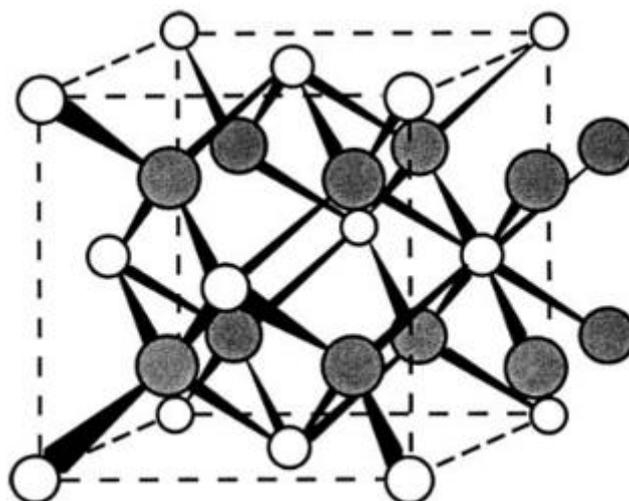


Figura 6.1: Immagine tratta da [79]. Struttura fluorite della ceria, con unità cubiche a facce centrate. Gli atomi chiari rappresentano le ceria, quelli scuri l'ossigeno. Sulla destra è visibile uno ione Ce^{4+} legato a quattro ioni O^{2-} dell'unità mostrata e a quattro dell'unità cubica che si può immaginare affiancata, per un totale di otto ioni O^{2-} .

Il suo ruolo da protagonista in diverse reazioni di ossidazione è dovuto al suo eccellente ciclo redox, che consente di passare facilmente, in modo totalmente reversibile, dalla forma

ossidata CeO_2 (in cui il cerio è presente come Ce^{4+}) a quella ridotta Ce_2O_3 (in cui si ha Ce^{3+}). Trattata in atmosfera riducente ad alta temperatura, forma ossidi con vacanze di O (V_O), non stechiometrici (CeO_{2-x}), facilmente ri-ossidabili a CeO_2 in ambiente ossidante, mantenendo sempre, però, la struttura fluorite. [79] La formazione di vacanze di ossigeno risulta perciò favorita dal comportamento redox [80]: sottoponendo la ceria ad atmosfera riducente, per ogni due ioni che passano da Ce^{4+} a Ce^{3+} , uno ione O^{2-} viene ceduto, per soddisfare il bilancio di carica:



È noto che gli O superficiali sono più facilmente ridotti, ma a temperature maggiori si ha il contributo della riduzione degli O di bulk, come si può osservare attraverso un'analisi H_2 -TPR e mostrato in Figura 6.2.

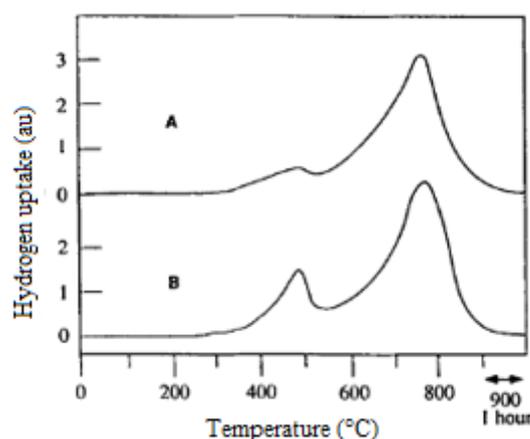


Figura 6.2: Immagine tratta da [79], adattata da [81]. TPR di CeO_2 effettuata con 15% H_2 in Ar, con rampa di $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A: area superficiale BET $1\text{ m}^2/\text{g}$; B: area superficiale BET $10\text{ m}^2/\text{g}$. Si osserva la correlazione tra area BET e consumo di H_2 per il primo picco, attribuito alla riduzione di O superficiale.

Le vacanze sono siti reattivi, molto utili nelle reazioni di ossidazione in quanto possono agire come centri per l'attivazione (minore è la temperatura a cui il catalizzatore è ridotto, maggiore è la sua attività per le ossidazioni) e sono fondamentali per la capacità di stoccare ossigeno (OSC): la ceria è in grado di fornire ossigeno alla reazione, riducendosi, in condizioni rich e di immagazzinarlo, ossidandosi, in condizioni lean [11], [82].

Oltre alle vacanze di ossigeno, la riducibilità della ceria può essere aumentata grazie alla presenza di difetti o dopanti [11], [83]. La difettività della ceria ed in particolare la presenza di vacanze di ossigeno nel bulk è causa di un aumento della mobilità di ossigeno all'interno della stessa: un atomo di O può muoversi da una vacanza ad un'altra, facilitato dalla presenza di difetti; questo meccanismo si affianca al classico spillover di ossigeno che avviene sulla superficie, su cui si formano specie reattive di O che si combinano con atomi a loro volta reattivi.

Un altro vantaggio dell'impiego della ceria è quello di aumentare in alcuni casi la stabilità termica del supporto [79], come l'allumina, anche se in presenza di H_2 e sopra a 350°C , si ha un brusco calo dell'area superficiale dovuto al riempimento dei pori [84]; spesso l'aggiunta di Zr sopperisce alla mancanza di stabilità termica in applicazioni specifiche.

Quando si accoppia la ceria ad un metallo nobile, per aumentarne l'attività in una reazione, emerge una serie di aspetti positivi: la ceria spesso favorisce la sua stabile dispersione e l'instaurarsi di forti interazioni metallo-ceria (SMSI), responsabili di comportamenti peculiari. La ceria, inoltre, promuove la riduzione e ossidazione dei metalli nobili e porta alla formazione di legami M-Ce [79]. La situazione che viene a crearsi è senza dubbio complessa e merita di essere studiata in modo approfondito. L'interazione tra metallo e ceria è spesso promossa da un pretrattamento di riduzione, che, come detto, facilita la formazione di vacanze di O quindi il trasferimento elettronico dal metallo alla ceria. Come mostrato in Figura 6.3, la ceria inoltre contribuisce, in condizioni ossidanti e ad alta temperatura, alla formazione di un complesso Pd-O in superficie, grazie al quale la dispersione del metallo è favorita; tuttavia un aging attraverso ciclo redox provoca la loro sinterizzazione o agglomerazione. Tali complessi si formano preferenzialmente all'interfaccia ceria-metallo, invece che su un eventuale supporto aggiuntivo quale per esempio l'allumina [79].

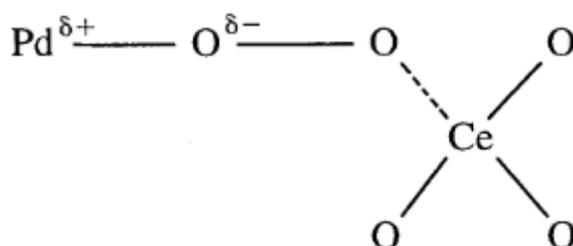


Figura 6.3: Immagine tratta da [79]. Complesso Pd-Ce la cui formazione è favorita in condizioni ossidanti e ad alta temperatura.

Con queste premesse, considerando inoltre che l'ossidazione degli idrocarburi su ceria dà CO_2 come prodotto principale con selettività prossima al 100% [79], la ceria appare un candidato certamente da valutare per la combustione totale del metano. Ciò che maggiormente avvalora il suo impiego è il ruolo nei confronti del palladio, necessario per ossidare il metano: la ceria riduce l'isteresi termica presente tra la decomposizione di PdO e la ri-ossidazione di Pd, come spiegato nel Capitolo 3, inoltre stabilizza una fase PdO_x , considerata più attiva nell'ossidazione del metano, attraverso il trasferimento di O dal supporto al metallo [85]; in letteratura è riconosciuto che lo stato di ossidazione del palladio in catalizzatori contenenti ceria è maggiore rispetto a quello su supporti privi di essa [10]. In definitiva, la ceria promuove l'ossidazione del palladio, come illustrato in Figura 6.4, continuando a svolgere il ruolo di "pompa di ossigeno" per la reazione di combustione.

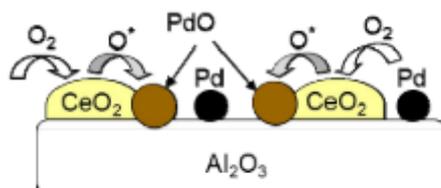


Figura 6.4: Immagine tratta da [10]. Schema della promozione dell'ossidazione del palladio da parte di ceria supportata su allumina.

Sicuramente l'entità della promozione dell'ossidazione del palladio ad opera della ceria dipende dallo stato di ossidazione e da varie proprietà strutturali. Ad esempio, si è visto che il palladio stabilizzato nel reticolo della ceria tende a partecipare meno ai cicli redox rispetto a nanoparticelle di palladio sulla superficie [56] e porta a catalizzatori con una maggiore attività.

La reciproca interazione tra Pd e CeO₂ non solo prevede l'ossidazione del palladio da parte della ceria, ma anche la promozione da parte del palladio della riduzione della ceria stessa. Quest'ultimo aspetto è stato messo in evidenza da Uner et al. [86], che hanno registrato la variazione di comportamento durante analisi TPR (mostrata in Figura 6.5) quando alla ceria viene aggiunta una piccola percentuale di palladio: con la ceria pura si hanno i picchi notoriamente attribuiti alla riduzione di O di superficie quindi di bulk, mentre l'aggiunta di palladio determina la comparsa di un picco positivo aggiuntivo, assegnato in prima battuta alla decomposizione di PdO e alla formazione di idruri di Pd, e di un debole picco negativo, correlato alla decomposizione di tali idruri. Un'analisi quantitativa più approfondita rivela che la quantità di idrogeno consumata è maggiore della quantità di palladio presente, che può effettivamente trasformarsi, di conseguenza il consumo extra deve essere legato alla maggiore riduzione della ceria, specialmente nelle vicinanze del palladio.

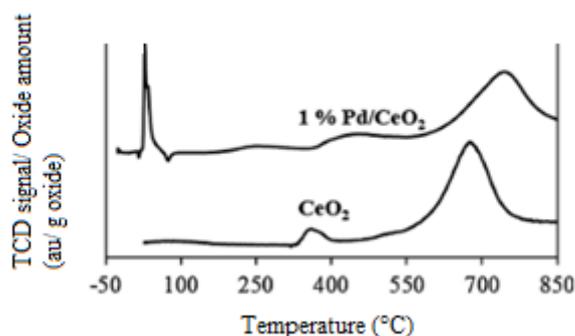


Figura 6.5: Immagine adattata da [86]. TPR di un catalizzatore contenente CeO₂ e di uno con 1%Pd/CeO₂ effettuata con 10% H₂ in Ar, con rampa di 5°C/min.

Le osservazioni presentate dimostrano la concorrenza di diversi fattori a sostegno di sistemi Pd/CeO₂ quali ottimi candidati per l'ossidazione totale del metano. Come regola generale, si può affermare che dalle proprietà redox di tali sistemi dipenda la loro stabilità, mentre l'interazione tra palladio (in varie forme) e ceria determini l'attività [10], ma diversi aspetti sono ancora da approfondire per capire i meccanismi nascosti dietro alle elevate performance di questi catalizzatori. Ciò che è certo è che la ceria costituisce un supporto o un dopante estremamente versatile, dalle ottime proprietà, anche in relazione al palladio, che la rendono particolarmente attraente per la reazione di ossidazione del metano. La ceria, inoltre, si presta ad essere ingegnerizzata alla nano-scala, quindi allo sviluppo di un design controllato ed efficace per una grande varietà di catalizzatori; di ciò si cercherà di dare un'idea nel prossimo paragrafo.

6.2 Le potenzialità della ceria e del palladio alla nanoscala

6.2.1 Ceria alla nanoscala

Negli ultimi vent'anni, si è sviluppato un approccio alla nanoscala per comprendere in modo sempre più approfondito la chimica e fisica dei materiali, favorito dal progresso tecnologico, che trova applicazione anche nella catalisi. La ceria è un ottimo esempio di come gli studi alla nanoscala siano uno strumento prezioso per il design di catalizzatori efficienti [11]. È noto che la ceria ha una struttura fluorite, con unità cubiche, isotropa, tuttavia le varie facce, rispetto all'arrangiamento atomico, non sono uguali; l'esposizione di determinati piani può portare a performance catalitiche migliorate [11], [87].

In particolare, i principali piani cristallini oggetto di interesse nell'ingegnerizzare la ceria alla nanoscala sono quelli {100}, {110}, {111}, in quanto termodinamicamente favoriti. In una recente pubblicazione [11] Trovarelli e Llorca individuano le proprietà fondamentali di tali superfici, riassunte in Tabella 6.1 e discusse di seguito.

Tabella 6.1: adattata da [11]. Caratteristiche dei piani fondamentali della ceria.

	111	110	100
Numero di coordinazione	O (3) Ce (7)	O (3) Ce (6)	O (2) Ce (6)
Siti di coordinazione insaturi	O (1) Ce (1)	O (1) Ce (2)	O (2) Ce (2)
Energia di formazione di vacanze di ossigeno (eV)	2.60	1.99	2.27

Per tutti i piani, il numero di coordinazione è inferiore a quello nel bulk della ceria (4 per O, 8 per Ce); un numero di coordinazione minore corrisponde a un aumento dei siti di coordinazione insaturi, quindi ad una maggiore instabilità. La stabilità diminuisce perciò nell'ordine: {111} > {110} > {100}. Essendo i piani più instabili i più reattivi, la reattività seguirà l'ordine inverso. Facce diverse mostrano caratteristiche di riduzione diverse, perciò cambierà la quantità di ioni Ce^{3+} e di O_v formatasi secondo la (6.1). In particolare, l'energia di formazione delle vacanze di O, quindi la difficoltà con cui queste si formano, segue l'ordine: {111} > {100} > {110}. La formazione di Ce^{3+} , d'altro canto, comporta un rilassamento del reticolo, poiché gli ioni Ce^{3+} sono più grandi di quelli Ce^{4+} . Vari studi hanno mostrato che la costante di reticolo per nanoparticelle di ceria è maggiore rispetto a quella per la ceria di bulk, indicando un rilassamento di reticolo indotto dalla piccola dimensione delle particelle e associato, appunto, alla riduzione; la rimozione di ossigeno è molto facilitata per particelle di dimensioni nel range 2-4 nm [11]. La facilità della formazione di vacanze, quindi la mobilità dell'ossigeno, può contribuire perciò a spiegare le proprietà dipendenti dalla dimensione osservate alla nanoscala, come l'aumento dell'attività di ossidazione di questi catalizzatori.

Un altro aspetto merita di essere approfondito: l'OSC, cioè la capacità della ceria di accomodare un grande numero di vacanze di ossigeno quando sottoposta ad un'atmosfera leggermente riducente, varia a seconda dei piani esposti. Si è osservato sperimentalmente [88] che per nano-cubi e nano-rods lo stoccaggio di ossigeno avviene sia sulla superficie che nel

bulk, mentre è limitato alla superficie per i nano-poliedri. L'aumento di OSC è associato ad una maggiore esposizione dei piani {100} e {110}, più facilmente riducibili, e segue l'ordine: nano-cubi > nano-rods >> nano-poliedri. Come anticipato nella sezione 6.1, le vacanze di ossigeno ricoprono un ruolo protagonista per l'OSC ad alta temperatura, mentre a bassa temperatura la situazione potrebbe essere diversa ed una probabile ipotesi è stata individuata da Trovarelli e Llorca [11]: la formazione di superossidi O_2^- . Questa non può essere semplicemente correlata alle vacanze di ossigeno, perché in presenza di vacanze di ossigeno si ha una bassissima barriera di migrazione da O_2^- a O_2^{2-} , quindi lo ione superossido sarebbe presente solo in un brevissimo transitorio. Per la costituzione di uno ione superossido è necessaria la presenza di O_2 che interagisca con un catione Ce^{3+} , il quale si comporti da donatore di elettroni per formare il complesso $Ce^{4+}-O_2^-$. Il catione Ce^{3+} secondo gli autori può avere due diverse origini: da una vacanza di ossigeno oppure dalla presenza di difetti come bordi, gradini, angoli, dislocazioni, meccanismo quest'ultimo che non coinvolge le vacanze di ossigeno, mai proposto in precedenza. La formazione di superossidi è stata osservata in nano-rods (associata all'elevata presenza di difetti) e in piccoli nano-cubi (che contano varie specie adsorbite, quali O_2^- , O_2^{2-} , O_3 , O_3^-). Appare evidente che superfici altamente difettive e sfaccettate possono essere un ambiente favorevole per la generazione di specie di ossigeno attive e in questo nano-rods e nano-cubi sono migliori dei nano-poliedri. L'insieme dei fattori analizzati si traduce in un'elevata attività nelle reazioni di ossidazione e contribuisce a rendere quello dei catalizzatori alla nano-scala un mondo estremamente affascinante e dalle enormi potenzialità.

Diverse sono le modalità di preparazione di nano-particelle di ceria con strutture controllate, basate su una fase di nucleazione (formazione di tanti piccoli cristalliti) e una di crescita controllata dei cristalli, con loro aggregazione [11], [87]. I parametri controllanti sono molteplici: pH, pressione, temperatura, concentrazione del solvente e caratteristiche di precursori e additivi. In genere le nanoparticelle di ceria con struttura cubica a facce centrate cristallizzano in forme poliedriche racchiuse dalle superfici più stabili {111}, {110}, {100}, con formazione di tipiche geometrie ottaedriche o ottaedro-troncato. Per controllare la crescita nelle direzioni desiderate si possono usare agenti di capping o templanti (con lo svantaggio di doverli poi rimuovere) oppure una sintesi di tipo solvotermale o idrotermale, semplice ed efficace. Questa prevede un sale di cerio (nitrato o cloruro) disciolto in acqua in presenza di una base, quindi la permanenza in un'autoclave di teflon tra 100 e 200 °C per 20-50 ore [11]. Mai et al. [88] presentano una sintesi idrotermale di nano-poliedri, nano-rods e nano-cubi di ceria in assenza di templanti ed individuano come forza spingente per il processo l'anisotropia strutturale del composto inorganico intermedio $Ce(OH)_3$. In particolare, utilizzano $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ con NaOH, disciolti in acqua distillata, trattati fra 100 e 180°C all'interno di un'autoclave in Teflon per 24 ore, quindi separati per centrifugazione con lavaggi di acqua ed etanolo ed essiccati per una notte in aria a 60°C. L'anisotropia strutturale dei nuclei di $Ce(OH)_3$ porta con il trattamento idrotermale alla formazione di nano-cristalli; aumentando il pH con crescenti concentrazioni di NaOH si assiste alla creazione di nano-rods, infine mantenendo alto il pH e scaldando fino a 180°C si producono nano-cubi. Gli step della sintesi multipla sono schematizzati in Figura 6.6.

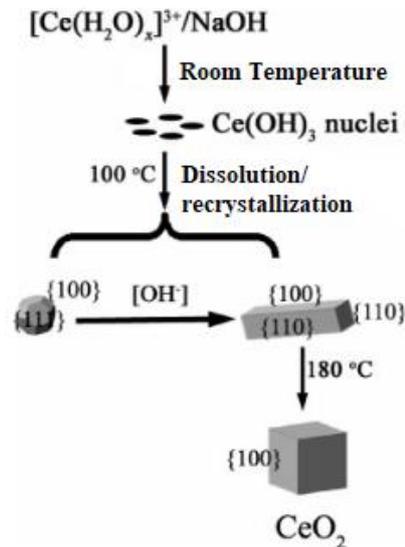


Figura 6.6: Immagine tratta da [88]. Schema della sintesi idrotermale di varie forme di ceria alla nanoscala. Variando i parametri di reazione pH e temperatura si ottengono diversamente nano-poliedri, nano-rods, nano-cubi.

Nelle reazioni di ossidazione, l'attenzione è spesso dedicata a nano-rods (che espongono prevalentemente piani $\{110\}$) e nano-cubi (delimitati da piani $\{100\}$), con i primi che mostrano maggiore attività per molte reazioni di ossidazione totale, come quella del CO, del toluene, di composti policiclici aromatici [11].

Per quanto riguarda la combustione del metano, che necessita del palladio, si aggiunge un'ulteriore variabile: piani diversi della ceria possono influenzare in modo differente lo stato di ossidazione del palladio e più in generale l'attività. Sebbene sia auspicabile effettuare ulteriori studi rispetto a quelli presenti in letteratura, ad oggi sembra esserci consenso sul fatto che la superficie più favorevole per la ceria sia la $\{110\}$ o, alternativamente, un insieme di facce diverse [10]. Li et al. [64], ad esempio, propongono una particolare morfologia ottaedrica, con microstrutture superficiali a gradini, che espone prevalentemente piani $\{110\}$ ed è molto attiva per l'ossidazione del metano a basse concentrazioni. La preparazione di queste strutture di ceria, di ottaedri lamellari (LOC), prevede l'utilizzo di nitrato di cerio in acqua distillata, con aggiunta di acido ossalico; la miscela è mantenuta a 180°C per 24 ore all'interno di un'autoclave di Teflon, il precipitato è lavato con acqua distillata ed etanolo, in seguito essiccato a 85°C per 12 ore quindi calcinato in aria a 400°C per 2 ore. Infine, vengono effettuati un'impregnazione con Pd a partire dal suo nitrato (II) secondo la tecnica di incipient wetness impregnation, con carichi di palladio da 0,5 a 1,5 %wt, un essiccamento in aria ed una calcinazione a 450°C per 2 ore. La preparazione è poi estesa a ceria dopata con un metallo e impregnata con palladio, rivelando il comportamento superiore dato dall'aggiunta di Zr. La morfologia di ceria ottenuta e le conversioni del metano sono riportate in Figura 6.7.

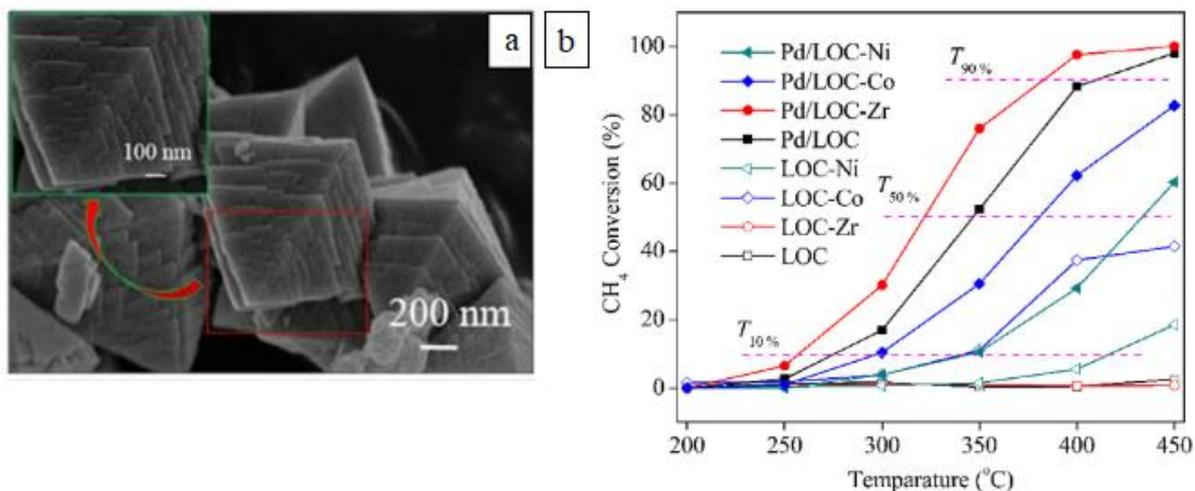


Figura 6.7: Immagini tratte da [64]. a): Microscopia SEM di LOC. b): Conversione del metano su catalizzatori (0.5%Pd)/LOC, eventualmente dopati con 5% di metallo (Ni, Co, Zr). Test catalitici effettuati con 40 mL/min di una miscela 1% CH₄, 20% O₂ in N₂. Catalizzatori pretrattati a 200°C per 1 ora in N₂ e ridotti in H₂ a 450°C per 2 ore.

6.2.2 Palladio alla nanoscala ed interfaccia ceria-palladio

Già nella sezione 5.1 si è parlato del ruolo delle dimensioni del palladio nella reazione di ossidazione del metano, sottolineando che la dipendenza dell'attività dalla dimensione delle particelle di palladio è debole e riportando uno studio con nano-particelle di palladio con dimensioni tra 2 e 9 nm depositate su vari supporti, secondo cui le velocità maggiori si ottengono per dimensioni medie (4-5 nm) [69]. Si avanza l'ipotesi che la sensibilità strutturale possa essere causata dalla differenza nella proporzione di siti o facce {101} e {100} di PdO esposte, anche se è difficile sperimentalmente, in condizioni di reazione, ottenere informazioni a riguardo. In questa sede si discuteranno le potenzialità delle interazioni tra ceria e nanoparticelle di palladio, ancora una volta evidenziando come studi alla nanoscala ricoprano un ruolo centrale nel design di catalizzatori per reazioni di ossidazione.

Per nanoparticelle metalliche supportate, come nel caso di palladio su ceria, le caratteristiche catalitiche dipendono non solo dalla dimensione, forma, composizione, stato chimico del metallo, ma anche dal ruolo del supporto, come visto nell'esempio del paragrafo precedente. Questa interdipendenza prende il nome di *metal-support interaction* [11]. Trovarelli e Llorca [11] scrivono che la forza di legame all'interfaccia metallo-ceria è un fattore chiave per il controllo del design di nano-catalizzatori con ceria come supporto, così come la concentrazione e la struttura delle vacanze di ossigeno. Cargnello et al. [89] esplorano la relazione tra dimensione di nano-cristalli di palladio ed interazioni metallo-supporto all'interfaccia con la ceria, per una reazione di ossidazione di CO; nonostante non si abbia a che fare con la combustione del metano, i risultati di questo studio trovano ampie prospettive anche in questo campo. La scelta di CO è dovuta al fatto che la reazione è ritenuta indipendente dalle dimensioni delle particelle di metallo e consente quindi di trarre delle conclusioni sull'interfaccia palladio-ceria che non siano compromesse da tale variabile. Per mezzo di una sintesi controllata con solventi e templanti sono stati preparati nano-cristalli di Pd, Pt, Ni di tre diverse dimensioni (s, m, l), poi mono-dispersi su un supporto di ceria e su uno di allumina, distintamente. I catalizzatori così preparati sono analizzati attraverso TEM, la cui interpretazione è completata con successive elaborazioni teoriche, e chemisorbimento di CO, che fornisce informazioni sulla popolazione dei siti metallici accessibili, tra le quali la

loro dimensione. Queste due tecniche analitiche sono utilizzate come punto di partenza per elaborare un complesso modello fisico delle particelle. Ciò che emerge dai risultati è che particelle di dimensioni diverse assumono forme diverse e presentano lunghezze dell'interfaccia metallo-supporto differenti. In particolare, le immagini TEM insieme al modello indicano che le particelle più grandi mantengono la morfologia cubo-ottaedrica originale, mentre quelle più piccole diffondono sul supporto a formare cubo-ottaedri troncati lungo la direzione $\{100\}$, come mostrato in Figura 6.8.

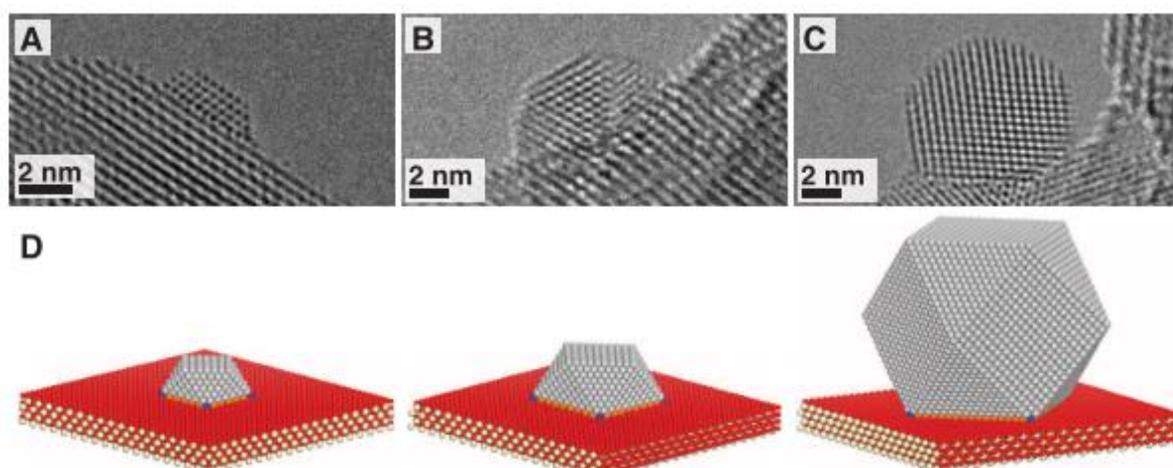


Figura 6.8: Immagine tratta da [89]. A)-C): Immagini HRTEM di catalizzatori Pd/CeO₂ in seguito a calcinazione a 300°C e riduzione a 150°C; Campioni A) piccolo, B) medio, C) grande. D): Modello fisico delle particelle. I colori blu, arancione, grigio indicano rispettivamente atomi agli angoli, sul perimetro, di superficie.

Le potenzialità della ceria alla nano-scala si traducono in una maggiore attività di ossidazione del CO rispetto ai catalizzatori supportati su allumina, inoltre, mentre nel caso dell'allumina le velocità di reazione sono indipendenti dalla dimensione delle particelle del metallo, per la ceria le velocità diminuiscono all'aumentare delle dimensioni del metallo stesso. Mentre i nano-cristalli depositati su allumina sono saturati dal CO, limitando gli effetti dei sistemi diversi su base allumina, le nano-particelle metalliche supportate su ceria beneficiano dell'O₂ fornito da essa, così che il CO adsorbito sul metallo non sia di ostacolo all'apporto di O₂ per la reazione. Ulteriore aspetto interessante esposto in questo studio è per i catalizzatori supportati su ceria la correlazione della TOF con le dimensioni delle nano-particelle metalliche e la quantità di siti all'interfaccia, illustrata in Figura 6.9. Il modello permette di calcolare le frazioni di siti con una particolare posizione (superficie, perimetro, angolo) per le nove dimensioni delle nano-particelle, ciascuna relativa ad uno dei nove campioni in questione (tre dimensioni per ognuno dei tre metalli supportati). Per tutti i punti così individuati, il modello predice le TOF, inoltre si ha un riscontro sperimentale delle TOF corrispondenti ai nove campioni testati. Si nota che per tutte le forme il numero di siti superficiali per volume (atomi di superficie) è inversamente proporzionale al diametro come d^{-1} , quello degli edge (atomi di perimetro) come d^{-2} e quello dei vertici (atomi agli angoli) come d^{-3} . I campioni sperimentali, invece, mostrano una retta (costruita passando attraverso le TOF misurate) con pendenza $-2/3$: il confronto con i risultati del modello dimostra che gli atomi di metallo all'interfaccia tra metallo, supporto e atmosfera sono i siti attivi, in particolare gli angoli, e che valori maggiori del rapporto superficie/volume (corrispondenti a

particelle più piccole) comportano un aumento della lunghezza di legame e una maggiore attività.

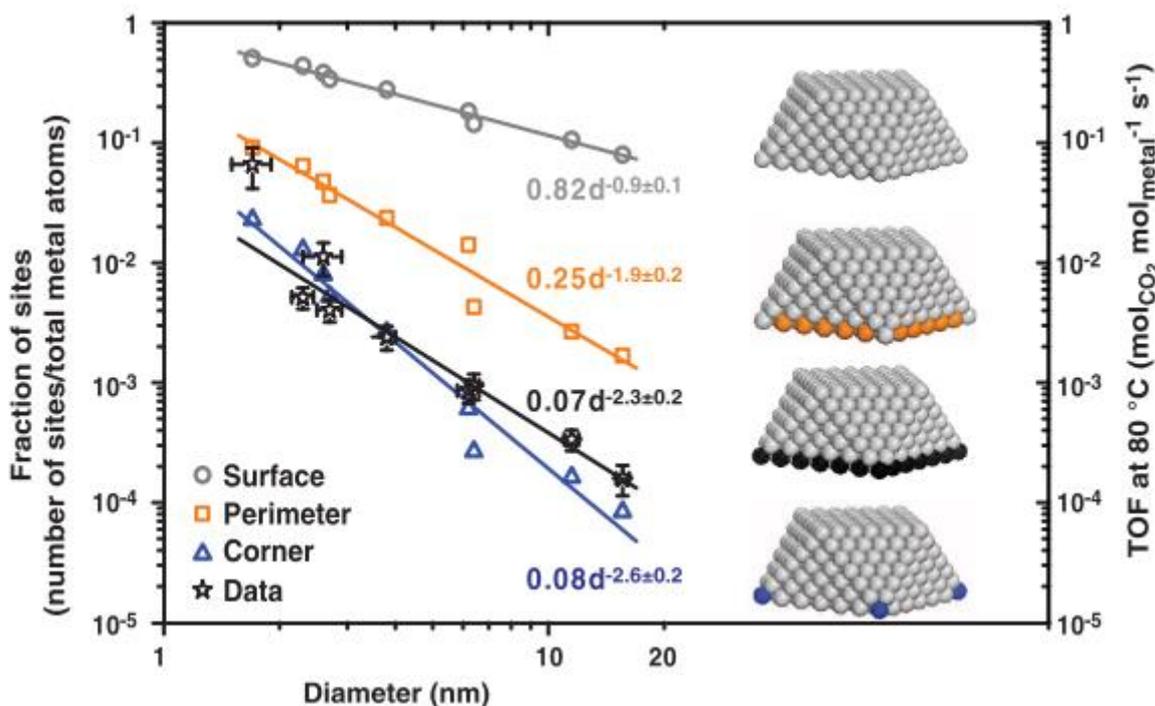


Figura 6.9: Immagine tratta da [89]. Correlazione della dimensione delle nano-particelle metalliche dei nove campioni supportati su ceria con la frazione di siti con una particolare geometria e con la TOF per il CO a 80°C. In grigio, arancione e blu sono riportati i risultati del modello teorico, in nero quelli delle misure sperimentali.

Sebbene queste conclusioni siano valide nel caso specifico di ossidazione del CO, l'individuazione di siti difettivi all'interfaccia metallo-supporto quali responsabili di una maggiore attività in un sistema come quello Pd/CeO₂ è un risultato notevole, che giustifica un interesse nello studio dell'interfaccia come collocazione di possibili interazioni forti tra supporto e metallo. Un interessante studio pubblicato recentemente, ad esempio, supporta la diminuzione della barriera energetica di attivazione del metano all'interfaccia Pd/CeO₂, grazie alla stabilizzazione di Pd⁴⁺ in cluster parzialmente incorporati nel reticolo della ceria. Questo ed altri aspetti saranno approfonditi nella sezione 7.3.

In questo scenario si inserisce lo studio di singoli atomi come catalizzatori (SAC). Con un design accurato della ceria, è possibile ancorare un atomo metallico, ad esempio Pd, sul supporto, ottenendo un'elevata densità di atomi e forte stabilità ad alta temperatura, dovuta ad una minore sinterizzazione di tali strutture [11]. Ulteriore vantaggio della diminuzione delle dimensioni fino ai singoli atomi è l'instaurazione di interazioni metallo-supporto, che prevedono legami e trasferimenti di carica [90], [89]. Per quanto riguarda il sistema Pd/CeO₂, recentemente si è osservato sperimentalmente un sistema con singoli atomi di Pd su nano-rods di Pd/CeO₂, per cui la presenza di singoli atomi è considerata decisiva per l'elevata ossidazione di CO ottenuta [91]. Tale situazione si crea per un catalizzatore preparato per incipient wetness impregnation con 1% di Pd (a partire dal suo sale nitrato) su nano-rods di ceria, quindi calcinato a 300°C. Nello stato ossidato, non si osservano al TEM cluster o particelle di Pd, inoltre è assente nell'analisi EXAFS il picco corrispondente al legame Pd-Pd:

ciò suggerisce la presenza di una fase ben dispersa di Pd, attribuita ad un atomo singolo. Inviando CO, quindi creando un ambiente riducente, il catalizzatore mostra invece nanoparticelle di Pd ben definite e l'assenza di singoli atomi. È interessante notare come i SAC derivino dalla dispersione di cluster Pd_n in specie PdO_2 isolate, favorita dalla presenza di ossigeno. Questo risultato, sintetizzato in Figura 6.10, è dimostrato servendosi di un'analisi di tipo FTIR e di calcoli DFT: attorno a 2138 cm^{-1} , si ha nello spettro FTIR un picco che sparisce in fretta all'aumentare del CO ed un modello DFT, che esplora l'adsorbimento di CO su un singolo atomo di Pd su ceria stechiometrica, individua 2137 cm^{-1} come numero d'onda per cui si ha CO adsorbito su $\text{PdO}_2/\text{CeO}_2$, inoltre indica PdO_2 quale specie più stabile in ossigeno. Queste tre osservazioni avvalorano l'ipotesi che a 2138 cm^{-1} si abbia inizialmente una dispersione di specie PdO_2 , seguita da una riduzione a Pd metallico quando aumenta la quantità di CO. I diversi stati del palladio corrispondono a strutture differenti ed uno studio più approfondito della reazione del CO per il sistema in esame indica che la presenza di un singolo atomo di palladio aiuta a spiegare l'elevata attività.

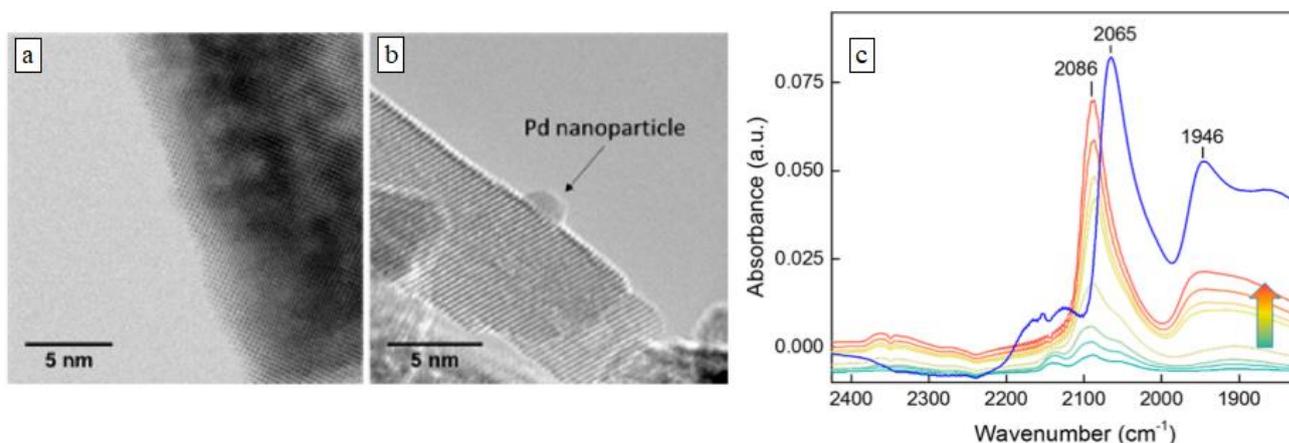


Figura 6.10: Immagine tratta da [91]. a) Immagine AC-TEM di nano-rod Pd/CeO₂ dopo calcinazione a 300°C, in presenza di O₂, non mostra la presenza di particelle; b) immagine AC-TEM di nano-rod Pd/CeO₂ dopo riduzione a 300°C, mostra una nanoparticella di Pd ben definita; c) spettro IR relativo a Pd/CeO₂: la curva blu si riferisce ad adsorbimento di CO a 50°C su catalizzatore ridotto a 300°C in H₂, che prevede la formazione di particelle più grandi; le altre curve colorate sono relative ad esperimenti sui catalizzatori calcinati all'aumentare della quantità di CO inviato, nel verso della freccia.

Studi teorici [57] hanno inoltre dimostrato che un singolo atomo di Pd incorporato in CeO₂(111) è molto stabile e che nel reticolo della ceria la rimozione di un atomo di O vicino al Pd, con riduzione di Pd che può quindi diffondere sulla superficie della ceria e formare cluster o nanoparticelle metalliche, è possibile solo sopra a 800°C, a pressioni vicine a quella atmosferica. Ulteriori evidenze sono necessarie per comprendere il ruolo dei singoli atomi di palladio nell'ossidazione del metano su catalizzatori palladio/ceria.

Ognuno dei sistemi sopra descritti rivela quanto possa essere complessa e ricca di possibilità l'interfaccia ceria- palladio. Lo studio delle interazioni metallo-supporto e delle fasi e strutture che si formano in condizioni di ossidazione del metano appare necessario per un design efficace di questo tipo di catalizzatore.

6.3 Meccanismi di ossidazione del metano, siti attivi e strutture stabilizzate

6.3.1 Meccanismo di reazione

Nella sezione 3.2 è già stato discusso il meccanismo di ossidazione del metano su catalizzatori costituiti da Pd metallico, che sembrano seguirne uno di tipo Langmuir-Hinshelwood, e su catalizzatori di PdO, più affini ad un modello Mars van Krevelen. L'aggiunta della ceria complica la situazione e rende difficile una descrizione esatta di ciò che accade; se da un lato è vero che un meccanismo di tipo Mars van Krevelen è il più quotato per l'ossidazione catalitica di CO e di soot in presenza di ceria come catalizzatore [11], ed è ritenuto probabile anche nei confronti del metano da parte della ceria [53], dall'altro persistono parecchi dubbi, che non possono che moltiplicarsi in presenza sia di ceria sia di palladio. Quest'ultimo può assumere diverse forme, in condizioni ossidanti esistono fasi PdO_x diverse, inoltre il palladio può essere incorporato nella ceria, mostrando un'ottima attività, e la creazione di fasi miste all'interfaccia ha certamente un peso. Sperimentalmente si è trovata una buona corrispondenza con un meccanismo Mars van Krevelen per l'ossidazione del metano su palladio/ceria [92], ma le limitazioni analitiche per giungere ad una simile conclusione sono notevoli; ancora una volta i modelli teorici vengono in aiuto per una comprensione più approfondita. Lo studio DFT di Mayernick et al., citato in precedenza nell'esaminare gli step di combustione del metano su PdO e le relative energie [52], prende in esame anche catalizzatori di ceria pura e di ceria con palladio incorporato. Sia per CeO₂ (111) che per Pd_xCe_{1-x}O₂ (111), l'attivazione del metano avviene per estrazione di H da parte di un atomo di O superficiale per formare un radicale metilico ed il cammino di reazione a minore energia segue gli stessi intermedi, come riportato in Tabella 6.2 e Figura 6.11.

Tabella 6.2: tratta da [52]. Step della reazione di ossidazione del metano modellata su CeO₂ (111) e Pd_xCe_{1-x}O₂ (111) a 0°K e relative energie.

Step	ΔE per CeO ₂ (111) (eV)	ΔE per Pd _x Ce _{1-x} O ₂ (111) (eV)
$CH_4(g) \rightarrow CH_3^* + H^*$	-0.81	-2.29
$CH_3^* \rightarrow CH_2^* + H^*$	+0.51	-2.05
$CH_2^* \rightarrow CH^* + H^*$	+0.19	-0.96
$*CH \rightarrow *HCO$	-1.82	-1.58
$HCO^* \rightarrow CO^* + H^*$	+0.78	-1.94
$CO^* \rightarrow CO_2(g)$	-0.18	+0.60

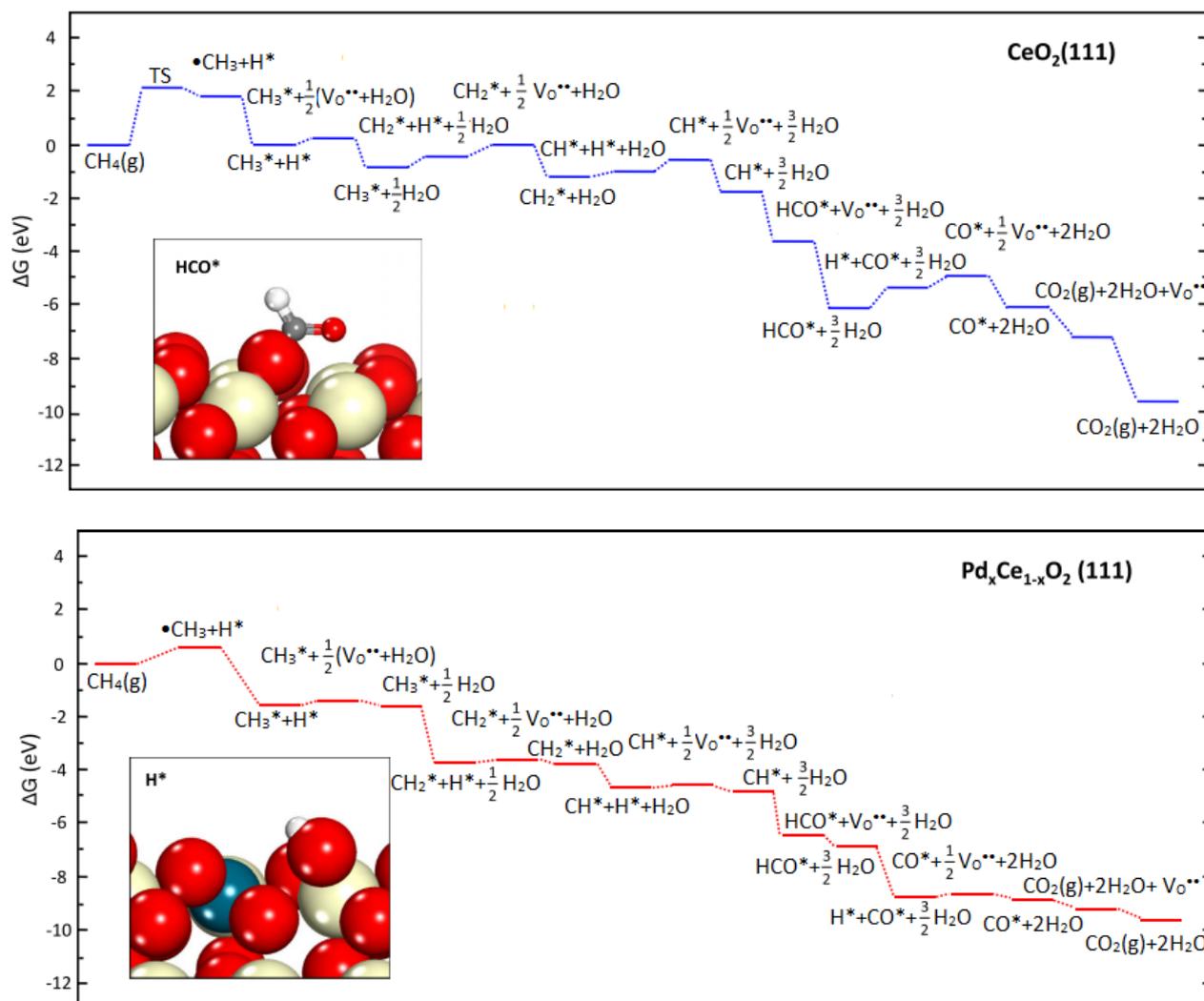


Figura 6.11: Immagine tratta da [52]. Diagramma di energia libera per l'ossidazione di metano su $\text{CeO}_2(111)$ e $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2(111)$ a 298 K, $P_{\text{CH}_4}=0,01$ atm, $P_{\text{O}_2}=0,04$ atm, $P_{\text{H}_2\text{O}}=P_{\text{CO}_2}=10^{-6}$ atm. Nell'inserto è rappresentato l'intermedio di reazione più stabile: HCO^* per $\text{CeO}_2(111)$, H^* per $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2(111)$. I colori panna, blu, rosso, grigio e bianco indicano rispettivamente Ce, Pd, O, C, H.

Se per la ceria pura la rottura dei legami C-H è endoergonica, con l'energia massima richiesta per lo step



e l'intermedio più stabile HCO^* , per il palladio incorporato nella ceria invece gli unici step endoergonici, a parte l'attivazione vera e propria



sono quelli di formazione dell'acqua (riportati nella 3.4b), per cui H^* risulta l'intermedio più stabile. È evidente che l'ossidazione del metano su $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2(111)$ è particolarmente favorita e gli autori suggeriscono [52], [93] che la sostituzione del palladio nella ceria comporti un aumento di riducibilità rispetto alla ceria pura, fornendo più superficie attiva alla reazione. In particolare, è il palladio a fornire il centro di riduzione e nel reticolo della ceria si accomodano sia ioni Pd^{4+} sia Pd^{2+} : inizialmente, è Pd^{4+} (con coordinazione di O ottaedrica secondo la teoria del campo cristallino) a ridursi, in modo più esotermico rispetto a Ce^{4+} , poi

in seguito ad adsorbimento di H o CH_x si verifica un allungamento del legame Pd-O e si stabilizza Pd²⁺ in una struttura square-planar. Una ricerca più accurata delle strutture stabilizzate in sistemi palladio/ceria è presentata nella sezione 6.3.2.

Per entrambi i sistemi in questione, il rate-determining step risulta essere l'attivazione del metano; solamente in condizioni estremamente basse di P_{O2} ed estremamente alte di P_{H2O}, assai lontane dalle normali condizioni di reazione, i rds sono il riempimento delle vacanze di O oppure il desorbimento di acqua, rispettivamente. Le energie di attivazione e le velocità di combustione, già riportate nella Tabella 3.5, sono sintetizzate in Tabella 6.3.

Tabella 6.3: tratta da [52]. Barriere d'attivazione a 0°K, energie libere di attivazione in condizioni di reazione, velocità di ossidazione normalizzate alla velocità su CeO₂ (111), intermedi più stabili individuati, per l'ossidazione di metano su supporti a base di palladio e/o ceria.

Catalizzatore	E _{att} a 0°K (eV)	ΔG _{reaz} (eV)	Velocità di combustione relativa	Intermedio più stabile
CeO ₂ (111)	+1.65	+1.88	1	HCO* (HCOO ⁻)
Pd _x Ce _{1-x} O ₂ (111)	+0.18	+0.53	6.97·10 ²²	H* (-OH)
PdO (100)	+1.08	+1.41	8.97·10 ⁷	HCO* (HCOO ⁻)

È chiaro che incorporare il palladio nella ceria porta ad un notevole abbassamento della barriera energetica e ad un aumento ancor più significativo della velocità di ossidazione del metano. Sebbene il modello teorico non riesca a considerare la varietà di dimensioni e morfologie quindi di situazioni che possono esistere nella realtà, esso è un ottimo strumento per spiegare le tendenze-limite. È interessante riscontrare un'evidenza sperimentale della superiorità di una fase mista palladio/ceria [94]: Meng et al., servendosi di una sintesi SCS e di acido nitrico per la rimozione di PdO superficiale, preparano catalizzatori Ce_{1-x}Pd_xO_{2-δ} con e senza PdO supportato e concludono che la fase Ce_{1-x}Pd_xO_{2-δ} è più attiva di PdO_x di superficie, individuando gli ioni Pd⁴⁺ come particolarmente attivi e soggetti ad alta temperatura a migrazione dal reticolo in superficie a formare PdO_x. La situazione è illustrata in Figura 6.12.

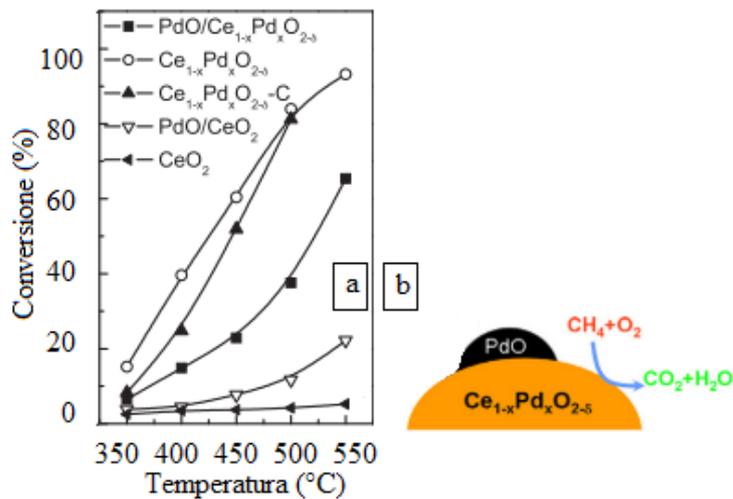


Figura 6.12: Immagine tratta da [94]. a) Conversione del metano (40 ml/min di 0,5% CH₄, 3% O₂ in N₂) su 200 mg di catalizzatore. La legenda identifica diversi catalizzatori: PdO/Ce_{1-x}Pd_xO_{2-delta} e Ce_{1-x}Pd_xO_{2-delta} preparati per SCS rispettivamente in assenza e in presenza di acido nitrico; Ce_{1-x}Pd_xO_{2-delta}-C analogo al precedente ma calcinato in aria a 500°C; CeO₂ preparato per SCS e PdO/CeO₂ ottenuto impregnando CeO₂. Il palladio incorporato nel reticolo della ceria, in assenza di PdO superficiale, esibisce una migliore attività. b) Schema della fase attiva proposta per l'ossidazione del metano: Ce_{1-x}Pd_xO_{2-delta} senza il coinvolgimento di PdO.

Altri meccanismi per l'ossidazione del metano su palladio/ceria sono stati proposti a partire da osservazioni sperimentali. In particolare, Friedrich et al. [95] preparano catalizzatori con SCS utilizzando diversi combustibili (acido tartarico, urea, beta-alanina, acido citrico, ODH) e individuano (grazie ad analisi HRTEM, EDX, XPS, H₂-TPR) due tipi di situazioni, alle quali associano meccanismi di reazione distinti: con tre dei combustibili il palladio si sostituisce completamente nella ceria, mentre con gli altri si formano dei cristalliti PdO supportati. Gli autori distinguono la produzione di CO₂ dalla formazione di acqua per reverse water gas shift (RWGS), cioè per reazione di due molecole di idrogeno con una di ossigeno. Quando il palladio si trova ad essere completamente sostituito nella ceria, a bassa temperatura è proposto un meccanismo di tipo Langmuir-Hinshelwood, che prevede l'adsorbimento di entrambi i reagenti (CH₄ e O₂) sulla superficie e successiva ricombinazione, mentre sopra a 350°C prevale quello di Mars van Krevelen, come illustrato in Figura 6.13. Quest'ultimo meccanismo dipende dalle proprietà redox di PdO_x stabilizzato nel reticolo più esterno della ceria e dalla presenza di vacanze di ossigeno, che assistono l'attività: l'ossigeno di reticolo si presta prontamente come reagente, lasciando una vacanza che verrà poi colmata da ossigeno dal feed. Nonostante l'importanza delle proprietà redox, si osserva che proprietà fisiche come l'area BET e la dimensione dei cristalliti hanno una certa influenza e possono limitare la reazione.

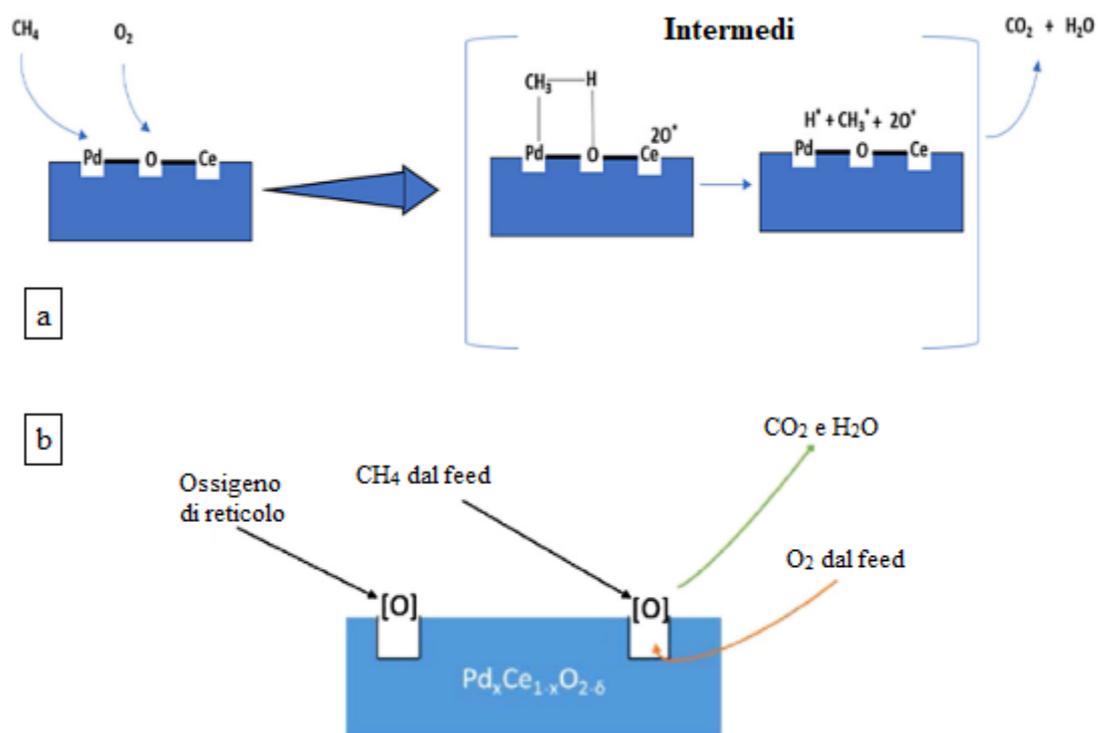


Figura 6.13: Immagine tratta da [95]. Meccanismi proposti per l'ossidazione del metano su catalizzatori palladio/ceria con palladio completamente sostituito nel reticolo. a) Langmuir-Hinshelwood, per $T < 350^\circ\text{C}$; b) Mars van Krevelen, ad alta temperatura.

Nei catalizzatori dove si osservano cristalliti PdO supportati dalla ceria, invece, nonostante la presenza di cristalliti grandi e aree BET piccole, l'attività si rivela maggiore rispetto all'altro gruppo di campioni. Una possibile spiegazione di ciò risiede in un particolare meccanismo, schematizzato in Figura 6.14. I catalizzatori in questione durante H₂-TPR non mostrano un picco di riduzione delle specie PdO_x, ma uno di formazione e successiva decomposizione di idruri di palladio PdH_x; da XPS inoltre si rilevano due varietà di ossidi di palladio, ovvero PdO_x (palladio coinvolto nel reticolo della ceria) e cristalli grandi di PdO in superficie. Ciò è a sostegno della formazione di PdH_x a partire da PdO, in presenza di H₂.

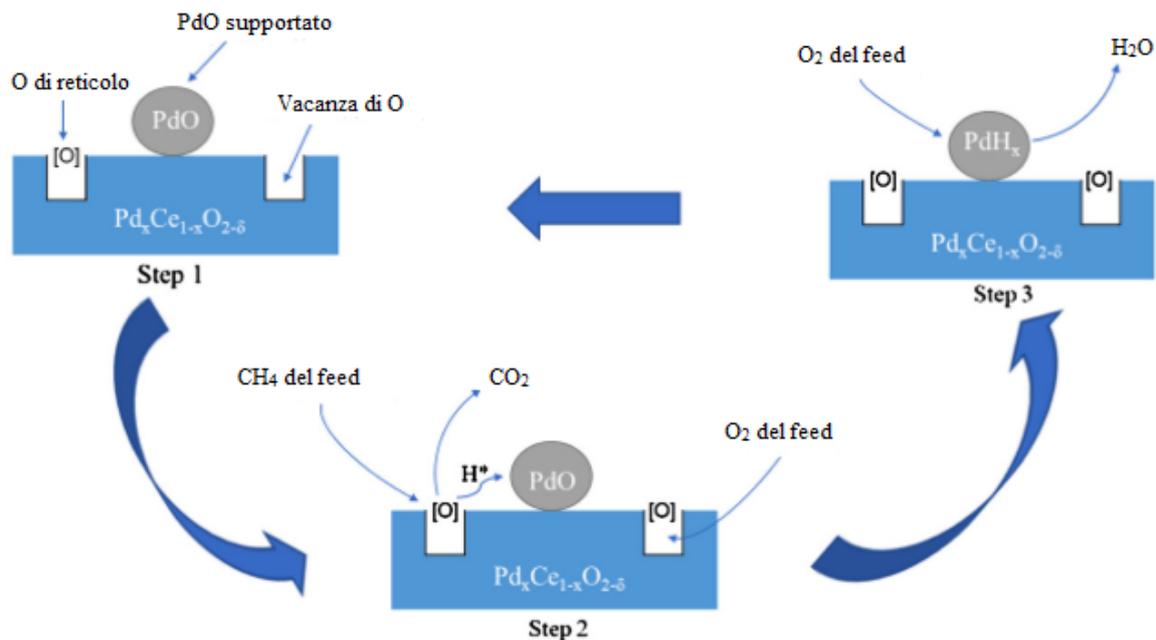


Figura 6.14: Immagine tratta da [95]. Meccanismi proposti per l'ossidazione del metano su catalizzatori palladio/ceria con cristalliti di PdO osservati in superficie.

Il meccanismo quindi prevede la partecipazione di O di reticolo secondo Mars van Krevelen solo alla produzione di CO₂, mentre O₂ del feed porta avanti la reazione di RWGS con meccanismo Langmuir-Hinshelwood. Le particelle di PdO grandi agiscono come trasportatori di idrogeno grazie alla trasformazione reversibile in situ a PdH_x, che reagiscono con O₂ del feed secondo Langmuir-Hinshelwood e formano acqua, ricostituendo PdO. Da questo studio emerge che la presenza di funzionalità distinte per combustione e RWGS favorisce l'ossidazione totale del metano a temperature minori rispetto al caso in cui l'ossigeno di reticolo contribuisce direttamente sia alla produzione di CO₂ che di H₂O.

Un altro meccanismo particolare è proposto come giustificazione dei risultati sperimentali di Ma et al. [80], che preparano con una sintesi idrotermale dei nano-rods di ceria, così da influire in modo controllato sullo stato di ossidazione del palladio, che viene aggiunto per riduzione-deposizione oppure per semplice impregnazione. Durante H₂-TPR, a bassa temperatura si osservano, oltre ad un picco di riduzione di PdO, per due campioni due picchi aggiuntivi distinti: uno per la riduzione di O superficiale della ceria associata a Pd, l'altro per la riduzione di Pd_xCe_{1-x}O₂. Per un campione, invece, si ha un unico picco aggiuntivo che comprende entrambi i tipi di riduzione. Ciò che accade, secondo gli autori, può essere spiegato considerando che quando PdO_x si disperde sulla ceria, è inevitabile la formazione di una specie Pd-O-Ce all'interfaccia, simile ad una struttura Pd_xCe_{1-x}O₂ (da analisi XRD si deduce che la specie di palladio entra nel reticolo della ceria). L'ossidazione del metano procede attraverso un meccanismo Mars van Krevelen (illustrato in dettaglio in Figura 6.15), secondo cui CH₄ reagisce con O legato al palladio per produrre CO₂+H₂O+O_v, quindi la vacanza di ossigeno è riempita grazie all'adsorbimento di O₂ dal feed oppure alla diffusione di O di reticolo dal bulk. Pd_xCe_{1-x}O₂ all'interfaccia è come uno strato di transizione, che agisce da canale di trasferimento di specie di ossigeno attive dal bulk della ceria alla superficie delle specie Pd; se lo strato di transizione diventa troppo spesso, la velocità di

diffusione delle specie di ossigeno ne risente. È il caso dei catalizzatori che mostrano tre picchi distinti nella H₂-TPR a bassa temperatura: avere prima un picco di riduzione di Pd_xCe_{1-x}O₂, seguito da un picco attribuito solamente alla riduzione di O superficiale della ceria associato a Pd, indica che il canale di attivazione di O superficiale della ceria è inibito e si ha quindi un ostacolo al riempimento delle vacanze di O attraverso la diffusione di O di reticolo. Oltre a ciò, si osserva che in corrispondenza di Pd_xCe_{1-x}O₂ si potrebbe adsorbire una certa quantità di CO₂, che inibisce la reazione.

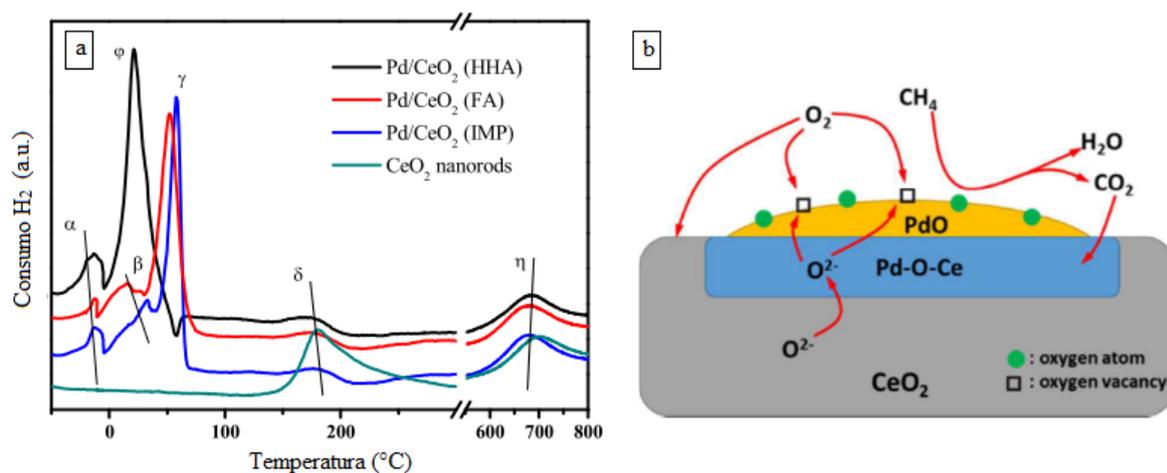


Figura 6.15: Immagine tratta da [80]. a) H₂-TPR per nano-rods di ceria e per Pd/CeO₂ preparato in tre modi diversi, a partire dai nano-rods di ceria e dal nitrato di palladio: incipient wetness impregnation, riduzione-decomposizione con agente riducente N₂H₄ (si ottiene ‘HHA’) e HCHO (si ottiene ‘FA’). Condizioni TPR: pretrattamento con 3% O₂/He a 400°C per 40 min, spurgo in He a -50°C, riscaldamento a +10°C/min con 40 ml/min 10% H₂/Ar fino a 800°C. b) Meccanismo proposto per la combustione del metano sulla superficie di Pd/CeO₂.

In conclusione, il meccanismo di ossidazione del metano su catalizzatori palladio/ceria non è ad oggi ben compreso, ma il peso delle proprietà redox suggerisce di poter pensare, almeno in certe condizioni di reazione, a Mars van Krevelen. Il rate determining step è considerato quello di attivazione del metano, che avviene per estrazione di idrogeno da parte di un atomo di ossigeno superficiale, e il catalizzatore sembra assistere in particolare tale step, abbassando l’energia di attivazione. La barriera minima è considerata da calcoli teorici quella su Pd_xCe_{1-x}O₂, portando l’attenzione a sistemi in cui il palladio è incorporato nel reticolo della ceria. Meccanismi che coinvolgano cluster di PdO superficiali, anche se non confermati, non sono tuttavia da escludere. In attesa di ulteriori chiarimenti riguardo al meccanismo di reazione, è interessante soffermarsi a studiare le strutture che si rivelano attive e stabili nella combustione di metano su catalizzatori palladio/ceria, focus della sezione seguente.

6.3.2 Strutture attive e stabili

Si è visto dallo studio di Mayernick et al. [52] che la struttura fluorite della ceria è capace di stabilizzare sia ioni Pd²⁺ sia Pd⁴⁺, che rendono il catalizzatore più attivo rispetto a fasi di Pd o PdO. Janik et al [96], grazie alla dinamica molecolare come base per la DFT, realizzano modelli di ceria con cluster di palladio supportati e cluster parzialmente incorporati. Quando il palladio è incorporato nel reticolo della ceria (Figura 6.16a)), sono stabilizzati ioni Pd⁴⁺; in particolare, atomi di Pd metallico all’interfaccia tra cluster e supporto tendono ad allontanarsi

dal cluster per assumere una maggiore coordinazione di O, offerta dai siti difettivi nel reticolo della ceria. L'incorporazione avviene quando piccoli cluster di Pd diffondono attraverso la superficie della ceria e incontrano step, vacanze o difetti alle estremità. Grazie alla dinamica molecolare si calcola il numero di molecole di metano attivate al variare della temperatura per campioni PdO_x/ceria o Pd/ceria, sia con cluster incorporati che supportati, i cui risultati sono mostrati in Figura 6.16b).

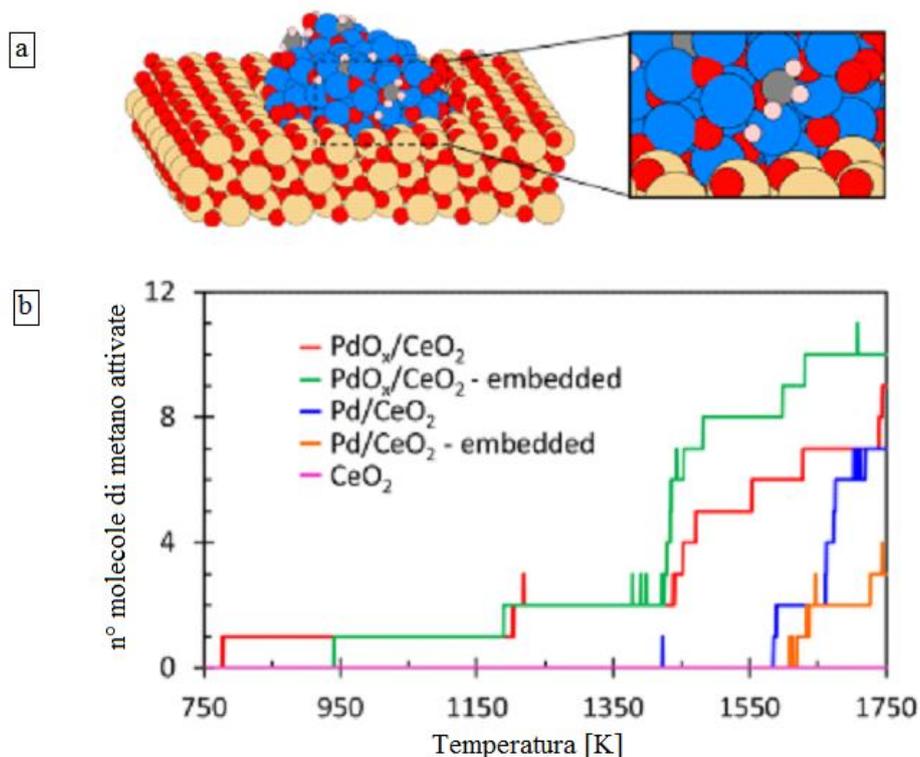


Figura 6.16: Immagine tratta da [96]. a) Istantanea di una simulazione di dinamica molecolare di reazione nel momento dell'attivazione del metano su una fase PdO_x incorporata nella ceria: sferette rosa, grigie, blu, rosse, beige rappresentano rispettivamente atomi di idrogeno, carbonio, palladio, ossigeno, cerio. b) Curve di light-off ottenute con simulazioni di dinamica molecolare per confrontare cluster supportati e incorporati nella ceria..

Ne risulta che l'attivazione del metano è maggiormente favorita sui campioni con PdO_x incorporati rispetto a cluster di PdO supportati, anche se per Pd metallico avviene l'inverso, cioè su Pd supportato, dove i siti sono maggiormente accessibili da parte del metano, l'attivazione è più facile che su cluster di Pd incorporati, dove i siti attivi sono in corrispondenza di atomi di Pd sotto-coordinati in prossimità degli *edge*. Nonostante il minor numero di siti di tipo *edge* nel caso di PdO incorporati nella ceria, l'attivazione è ottima: ciò suggerisce il ruolo dei siti attivi unici creati dal mix PdO_x/ceria all'interfaccia. Lo studio DFT conferma che nei cluster PdO_x parzialmente incorporati viene stabilizzato uno stato Pd⁴⁺, che porta ad una minore barriera di attivazione per il metano.

Per comprendere meglio i risultati di questo studio, che evidenziano l'importanza di Pd⁴⁺, è opportuno un breve excursus sulle strutture di PdO nella ceria che si possono trovare in letteratura, da qualche osservazione sperimentale ad uno studio teorico solido.

L'ossido di palladio nella ceria può assumere due principali coordinazioni: ottaedrica (PdO₆, tipica per gli ioni Pd⁴⁺, secondo la teoria del campo cristallino) o square-planar (PdO₄,

caratteristica per Pd^{2+}) [97], [57]. Walton et al. [98] preparano per sintesi idrotermale dei campioni $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{2-\delta}$, variando x tra 0 e 0,15 e cercano di spiegare come il palladio si inserisce nel reticolo della ceria, all'aumentare del suo carico. Ciò che osservano come risultato di un'analisi XRD è in ogni caso la formazione di una singola fase fluorite nano-cristallina, con un'espansione lineare del reticolo all'aumentare del palladio. Cercando di inserire ulteriore palladio nel reticolo, a partire da $x=0,20$ l'espansione lineare non è più valida e per $x>0,30$ si osservano picchi attribuiti a PdO. Se si considera che il raggio ionico di Pd^{2+} (0,64-0,86 Å a seconda della geometria) è più piccolo di quello di Ce^{4+} con coordinazione ottaedrica (0,97 Å) [99], così come quello di Pd^{4+} (0,62 Å [94]), ci si aspetterebbe una contrazione del reticolo, invece si verifica un'espansione, che viene spiegata (servendosi anche di EXAFS) ipotizzando che Pd^{2+} risieda in un sito square-planar al centro di una delle facce appartenenti ai cubi CeO_8 , come mostrato in Figura 6.17; ciò crea dei siti O^{2-} sotto-coordinati, in modo da soddisfare il bilancio di carica.

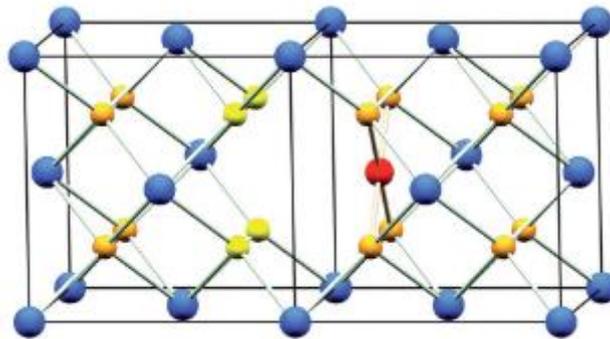


Figura 6.17: Immagine tratta da [98]. Due celle unitarie della struttura della ceria con uno ione Ce^{4+} (blu) sostituito con uno Pd^{2+} (rosso), che si inserisce con una struttura square-planar. I siti O^{2-} sono rappresentati in arancione, tranne quelli che risultano sotto-coordinati per la sostituzione da parte di Pd^{2+} (giallo).

Aumentando il contenuto di palladio con $x>0,20$, invece, il reticolo non si espande più linearmente e ciò, insieme all'identificazione di picchi segregati nell'XRD, porta a pensare alla formazione di una fase secondaria PdO. Un'ultima osservazione riguarda l'attività e stabilità dei campioni sintetizzati: aumentando il contenuto di palladio la riducibilità a bassa temperatura migliora e il palladio ben disperso nella ceria rimane stabile fino a 800°C; prolungando il riscaldamento, tuttavia, il reticolo della ceria perde il palladio, che si disperde come Pd metallico, suggerendo il rischio di instabilità dello ione Pd^{2+} [98]. Sebbene Walton et al. non siano certamente gli unici ad osservare un'espansione del reticolo della ceria che può portare a simili conclusioni, altre situazioni e altre strutture sono state identificate. Un ambiente square-planar è proposto anche da Colussi et al. [56], che preparano per SCS un campione che mostra una superficie Pd-O-Ce stabile, rilevata grazie a calcoli DFT sulla base di dati raccolti da analisi HRTEM, complessa ricostruzione della superficie (110) della ceria. Nella zona evidenziata in Figura 6.18 a), si notano frange non presenti nella ceria pura, il che dimostra la presenza di una super-cella ordinata nel campione, visibile sostanzialmente nella regione superficiale o sub-superficiale, come indica la vista di profilo (Figura 6.18b)), formata per inserimento di palladio nella ceria. Altre analisi TEM in seguito a cicli ad alta temperatura confermano la presenza di questa struttura inalterata; il campione così sintetizzato è

estremamente attivo per la combustione del metano e non si osserva disattivazione a seguito di invecchiamento a 900°C dopo 15 ore.

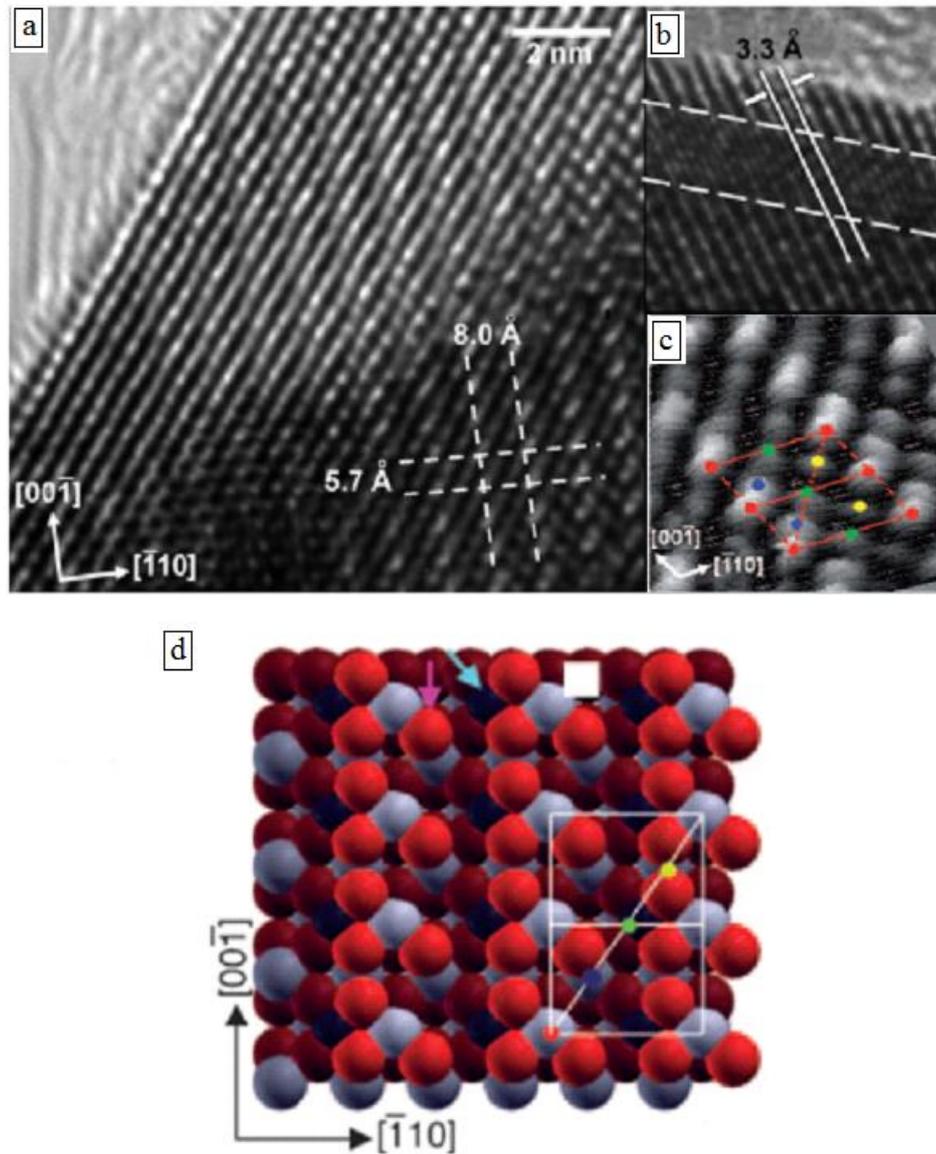


Figura 6.18: Immagine tratta da [56]. a) e b): Immagini HRTEM di un catalizzatore con palladio (1,7% wt) e ceria; a) vista dall'alto, le frange evidenziate rappresentano una struttura ordinata assente per la ceria pura; b) vista di profilo, che mostra una super-cella ordinata. c) Immagine 3D calcolata della zona che mostra la super-cella; i colori verde, rosso, blu, giallo indicano rispettivamente palladio, cerio in superficie, cerio sotto alla superficie totalmente schermato da due atomi di O, cerio sotto alla superficie parzialmente schermato grazie ad una vacanza di O. d) Vista dall'alto della superficie Pd-O-Ce della super-struttura prevista dal modello DFT, corrispondente alla zona individuata in c); la freccia azzurra indica il sito attivo Pd-O, quella rosa un atomo di O superficiale sotto-coordinato, infine il quadrato bianco evidenzia la posizione delle vacanze di ossigeno.

Il modello prevede una super-cella (2x1) della superficie (110) della ceria, spessa 6 layers, contenente due cationi e quattro anioni per layer: un catione su due è palladio che si è

sostituito alla ceria. La struttura (tra le varie configurazioni modellate) ad energia minore è mostrata con una vista laterale in Figura 6.19 ed implica la presenza di una vacanza di O che porta ad una riorganizzazione della superficie (110): Pd²⁺ introdotto equivale ad una vacanza di O e comporta un rilassamento verso il secondo layer, risultante in unità PdO₄ square-planar in cui uno ione Pd è coordinato da 2 atomi di O del primo layer e 2 atomi di O del secondo.

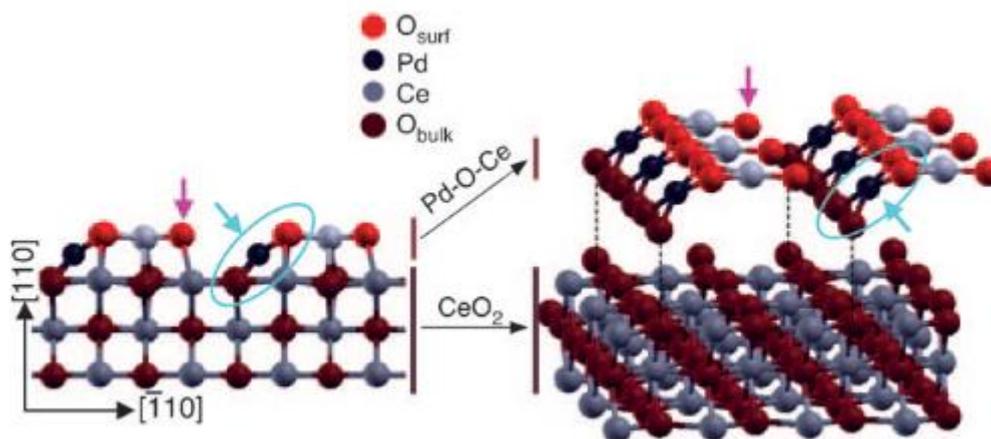


Figura 6.19: Immagine tratta da [56]. Vista laterale della superficie Pd-O-Ce della super-struttura prevista dal modello DFT. La freccia azzurra indica il sito attivo Pd-O, quella rosa un atomo di O superficiale sotto-coordinato. L'introduzione di uno ione Pd²⁺ comporta la formazione di una vacanza di O ed un rilassamento verso il secondo layer.

Hensen et al. [57] concordano con Colussi et al. [56] sul fatto che la specie maggiormente attiva nell'ossidazione del metano su sistemi palladio/ceria sia costituita da un O instabile adiacente a Pd in una struttura superficiale con una vacanza di ossigeno. In particolare, sostengono che rispetto alle coordinazioni ottaedriche PdO₆ (nelle quali si ha Pd⁴⁺), quelle square-planar (con Pd²⁺) sono più reattive perché creare una vacanza di ossigeno è energeticamente favorevole e la superficie difettiva che ne risulta è la struttura più stabile in condizioni ossidanti. Il loro studio prevede la modellazione (grazie a calcoli di chimica quantistica) di strutture Pd-CeO₂(111) con configurazioni ottaedriche e square-planar ed il calcolo delle relative energie, anche di formazione di vacanze di ossigeno. Nel primo caso, si ha una struttura per la quale creare O_v è più vantaggioso rispetto alla ceria stechiometrica, in quanto il legame Pd-O è più debole di quello Ce-O, e il risultato della creazione di una vacanza di ossigeno (Figura 6.20a) è una struttura square-planar con due atomi di O nello strato superficiale superiore e gli altri due nel secondo layer. Nel secondo caso, invece, si ha una struttura stechiometrica in cui l'atomo di Pd ha una coordinazione di tipo square-planar, con quattro atomi di ossigeno: un O superficiale, due O nel secondo layer e uno nel terzo, con diverse lunghezze del legame Pd-O. Questo tipo di configurazione si può ottenere a partire da quella ottaedrica per ricostruzione superficiale, con una piccola barriera di 0,53 eV; le due sono ugualmente stabili. Su questa seconda struttura, la formazione di una vacanza di O è esotermica e porta ad una situazione illustrata in Figura 6.20b), invece la rimozione di ulteriori O è sfavorita, anche se richiede un'energia comunque minore di quella per creare una vacanza di O su CeO₂(111).

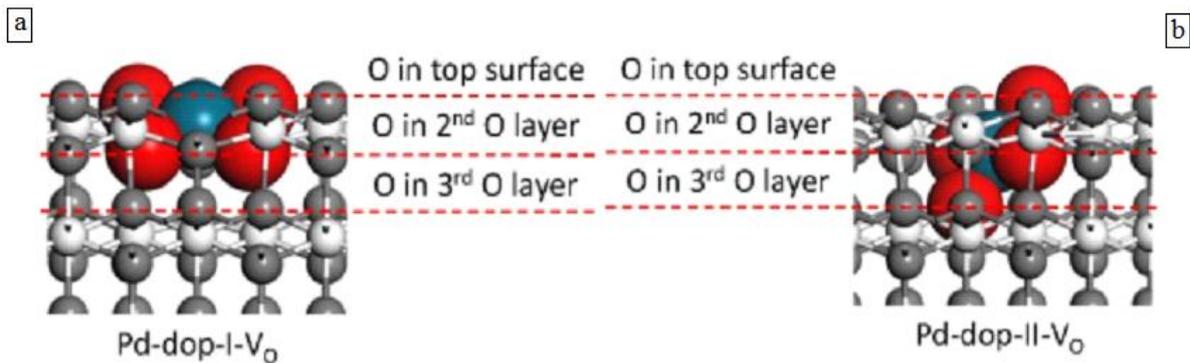


Figura 6.20: Immagine tratta da [57]. a) Configurazione ottaedrica del palladio per cui si crea una vacanza di ossigeno; b) configurazione square-planar per cui si crea una vacanza di ossigeno. Blu, rosso, grigio e bianco indicano rispettivamente atomi di palladio, ossigeno rilevante, ossigeno irrilevante, cerio.

Ciò che desta l'interesse degli autori è il fatto che la struttura ottaedrica con una O_V è metastabile, infatti a partire da essa si passa ad una struttura square-planar con una O_V con una barriera di soli 0,07 eV. Un'analisi termodinamica ab initio conferma che nelle tipiche condizioni di ossidazione del metano è maggiormente presente questa seconda configurazione con una vacanza di ossigeno e con l'ossigeno distribuito su tre layers.

Una trattazione teorica organica si propone di spiegare le dinamiche degli ioni Pd^{4+} e Pd^{2+} [97]: se in altri studi una struttura con Pd^{2+} in superficie si è mostrata stabile, non si può escludere in condizioni di reazione la formazione di un possibile stato di transizione Pd^{4+} . Lo studio è di tipo DFT, inoltre si utilizza *ab initio thermodynamics* per vedere quali stati di Pd incorporati nella ceria siano i più stabili alle varie condizioni di temperatura e pressione parziale di ossigeno; infine, per il calcolo delle costanti cinetiche si considera una barriera energetica (ΔG_{app}) complessiva, comprensiva della barriera di attivazione in sé (ΔG_{act}) e dell'energia libera di formazione dell'eventuale transitorio (ΔG_{form}), fra strutture corrispondenti ad uno stato di equilibrio e ad un altro. Come anticipato in qualche modo dagli stessi autori in precedenza [93], [52], la struttura fluorite della ceria consente uno shift tra configurazione ottaedrica e square-planar. Tre sono gli aspetti principali della dinamica degli ioni all'interno della ceria:

- 1) la sostituzione di un Pd in CeO_2 stechiometrica, senza vacanze di ossigeno, corrisponde ad avere Pd^{4+} in coordinazione ottaedrica con O;
- 2) la formazione di una vacanza di ossigeno equivale alla transizione da Pd^{4+} a Pd^{2+} in coordinazione square-planar (con legame Pd-O pari a circa 1,98-2,05Å, compatibile con i 2,06 Å che si hanno in caso di PdO di bulk);
- 3) quando il numero di vacanze di ossigeno eguaglia quello degli ioni di Pd incorporati, un'ulteriore rimozione di O implica la riduzione di Ce^{4+} a Ce^{3+} per i due atomi superficiali di Ce adiacenti alla vacanza di ossigeno in questione.

Secondo questa logica, un sito $3Pd^{4+}$ sarà costituito da 3 atomi di palladio inseriti, senza la formazione di nessuna vacanza di ossigeno, $2Pd^{4+}/1Pd^{2+}$ implicherà una vacanza di ossigeno, $1Pd^{4+}/2Pd^{2+}$ due vacanze su tre Pd inseriti, $3Pd^{2+}$ tre vacanze di ossigeno. Le energie risultanti per queste configurazioni sono riportate in Figura 6.21a), dove è possibile visualizzare i diversi contributi alla barriera complessiva, cioè quello di attivazione e quello di formazione.

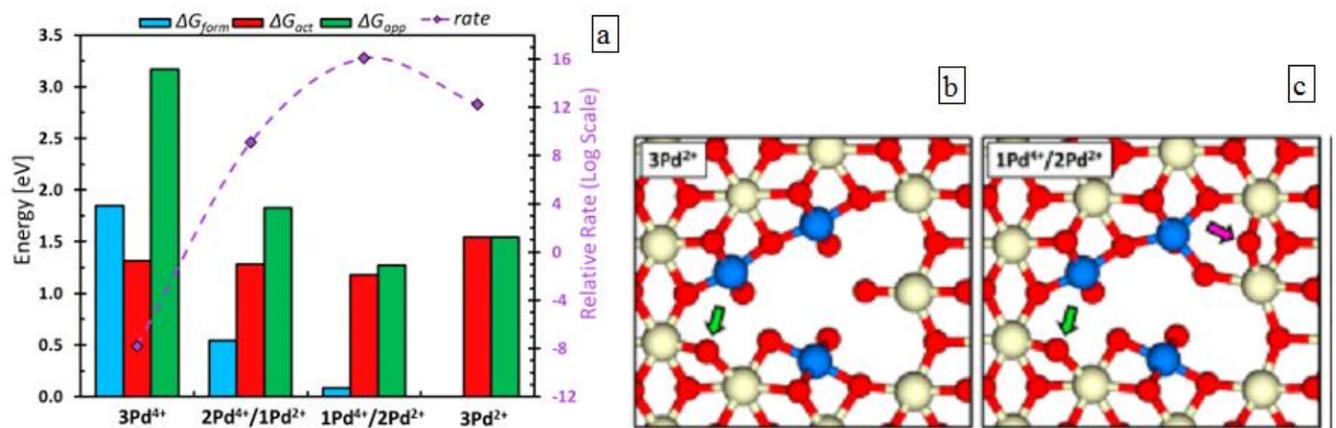


Figura 6.21: Immagine tratta da [97]. a) Energie di formazione, attivazione, barriera totale apparente rispettivamente in blu, rosso, verde, per catalizzatori con diversi contenuti di ioni Pd²⁺ e Pd⁴⁺. b) Struttura della superficie di un catalizzatore di palladio e ceria contenente tre ioni Pd²⁺, più stabili; c) struttura della superficie di un catalizzatore di palladio e ceria contenente uno ione Pd⁴⁺ e due Pd²⁺, più attiva. Le frecce verdi indicano il sito favorevole per l'adsorbimento di idrogeno durante l'attivazione del metano, quella rosa corrisponde ad ulteriore ossigeno adsorbito sulla superficie mostrata in c) rispetto a quella mostrata in b).

Anche se la presenza di soli Pd²⁺ è associata ad una maggiore stabilità, quindi ad energia di formazione nulla, l'energia di attivazione risulta maggiore rispetto a quella in presenza di Pd⁴⁺. Il bilancio tra i due contributi porta quindi ad avere come stato più vantaggioso 1Pd⁴⁺/2Pd²⁺, al quale corrisponde una maggiore velocità relativa nello step limitante per l'ossidazione del metano, cioè l'attivazione del legame C-H (Figura 6.21b)). Lo stato Pd⁴⁺, quindi, è un centro di riduzione che facilita l'estrazione di H, l'atomo di O associato è molto reattivo ed attiva legame C-H. Il calcolo è sviluppato a 400 K, P_{O₂}=0,01 atm e P_{CH₄}=0,01 atm, ma può essere generalizzato ad altri range di pressione e temperatura. Nella ricerca delle fasi stabili e attive in condizioni diverse, i risultati sono differenti per le superfici della ceria (111) e (110), ma parecchie analogie sono presenti, rendendo le conclusioni sull'attivazione del metano abbastanza simili sulle due facce. In particolare, la regione a righe in Figura 6.22, che comprende condizioni operative classiche, mostra la barriera di attivazione apparente minore per Pd⁴⁺ presente assieme a Pd²⁺, nonostante la maggior stabilità di Pd²⁺ (le quantità di Pd⁴⁺ e Pd²⁺ favorite sono diverse per le due superfici). Nella combustione catalitica del metano a bassa temperatura, quindi, il ruolo di Pd⁴⁺ sembra fondamentale in ogni caso. Nelle condizioni di interesse (400-600 K e P_{O₂} tra 10⁻⁴ e 1 atm), comunque, il palladio incorporato nel reticolo della ceria è stabile.

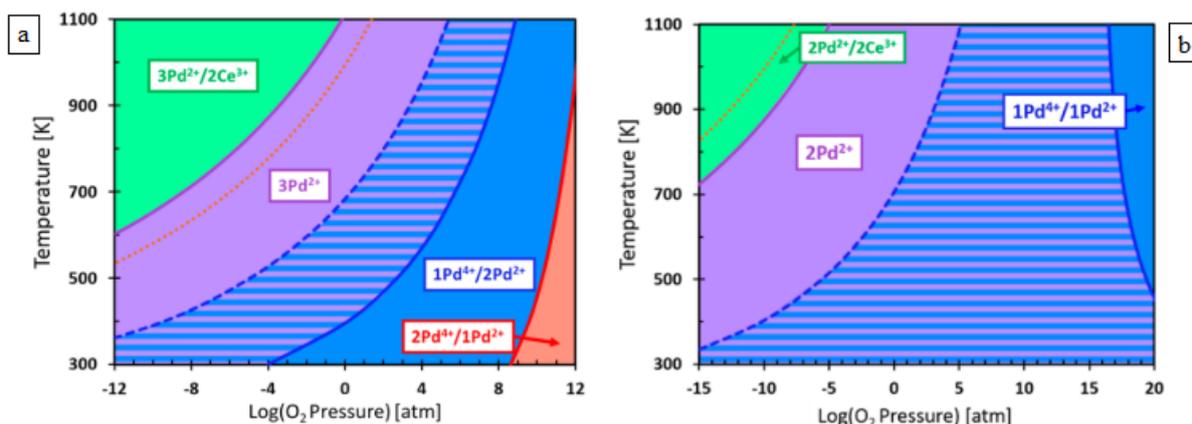


Figura 6.22: Immagine tratta da [97]. Diagrammi di fase di catalizzatori con palladio e ceria realizzati con ab initio thermodynamics, che mostrano le fasi stabili e/o attive in varie condizioni di temperatura e pressione parziale di ossigeno: a) superficie (111) e b) superficie (110). La regione a righe corrisponde ad una barriera di attivazione apparente minore per Pd^{4+} presente assieme a Pd^{2+} nonostante la maggior stabilità di Pd^{2+} . La linea tratteggiata arancione indica il limite inferiore per avere la presenza di Pd^0 .

Altre informazioni più specifiche possono essere dedotte:

- cluster di $(\text{PdO})_3$ supportati sono meno stabili di 3Pd^{2+} su ceria (111) per tutti i valori di pressione e temperatura spazati: il palladio ossidato incorporato nel reticolo della ceria è quindi più stabile rispetto a cluster $(\text{PdO})_x$ supportati;
- ad alta temperatura si osserva la riduzione dapprima di Pd, poi di Ce e, superato un certo valore (condizioni delimitate al di sopra della linea tratteggiata arancione in Figura 6.22), si ha anche Pd metallico, formatosi per migrazione dal reticolo della ceria e sinterizzazione in cluster metallici, in condizioni riducenti.

Un'analisi delle superfici di PdO, in particolare su quella (101), molto più attiva delle altre, porta alla conclusione che l'attivazione del metano su PdO(101) attraverso Pd^{4+} è rilevante solo in condizioni estremamente ossidanti: gli ioni Pd^{4+} della superficie di PdO(101) non beneficiano dell'effetto della ceria, che stabilizza nella sua struttura fluorite una coordinazione ottaedrica dell'ossigeno. Infine, Colussi et al.[56] avevano identificato una struttura 2Pd^{2+} sulla superficie (110) della ceria, identica a quella trovata nel presente studio, che risulta per la faccia (110) effettivamente stabile a bassa temperatura praticamente per ogni pressione che abbia un senso fisico. La mancata osservazione di Pd^{4+} , che invece fornisce la migliore barriera di attivazione apparente quasi in tutta la regione a bassa temperatura, è dovuta al fatto che esso è stabile solo ad altissime pressioni.

Nonostante lo studio teorico non possa essere sostitutivo di osservazioni sperimentali, i risultati sopra descritti rappresentano un interessante modello di un catalizzatore con palladio incorporato nella ceria: questa superficie mista potrebbe costituire un'approssimazione ragionevole per le regioni all'interfaccia tra cluster di Pd e supporto di ceria, che potrebbero essere la chiave dell'elevata attività di sistemi reali palladio/ceria, come quello di Cargnello et al. [30] e di Colussi et al. [56]. Questi due gruppi di ricerca ottengono sperimentalmente, i primi con una struttura core-shell, i secondi con la super-cella illustrata in Figura 6.18 e 6.19 di un campione preparato per SCS, barriere di attivazione simili a quelle qui riportate e velocità maggiori quando l'interazione palladio-ceria è massima; i risultati sono mostrati in Tabella 6.4.

Tabella 6.4: Energie di attivazione del metano su vari catalizzatori preparati.

Catalizzatore	E_{att} (kJ/mol)
Pd-Ceria, SCS [56]	169
Pd@Ceria/H-Allumina [30]	120
1Pd ⁴⁺ /2Pd ²⁺ [97]	123

Sicuramente l'interfaccia ceria-palladio ha un ruolo significativo, ma l'attivazione in sé non è influenzata più di tanto, come dimostrano le barriere di attivazione simili per sistemi intrinsecamente diversi. In sintesi, si è dimostrato che lo stato superficiale Pd²⁺ è il più stabile termodinamicamente in condizioni di reazione, ma la barriera di attivazione apparente è minore se l'attivazione di C-H è preceduta dall'ossidazione di Pd²⁺ a Pd⁴⁺. Incorporare palladio nella ceria, quindi, consente la transizione fra tali stati ionici del palladio, con ottime prestazioni catalitiche. L'interfaccia non sembra essere un fattore chiave nell'attivazione del metano su catalizzatori palladio/ceria, al contrario delle specie ioniche del palladio Pd²⁺ e Pd⁴⁺ che, disperse nella ceria, contribuiscono ad evitare la disattivazione per decomposizione di PdO in Pd [56]. La stabilizzazione di tali specie ioniche è tuttavia difficile e la segregazione in cristalliti di PdO o Pd è un fenomeno comune ad alta temperatura, che si traduce in una diminuzione dell'attività. Nonostante le maggiori evidenze in letteratura della fase Pd²⁺, il ruolo di Pd⁴⁺ potrebbe essere molto importante [97]. Le basse barriere di attivazione del metano per il sistema descritto all'inizio di questa sezione, illustrato in Figura 6.16 [96], in cui ioni Pd⁴⁺ sono stabilizzati in cluster PdO_x parzialmente incorporati nel reticolo della ceria, non sono l'unico caso di stabilizzazione di Pd⁴⁺. Trovarelli et al. [100] realizzano un catalizzatore dalle ottime performance con una sintesi meccanica e riescono effettivamente ad osservare ioni Pd⁴⁺ sulla ceria. In conclusione, la combinazione di palladio e ceria porta a numerosissime strutture possibili ed il ruolo di specie ioniche di palladio incorporate nella ceria si rivela fondamentale per l'ossidazione del metano.

6.4 Tipologie di sintesi per sistemi palladio/ceria e prestazioni

In letteratura si trovano diversi tipi di preparazione per catalizzatori palladio/ceria, le combinazioni possibili dell'ossido di cerio quale supporto con il metallo sono innumerevoli. È pratica comune preparare la ceria con sintesi SCS oppure acquistarla, quindi impregnarla con il palladio; in alcuni casi la sintesi del supporto è di tipo idrotermale, in altri di tipo meccanico. Spesso i precursori di palladio e ceria sono miscelati in un'unica sintesi, in altri casi si decide di depositare nanoparticelle di palladio dalle dimensioni controllate, preparate a partire da Pd(acac)₂ in presenza di solventi e tensioattivi, sul supporto, attraverso un solvente organico come l'esano [69], [101]. Trovarelli et al. preparano una ceria policristallina per precipitazione dei nitrati in presenza di H₂O₂ e NH₄OH [100], [65]. Xiao et al. [102] sintetizzano catalizzatori molto performanti per deposizione-precipitazione, aggiungendo una soluzione acquosa di Na₂CO₃ ad una di PdCl₂ e polvere di CeO₂. Altri autori realizzano strutture core-shell nelle quali la ceria avvolge un cuore di palladio, massimizzando l'interfaccia. Questo paragrafo ha lo scopo di presentare le tipologie di sintesi più comuni e di caratterizzare i catalizzatori ottenuti con i vari metodi.

6.4.1 Impregnazione del supporto

Spesso si decide di impregnare i supporti di ceria con una soluzione del precursore metallico, buon compromesso tra la semplicità e l'efficacia del metodo. Esistono due tipi di impregnazione: *wet* e *incipient wetness impregnation*. Nel primo caso il supporto solido viene aggiunto ad una soluzione contenente il precursore del metallo, i pori del catalizzatore risultano saturi della soluzione e vengono essiccati ad alta temperatura, eventualmente calcinati. Nel secondo caso, molto comune perché la deposizione risulta più controllata che nel precedente, si fa cadere goccia dopo goccia la soluzione di precursore metallico sul supporto, in modo da riempirne le porosità interne, quindi si sottopone il catalizzatore ad essiccamento ed eventuale calcinazione. Spesso si parte da ceria commerciale e la si impregna con il palladio, ottenendo velocemente il catalizzatore desiderato. Semplicemente, per *incipient wetness impregnation* si è ottenuto un catalizzatore con un singolo atomo di palladio sulla ceria [91]. Colussi et al. [103] riportano i risultati di un'analisi H₂-TPR effettuata su ceria commerciale impregnata (Figura 6.23): la regione a bassa temperatura (da -40 a 150°C) è associata alla riduzione di specie di palladio, quella a media temperatura (300-600°C) alla riduzione della ceria superficiale e quella ad alta temperatura (>650°C) alla riduzione di ceria di bulk. La presenza di un solo picco acuto di riduzione del palladio indica che questo è presente in forma piuttosto omogenea, altrimenti si osserverebbero più probabilmente picchi multipli o frastagliati.

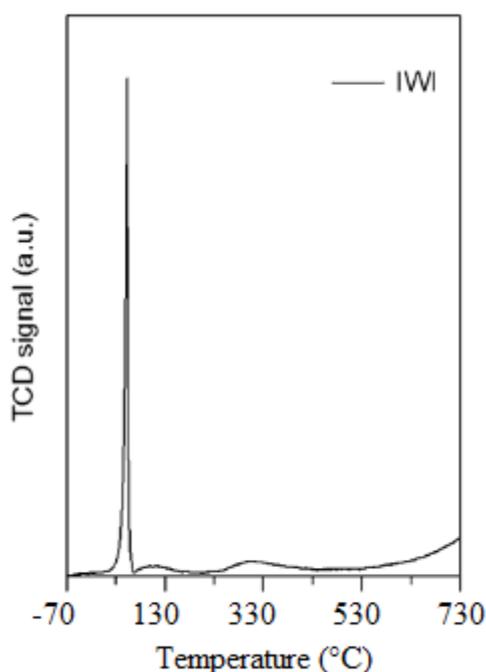


Figura 6.23: Immagine tratta da [103]. H₂-TPR per un catalizzatore al palladio (2% wt) impregnato a partire dal suo nitrato, supportato su ceria commerciale e calcinato a 900°C. Condizioni: raffreddamento con 35 ml/min di azoto liquido in Ar e successivo riscaldamento con rampa di 10°C/min con un flusso di 4% H₂ in Ar.

Lo stesso gruppo di ricerca riporta anche i risultati di un'analisi TPO (il terzo ciclo è scelto come rappresentativo) effettuata per un catalizzatore di ceria policristallina preparata per precipitazione in presenza di H₂O₂ e NH₄OH ed impregnata con palladio [24] (Figura 6.24).

In fase di riscaldamento si identificano due picchi di decomposizione di PdO a Pd, in fase di raffreddamento un singolo picco di ri-ossidazione; in precedenza erano stati osservati su un campione di allumina dopata con ceria impregnato con palladio quattro picchi di decomposizione, quello a più alta temperatura attribuito alla riduzione di specie di palladio in stretto contatto con la superficie del supporto [43], ed anche in questo caso [24] dal picco ad alta temperatura si possono dedurre informazioni sull'interazione più o meno intima tra palladio e ceria.

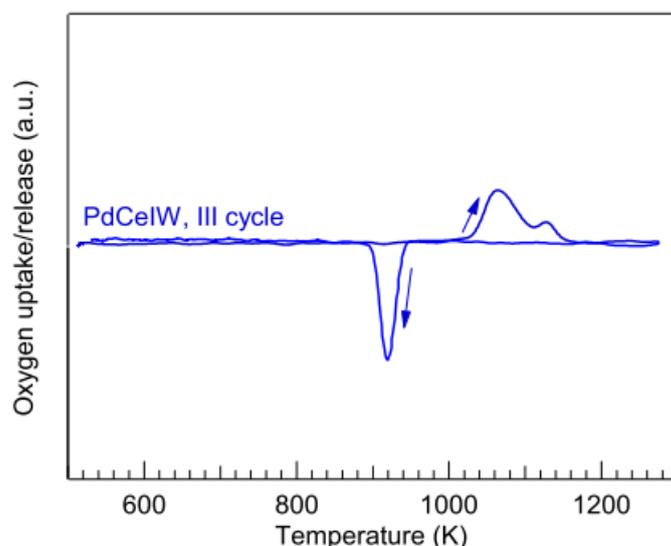


Figura 6.24: Immagine tratta da [24]. TPO di un catalizzatore di ceria policristallina impregnata con palladio. Condizioni: 60 ml/min di un flusso di 2% O₂ in N₂, rampe di 10°C/min.

Quello dell'impregnazione non è certamente l'unico modo per depositare sul supporto la fase attiva -ad esempio Guo et al. [80] utilizzano una riduzione-decomposizione, secondo cui disperdono della polvere di ceria in acqua ed aggiungono un agente riducente (N₂H₄ o HCHO) e nitrato di palladio per realizzare un catalizzatore Pd/CeO₂-, ma è probabilmente quello più diffuso.

6.4.2 Solution Combustion Synthesis

I catalizzatori palladio/ceria preparati per SCS sono tra quelli che presentano migliore attività per l'ossidazione del metano. Questo metodo consiste nel mescolare i precursori della ceria ed eventualmente del palladio in soluzione con un combustibile, ad esempio l'urea, e di lasciare avvenire la combustione, che si realizza con lo sviluppo di un gas, il quale fa da volano termico ed asporta rapidamente il calore prodotto, prevenendo la sinterizzazione, in modo da formare dei nanocristalli di catalizzatore. Se si paragonano le prestazioni di catalizzatori palladio/ceria preparati per SCS con quelle di ceria commerciale impregnata con palladio per *incipient wetness impregnation*, i primi in genere portano a risultati decisamente migliori [56]. Il gruppo di Trovarelli et al. adotta una sintesi SCS che prevede (NH₄)₂Ce(NO₃)₂ e Pd(NO₃)₂ come precursori di ceria e palladio e acido ossalico diidrazina (C₂H₆N₄O₂, ODH) come combustibile, per produrre catalizzatori con un contenuto finale di palladio da 1 a 1,7%. I catalizzatori così ottenuti mostrano un'ottima conversione e assenza di disattivazione in seguito ad un aging fino a 15 ore a 900°C [56]. Paragonandoli alla ceria commerciale

impregnata con il palladio e calcinata a 90°C, le temperature di light-off sono nel range 250-270°C per i campioni SCS, 280-310°C per quelli impregnati (IWI). L'aspetto più interessante è che la conversione completa si ottiene circa 100°C prima per i catalizzatori SCS rispetto a quelli IWI. Le curve di light-off per i due sistemi sono mostrate in Figura 6.25.

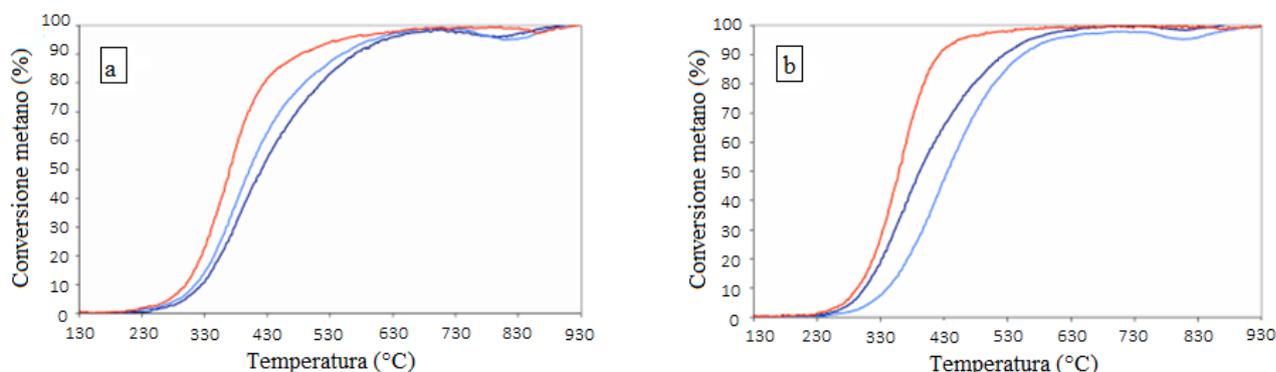


Figura 6.25: Immagine tratta da [56]. Curve di conversione del metano per catalizzatori a base ceria contenenti: a) 1% wt di palladio; b) 1,7% wt di palladio. I catalizzatori sono sintetizzati per SCS a partire dai precursori di palladio e ceria, oppure per incipient wetness impregnation di due tipi di ceria commerciali (la prima con area superficiale minore), sintesi indicate rispettivamente dai colori rosso, azzurro, blu. Condizioni: 0,5% CH₄ e 2% O₂ in He, rampa di 10°C/min.

Un'analisi TPO (il terzo ciclo è scelto come rappresentativo, Figura 6.26) è effettuata per confrontare l'ossigeno rilasciato e quello acquisito dalla ceria: per i campioni SCS si osserva che una buona porzione di PdO presente inizialmente (6-13%wt) non è coinvolta nella trasformazione da PdO a Pd: si suggerisce che la maggiore reattività degli SCS sia legata proprio a questi siti attivi Pd-O stabili. In particolare, si calcola che $3,59 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol O}_2/\text{g}_{\text{Pd}}$ sono rilasciate dal catalizzatore IWI con 1% di palladio e solamente $3,12 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol O}_2/\text{g}_{\text{Pd}}$ dal corrispondente realizzato per SCS.

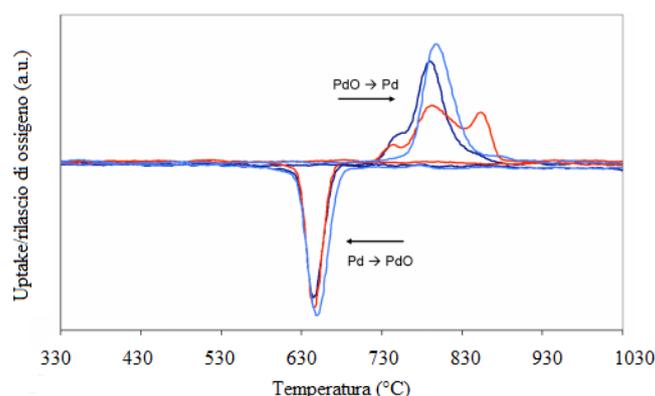


Figura 6.26: Immagine tratta da [56]. TPO di catalizzatori al palladio (1,7 %wt) su ceria, preparati per SCS a partire dai precursori di palladio e ceria, oppure per incipient wetness impregnation di due tipi di ceria commerciali (la prima con area superficiale minore), sintesi indicate rispettivamente dai colori rosso, azzurro, blu. Condizioni: flusso di 60 ml/min con 2% O₂ in N₂, rampe di 10°C/min.

Gli autori propongono che la super-cella stabile con ioni Pd^{2+} incorporati nella ceria, osservata nel catalizzatore SCS ed illustrata in Figura 6.18 e 6.19, sia una struttura stabile Pd-O-Ce che non è coinvolta nella trasformazione reversibile PdO/Pd ed identificano questa come possibile causa della migliore attività. Altra analisi interessante è quella XRD, che nel caso del campione SCS con 1,7% di palladio permette di identificare, a fronte di riscaldamento e successivo raffreddamento, la dinamica PdO→Pd→PdO (Figura 6.27).

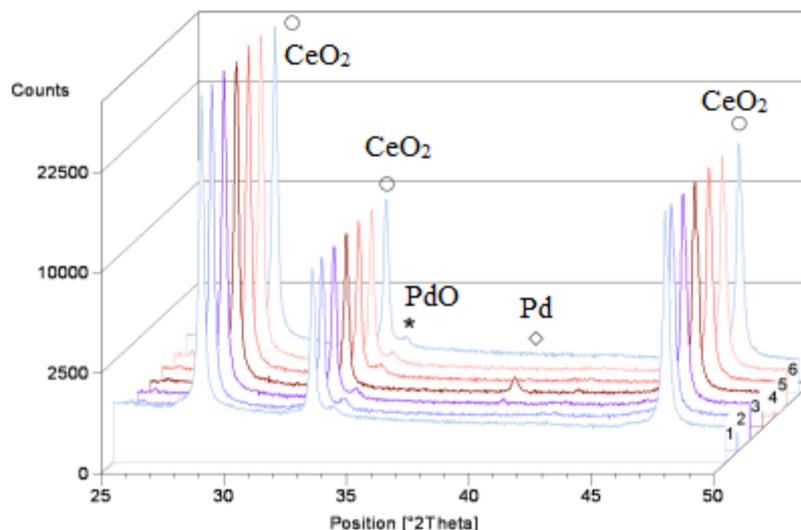


Figura 6.27: Immagine tratta da [56]. Profili XRD in situ di un catalizzatore al palladio (1,7% wt) e ceria preparato per SCS, dai quali si osserva la dinamica di riduzione e ri-ossidazione di PdO e Pd. I profili 1, 2, 3, 4 si riferiscono rispettivamente a temperature durante il riscaldamento pari a 50°C, 420°C, 767°C, 827°C; i profili registrati durante il raffreddamento 5, 6, 7 sono relativi a temperature rispettivamente pari a 627°C, 587°C e 50°C.

Lo stesso gruppo successivamente pubblica un altro studio che paragona catalizzatori SCS preparati con la stessa procedura e IWI realizzati impregnando ceria policristallina ottenuta per precipitazione in presenza di H_2O_2 e NH_4OH e calcinando a 900°C, entrambi con un contenuto di palladio pari a 1% [65]. Tali campioni mostrano in generale aree superficiali piuttosto basse, minori rispetto ai corrispondenti di ceria pura, come riportato in Tabella 6.5. le motivazioni della diminuzione dell'area superficiale sono diverse per i vari catalizzatori: per quelli impregnati, bagnare la superficie può portare alla chiusura o alla riduzione della dimensione dei pori, mentre per quelli SCS la reazione esotermica porta a temperature che abbassano il valore dell'area. Le aree BET si rivelano comunque leggermente maggiori per i campioni SCS rispetto a quelli impregnati.

Tabella 6.5: tratta da [65]. Aree BET e OSC per catalizzatori a base ceria, eventualmente con palladio (1% wt), preparati per SCS a partire dai nitrati o per precipitazione (CP) e successiva impregnazione a partire dal nitrato di palladio. I campioni impregnati sono calcinati a 900°C.

Catalizzatore	Area BET (m ² /g)	OSC @ 450°C (mmol O/ g _{cat})
CeO ₂ SCS	10,4	-
CeO ₂ CP	4,7	-
PdCe SCS	6,6	0,063
PdCe IWI	3,8	0,038

Grazie ad analisi termogravimetrica si riesce a determinare anche l'OSC dei catalizzatori: quello SCS presenta una maggiore OSC, probabilmente a causa della struttura maggiormente difettiva. Anche la curva di light-off del campione SCS è un po' migliore rispetto a quella dell'impregnato, ma soprattutto la velocità di reazione del primo (39,1 μmol CH₄/g_{Pd} a 290°C) è significativamente maggiore di quella del secondo (18,6 μmol CH₄/g_{Pd} a 290°C). Le due curve di conversione (Figura 6.28, il secondo ciclo è scelto come rappresentativo) presentano in fase di raffreddamento una tipica perdita di attività dovuta alla riduzione di PdO e all'isteresi nella ri-ossidazione.

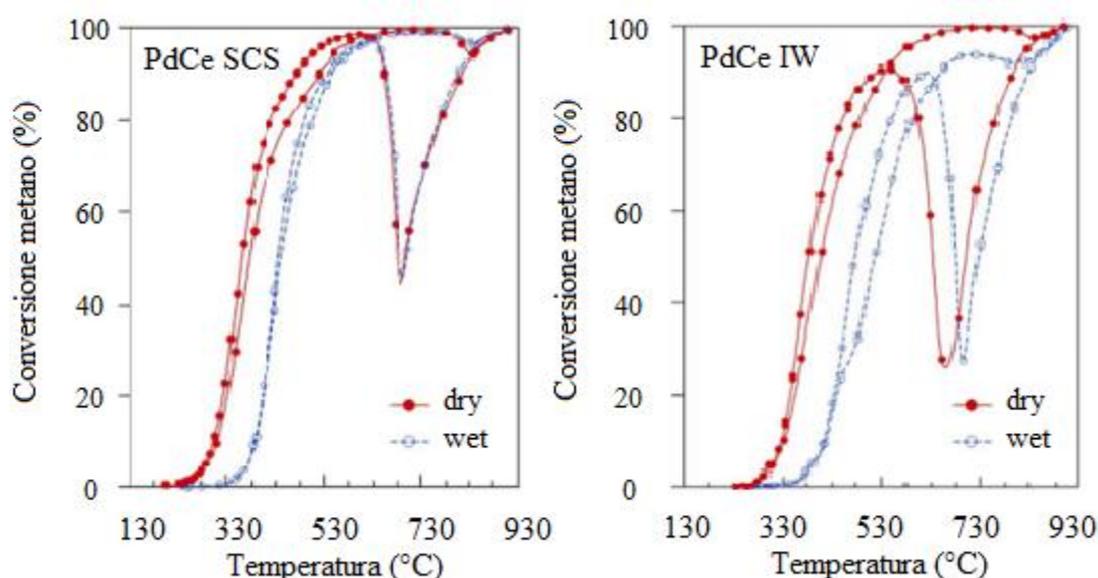


Figura 6.28: Immagine tratta da [65]. Conversione del metano per catalizzatori al palladio (1% wt) su ceria, preparati per SCS a partire dai nitrati o per impregnazione con nitrato di palladio di ceria policristallina. Condizioni dry: 180 ml/min di una miscela contenente 0,5 % CH₄ e 2% O₂ in He, 10°C/min. Condizioni wet analoghe a quelle dry, ma con un 10% di H₂O vapore. GHSV pari a circa 200 000 h⁻¹.

Anche in questo caso un'analisi TPO (Figura 6.29, il terzo ciclo è scelto come rappresentativo) rivela più picchi distinti (tre) di riduzione del palladio per i campioni SCS, mentre per quelli IWI il picco è uno solo, ad una temperatura intermedia rispetto a quelle SCS.

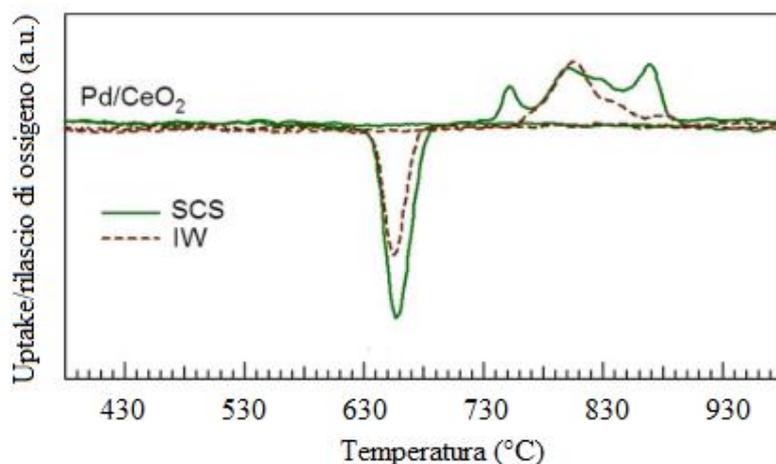


Figura 6.29: Immagine tratta da [65]. Profilo TPO per catalizzatori al palladio (1% wt) su ceria, preparati per SCS a partire dai nitrati e per impregnazione, a partire da nitrato di palladio, di ceria policrisallina. Condizioni: 2% O₂ in N₂, 10°C/min.

I tre picchi distinti sono attribuiti a specie di ossido di palladio diverse o con grado di interazione con il supporto differente [43], mentre il picco singolo è indice di maggiore uniformità di specie. La conferma della presenza di specie meno uniformi nel campione SCS arriva dall'analisi H₂-TPR (Figura 6.30): a bassa temperatura i picchi di riduzione del palladio sono due, indice di una maggiore riducibilità di PdO. Si potrebbe pensare che a circa 10°C si riduca PdO_x ben disperso, quindi attorno a 30°C sia la volta di PdO più stabili interagenti con il supporto, oppure semplicemente la distinzione potrebbe essere dovuta ad una distribuzione non uniforme delle particelle PdO. Si osserva in entrambi i campioni un picco negativo, attribuito alla riduzione di idruri di palladio formati in presenza di idrogeno. Sempre nella zona a bassa temperatura (sotto i 230°C) potrebbe avvenire una riduzione parziale della ceria.

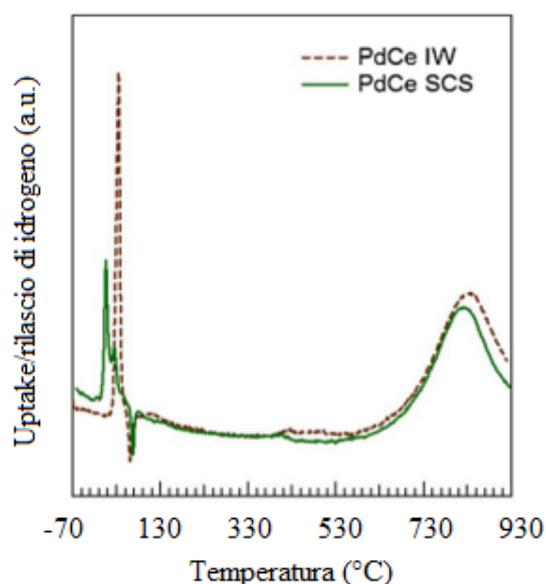


Figura 6.30: Immagine tratta da [65]. H₂-TPR per catalizzatori al palladio (1% wt) su ceria, preparati per SCS a partire dai nitrati e per impregnazione a partire da nitrato di palladio di ceria policrisallina. Condizioni: pretrattamento in aria a 350°C per 1 ora, raffreddamento a -80°C con azoto liquido e spurgo con azoto gassoso per 10 min; flusso di 35 ml/min di 5% H₂ in N₂, rampa di 10°C/min.

Ci si può interrogare su quali siano sommariamente i motivi per le elevate performance di catalizzatori preparati con SCS. Una prima ragione potrebbe essere la formazione della supercella Pd-O-Ce in cui Pd sostituisce alcuni atomi di Ce [56], confermata anche da Mayernick et al. [93], [52], una seconda la presenza di vacanze di ossigeno dovute all'incorporazione di ioni metallici nel reticolo della ceria. Infine, non è da escludere un effetto benefico della sinergia tra le varie fasi di palladio presenti, quali Pd²⁺ dispersi, Pd e PdO [104], [105]. Sebbene sia difficile controllare l'influenza dei vari parametri della SCS (combustibile, precursori, temperatura) perché la reazione è veloce e molto esotermica, Colussi et al. propongono uno studio al variare del precursore di palladio impiegato [103], utilizzando ancora il nitrato Pd(NO₃)₂, quindi il cloruro PdCl₂ e l'acetato Pd(O₂CCH₃)₂, mantenendo (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ per la ceria e ODH come combustibile. Per confronto, si utilizza un campione IWI ottenuto per impregnazione di ceria commerciale, in modo analogo a quando descritto sopra. Ciò che si osserva con la combustione del metano è una maggiore attività di tutti i campioni SCS rispetto a quello IWI (si selezionano i risultati del secondo ciclo catalitico, per evitare effetti di sinterizzazione e ridispersione di palladio, Figura 6.31).

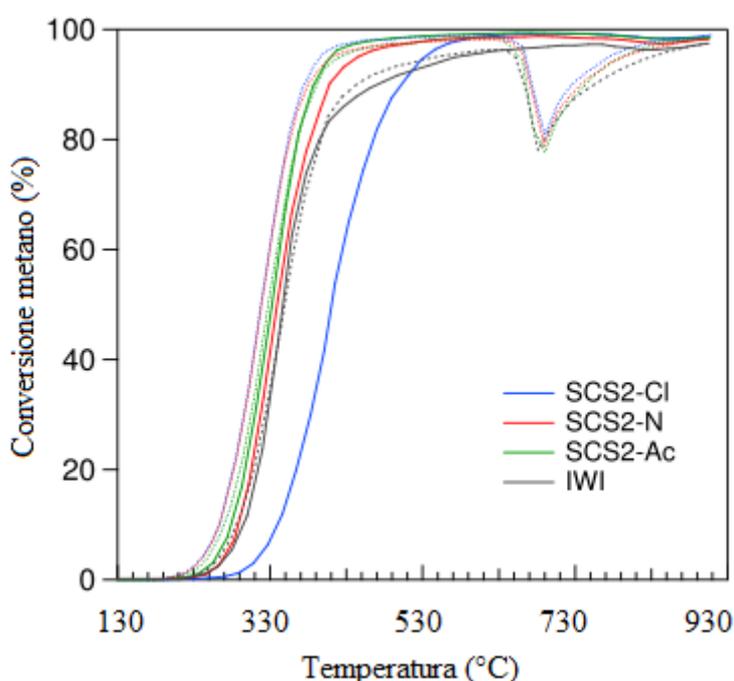


Figura 6.31: Immagine tratta da [103]. Conversione del metano per catalizzatori al palladio (1,4-2% wt) e ceria, preparati per impregnazione di ceria commerciale a partire da nitrato di palladio oppure per SCS a partire da nitrato di ceria e vari precursori del palladio: PdCl₂ (Cl), Pd(NO₃)₂ (N), Pd(O₂CCH₃)₂ (Ac). Condizioni: reattore a ricircolo con rapporto di riciclo pari a 35, 40 ml/min di una miscela di 0,5% CH₄ e 2% O₂ in He.

Il precursore di palladio per i campioni SCS non è molto rilevante nell'attività. Si vuole capire se il motivo della maggiore attività sia legato ad una particolare struttura della ceria formata con SCS, ma impregnando con palladio della ceria-SCS le velocità di reazione sono simili a quelle ottenute con IWI, ciò porta all'esclusione di questa ipotesi. Si guarda quindi allo stato di ossidazione del palladio, osservato da analisi XRD ma soprattutto da XPS (sintesi dei risultati riportata in Tabella 6.6).

Tabella 6.6: tratta da [103]. Risultati di analisi XPS su catalizzatori palladio/ceria appena sintetizzati (freschi) e dopo un ciclo di reazione (usati). Sintesi per impregnazione di ceria commerciale a partire da nitrato di palladio oppure per SCS a partire da nitrato di ceria e vari precursori del palladio: PdCl₂ (Cl), Pd(NO₃)₂ (N), Pd(O₂CCH₃)₂ (Ac).

Catalizzatore	Pd ⁰ (%)	PdO _x (%)	Pd ^{II} (%)
IWI fresco	0	22.6	77.4
SCS-N fresco	10.6	81.1	8.3
SCS-Cl fresco	20.9	79.1	0
SCS-Ac fresco	24.7	66.5	8.8
IWI usato	-	13.7	86.3
SCS-N usato	-	19.6	80.4
SCS-Cl usato	-	28.5	71.5
SCS-Ac usato	-	17.0	82.9

Dai risultati è evidente che Pd⁰ è presente solo nei campioni SCS prima della reazione con il metano e che, in generale, i campioni SCS hanno una maggior quantità di specie PdO_x. È interessante notare che PdO è presente inizialmente nel catalizzatore IWI in quantità molto maggiore che in quelli SCS, addirittura assente quando il precursore è il cloruro, mentre in seguito all'ossidazione le diverse sintesi portano ad avere una quantità simile di PdO. Un'analisi Rietveld a partire da XRD indica che i catalizzatori SCS hanno caratteristiche strutturali compatibili con la presenza di una soluzione solida in cui il palladio è parzialmente incorporato nella ceria. Con HRTEM, poi, si riesce ad osservare la super-cella [56] solamente quando si effettua una sintesi SCS con nitrato di palladio come precursore, generata dalla parziale sostituzione di Ce⁴⁺ con Pd²⁺, con contemporanea creazione di O_v ordinate (Figura 6.32).

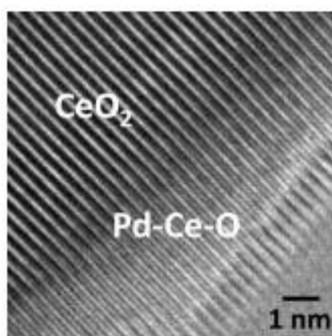


Figura 6.32: Immagine tratta da [103]. Super-cella Pd-Ce-O osservata con HRTEM per un catalizzatore palladio/ceria preparato per SCS a partire dai nitrati.

La super-cella non è invece osservata quando nella sintesi SCS si usano il cloruro o l'acetato come precursori. Guardando alle entalpie di combustione dei reagenti nella sintesi, quando si usa nitrato si ha una maggiore esotermicità, che potrebbe quindi avere un ruolo nella formazione delle super-celle. Altri aspetti sulle specie di palladio presenti nei catalizzatori possono essere dedotti da analisi H₂-TPR e TPO, mostrate in Figura 6.33.

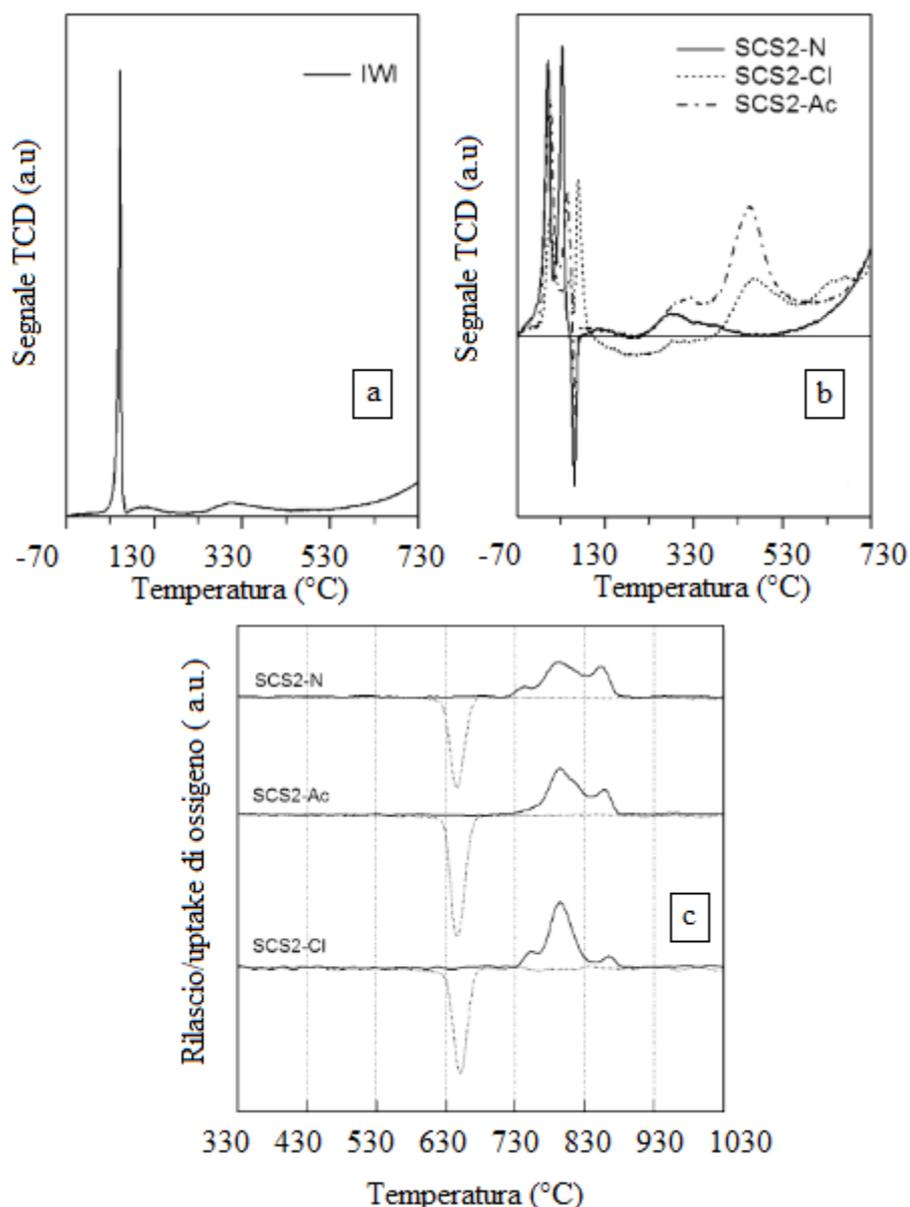


Figura 6.33: Immagine tratta da [103]. a) e b): H₂-TPR per catalizzatori al palladio e ceria, preparati per impregnazione di ceria commerciale a partire da nitrato di palladio oppure per SCS a partire da nitrato di ceria e vari precursori del palladio: PdCl₂ (Cl), Pd(NO₃)₂ (N), Pd(O₂CCH₃)₂ (Ac). Condizioni: raffreddamento con 35 ml/min di azoto liquido in Ar e successivo riscaldamento con rampa di 10°C/min con un flusso di 4% H₂ in Ar. c) Profili TPO (terzo ciclo) dei campioni SCS; condizioni: 60 ml/min di 2% O₂ in N₂, rampa di 10°C/min.

In particolare, nella H₂-TPR ciò che distingue i campioni SCS è la varietà dei picchi a bassa temperatura, attribuiti alla riduzione delle specie di palladio: questa risulta più semplice rispetto al catalizzatore IWI e la presenza di più picchi indica la disomogeneità delle specie di palladio. Il metallo nobile, con ogni probabilità, mostra condizioni di ossidazione diverse, causate dalla distribuzione di PdO non uniforme o dall'inclusione di PdO nel reticolo. Per i campioni con precursori nitrato e acetato, i due picchi di consumo di H₂ seguiti dal suo rilascio sono assegnati alla decomposizione di idruri di palladio. Dall'analisi TPO, infine, si ha una conferma di specie PdO diverse o con coordinazioni diverse per i catalizzatori SCS, data dal rilascio di ossigeno in step separati.

In sintesi, il precursore di palladio per la sintesi SCS non è molto rilevante nell'attività. Poiché con XPS si osserva uno stato di ossidazione del palladio maggiore inizialmente per il campione IWI, ma dopo un ciclo di combustione simile per tutti i catalizzatori sintetizzati, non sembra essere di estrema importanza lo stato di ossidazione del palladio per l'attività. Piuttosto, ciò che determina l'attività è la presenza di ioni Pd^{2+} altamente dispersi nel reticolo della ceria, in strutture più o meno ordinate: quando si usa il nitrato, si ha una super-cella ordinata, mentre la sostituzione nel reticolo appare random per i precursori cloruro e acetato. Anche Cargnello et al. [30] attribuiscono l'attività alla presenza di atomi di Pd sotto-coordinati a stretto contatto con la ceria, inoltre Mayernick et al. confermano da un punto di vista teorico che la presenza di ioni di palladio sostituzionali nel reticolo della ceria abbassa l'energia di formazione delle vacanze di O e quella di adsorbimento del metano, come mostrato nella sezione 6.3.2 [52], [93].

I risultati degli studi sopra riportati sono caratteristici per catalizzatori preparati per SCS, ma la varietà di condizioni nelle quali condurre questo tipo di sintesi impedisce senz'altro di generalizzarli. Sebbene Colussi et al. [103] abbiano osservato attività catalitica superiore per i campioni SCS, indipendentemente dal precursore del palladio, Friedrih et al. [95] trovano che questa può variare a seconda del combustibile impiegato nella sintesi. Utilizzando acido tartarico, urea, beta-alanina, acido citrico e ODH, e come precursore del palladio il nitrato, tra i cinque catalizzatori ottenuti, quelli a partire da ODH e acido citrico mostrano una segregazione di cristalliti di PdO sulla superficie della ceria e la presenza di specie PdH_2 , con attività di combustione del metano generalmente maggiore rispetto agli altri tre, per i quali non sono osservate tali caratteristiche. In Figura 6.34 sono visibili le cinque curve di light-off: sotto ai 350°C la conversione è sempre inferiore al 10% e si hanno quindi probabilmente delle limitazioni cinetiche per le quali sono significativi il numero di siti attivi, quindi la dimensione delle particelle (particelle più grandi hanno in genere attività maggiore), mentre a temperature più elevate l'attività dipende da molti parametri del catalizzatore, quali la microstruttura, la porosità, le proprietà redox e la morfologia.

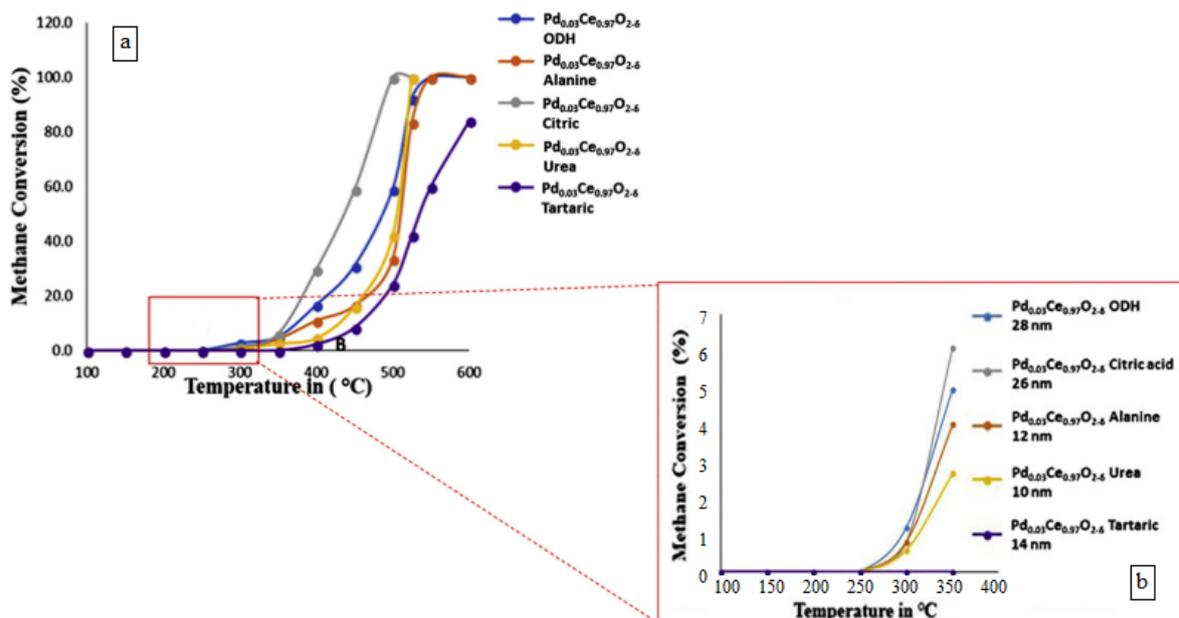


Figura 6.34: Immagine tratta da [95]. a) Conversione del metano per catalizzatori $\text{Pd}_{0.03}\text{Ce}_{0.97}\text{O}_{2.8}$ preparati per SCS usando vari combustibili. Condizioni: 4% CH_4 in aria, GHSV= 15 000 h^{-1} . b) Effetto delle dimensioni dei cristalliti sulla combustione del metano fino a 350°C .

Con un'analisi H₂-TPR è evidente la diversa riducibilità dei catalizzatori SCS preparati a partire da combustibili differenti: in particolare, nella zona a bassa temperatura, con picchi positivi attribuiti alla riduzione di specie PdO_x, per i campioni sintetizzati con ODH e acido citrico si osservano anche picchi negativi dovuti alla decomposizione di idruri di palladio, in accordo con quanto visto da Colussi et al. [103], formati probabilmente a causa di cristalli grandi di PdO. La possibile presenza di specie di Pd ridotte in condizioni di reazione potrebbe abbassare l'energia di attivazione per lo step di de-idrogenazione del CH₄, considerato (sezione 6.3) il rate determining step. Da qui deriva la proposta di un differente meccanismo dell'ossidazione del metano su tali campioni, illustrato in precedenza in Figura 6.14, rispetto a quello suggerito per gli altri tre (Figura 6.13). Dalla TPR sono possibili altre osservazioni, come una diminuzione della temperatura di riduzione della superficie della ceria per il campione sintetizzato con acido tartarico, oltre ad un picco con questo combustibile indicativo dei legami tra PdO_x e CeO₂, suggerendo la presenza di interazioni metallo-supporto forti.

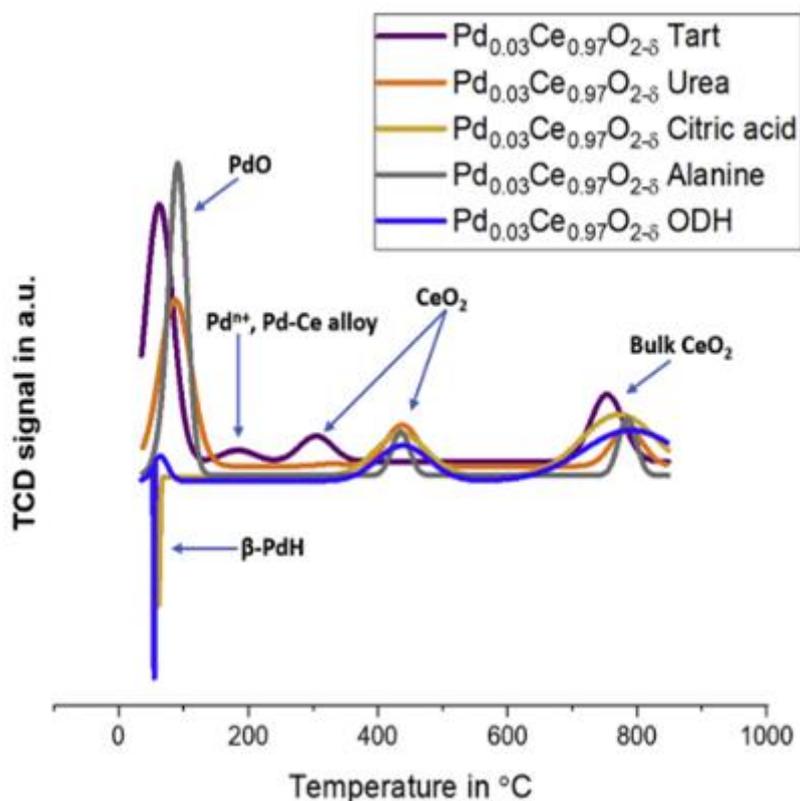


Figura 6.35: Immagine tratta da [95]. Profili H₂-TPR per catalizzatori palladio/ceria preparati per SCS usando vari combustibili. Condizioni: 50 ml/min di una miscela con 5% H₂ in Ar, rampa di 10°C/min.

Combinando numerose analisi ai risultati delle prove catalitiche, si conclude che i catalizzatori con PdO supportato (cioè quelli preparati con ODH e acido citrico) mostrano una proporzionalità diretta tra attività, quantità di PdO_x nel layer più esterno e di O_v, mentre per gli altri tre l'accessibilità delle specie PdO_x e l'area superficiale giocano il ruolo maggiore nella combustione del metano. Una sintesi con acido citrico, inoltre, determina un comportamento peculiare durante un ciclo di riscaldamento e raffreddamento, mostrato in Figura 6.36: in fase di riscaldamento la conversione è prossima al 100% a 500°C, mentre

durante il raffreddamento sorprendentemente si mantiene una conversione quasi totale da questa temperatura fino a circa 350°C. Gli autori suggeriscono come spiegazione la formazione di specie molto attive di tipo PdO_x nel reticolo della ceria e di PdO supportato completamente ossidato, in particolare, servendosi dello studio di Janik et al. [97] presentato nel paragrafo precedente, ipotizzano che durante il raffreddamento le specie PdO_x siano trasformate in PdO₂, con la transizione di Pd²⁺ a Pd⁴⁺, forma più attiva per la combustione del metano.

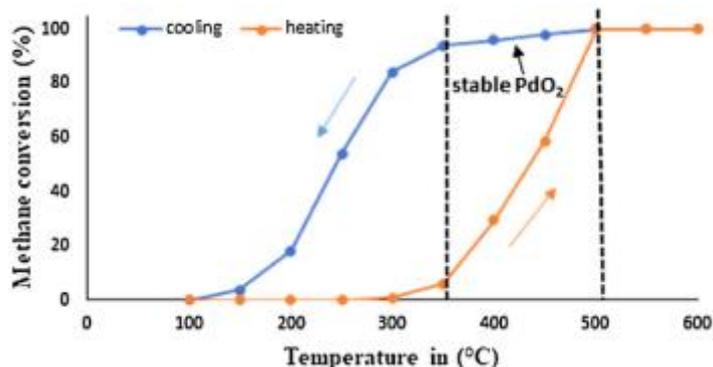


Figura 6.36: Immagine tratta da [95]. Ciclo di combustione del metano per un catalizzatore palladio/ceria preparato per SCS usando acido citrico come combustibile, inviando 4% CH₄ in aria con GHSV= 15 000 h⁻¹.

In conclusione, per quanto le sintesi SCS siano variabili e ricche di possibilità e il range operativo per la combustione del metano molto ampio, questa preparazione consente in generale di ottenere catalizzatori palladio/ceria attivi e relativamente stabili per la reazione in questione. Tale metodo è ampiamente impiegato e considerato tra i migliori in letteratura.

6.4.3 Sintesi meccanico-chimica

Una preparazione meccanico-chimica, effettuata per mezzo di un mulino a biglie in assenza di solvente (*dry ball milling*), è un metodo recentemente esplorato da Trovarelli et al. [24], [100] per sintetizzare catalizzatori palladio/ceria dalle performance ottime. Questo prevede di mescolare meccanicamente, in un mulino a biglie in condizioni controllate, nanoparticelle di palladio (frantumi di Pd black) con una polvere di ceria: evitare l'uso di nitrati di Pd o cloruri ha numerosi vantaggi, quali la riduzione della produzione di rifiuti e dell'impatto ambientale. Secondo questa preparazione, il carico finale di palladio è circa 1% e la ceria (realizzata a partire dal nitrato per precipitazione in presenza di H₂O₂ e NH₄OH) è precedentemente calcinata a 900°C. Con lo stesso metodo si decide di preparare anche un catalizzatore a partire, invece che da Pd black, da PdO. Per confronto, si preparano anche catalizzatori con SCS, utilizzando nitrato di palladio e ODH, e IWI a partire dalla stessa tipologia di ceria impregnata con una soluzione di nitrato di palladio. Le curve di light-off per la combustione del metano in atmosfera lean (Figura 6.37) mostrano il secondo ciclo di riscaldamento/raffreddamento (considerato rappresentativo per l'attività) e, sia per il riscaldamento che per il raffreddamento, il catalizzatore di sintesi meccanico-chimica risulta quello con attività migliore fra tutti. L'andamento durante il raffreddamento è caratteristico della perdita di conversione dovuta alla dinamica di riduzione e ri-ossidazione del palladio.

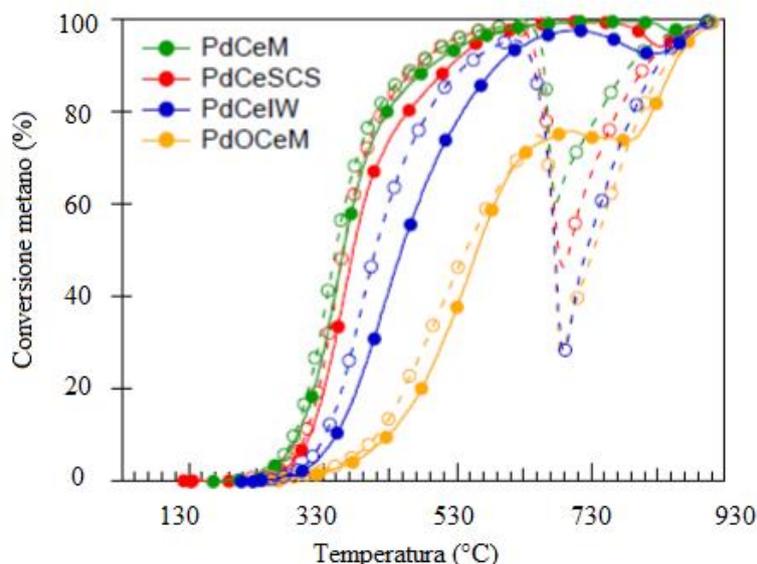


Figura 6.37: Immagine tratta da [24]. Conversione di metano (secondo ciclo) per catalizzatori palladio (1% wt) e ceria preparati per sintesi meccanico-chimica con palladio metallico (PdCeM) o con ossido di palladio (PdOCeM), SCS, impregnazione (IW) del supporto. Condizioni: 0,5% CH₄, 2% O₂ in He, GHSV= 200 000 h⁻¹. Le linee continue indicano il riscaldamento, quelle tratteggiate il raffreddamento.

Soprendentemente, esso si mostra più attivo anche del catalizzatore preparato per SCS, inoltre il campione realizzato per dry ball milling a partire da PdO è nettamente meno performante. La stabilità è verificata grazie a sei cicli di light-off, durante i quali, dal terzo ciclo in poi, il campione in questione mostra una T₁₀ costante ed un comportamento di ossidazione del metano stabile. Si osserva anche che all'aumentare dell'intensità di milling si verificano perdite nelle velocità di reazione, così come con un mix più blando di palladio e ceria, senza sfere di zirconia per la macinazione nel mulino. La preparazione meccanico-chimica presentata è quindi ottimale. La superiorità di questo catalizzatore è visualizzata anche attraverso un'analisi TPO: confrontandolo con il campione IWI (Figura 6.38), quello di sintesi meccanico-chimica presenta un picco di decomposizione di PdO in più, inoltre con maggiore intensità, suggerendo una più intima interazione fra Pd e Ce; il picco di decomposizione ad alta temperatura è tradizionalmente attribuito a specie di palladio in stretto contatto con la superficie del supporto [43].

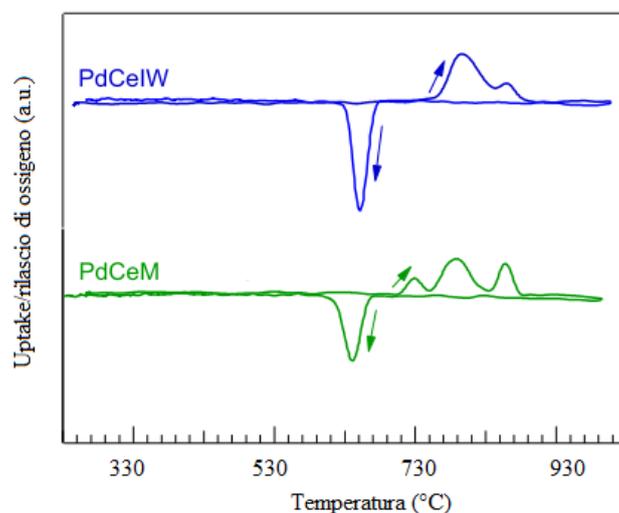


Figura 6.38: Immagine tratta da [24]. Profili TPO (terzo ciclo) per catalizzatori palladio/ceria preparati per sintesi meccanico-chimica (M) e per impregnazione del supporto (IW). Condizioni: 60 ml/min di un flusso di 2% O₂ in N₂, rampe di 10°C/min.

Si sottolinea che l'origine dell'attività superiore del campione preparato per dry ball milling deve risiedere in una specifica caratteristica dell'interfaccia Pd-CeO₂ che viene promossa durante il milling, e non in un comportamento generale dei campioni preparati con una procedura mecano-chimica. Infatti, confrontando catalizzatori palladio/zirconia sintetizzati meccanicamente, non si riscontra una differenza significativa con i corrispondenti campioni SCS e IWI. Lo studio della morfologia del catalizzatore palladio/ceria preparato per dry ball milling (PdCeM) attraverso HRTEM (Figura 6.39) si rivela particolarmente interessante. Al contrario del campione IWI, che mostra nanoparticelle (2nm) di Pd ben disperse su una superficie di ceria, PdCeM è caratterizzata da cristalliti di ceria ricoperti da uno strato amorfo di spessore dai 2 ai 5 nm; tale shell è compatto e perfettamente definito ed un'analisi EDX indica che esso comprende una fase mista Pd-Ce. I cristalliti di ceria coperti da questo layer hanno una morfologia più arrotondata, suggerendo che lo spreading del palladio per miscelazione meccanica ne modifica la superficie. Sullo shell si notano anche alcune particelle più piccole di 5 nm (Figura 6.39b)), analizzando le loro frange a 2,25 e 1,95 Å si trova una corrispondenza con i piani (111) e (200) di Pd metallico.

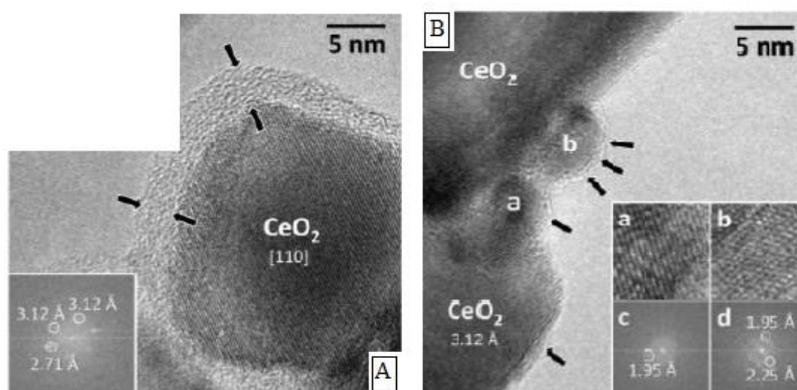


Figura 6.39: Immagine tratta da [100]. HRTEM di un catalizzatore palladio/ceria preparato per sintesi meccanico-chimica: A) shell amorfo di una fase mista Pd-Ce attorno ad un cuore di ceria; B) particelle contenenti Pd metallico sullo shell di fase mista.

Lo shell quindi è probabilmente prodotto dalla distribuzione di nanoparticelle di Pd metallico sul supporto di ceria, situazione creata in seguito alla miscelazione meccanica; un certo ordine cristallografico è preservato in questo processo di formazione. È interessante osservare che questa ‘amorfizzazione’ si osserva solo nel caso di PdCeM, infatti per il campione preparato per via meccanico-chimica con PdO e per quello sintetizzato in modo analogo con Pd black e zirconia (Figura 6.40a) e b)) si trovano particelle ben definite rispettivamente di PdO e Pd sul supporto. Inoltre, con un milling meccanico di ceria pura (Figura 6.40c)) non si verifica alcun cambiamento superficiale, segno che l’‘amorfizzazione’ è peculiare per PdCeM.

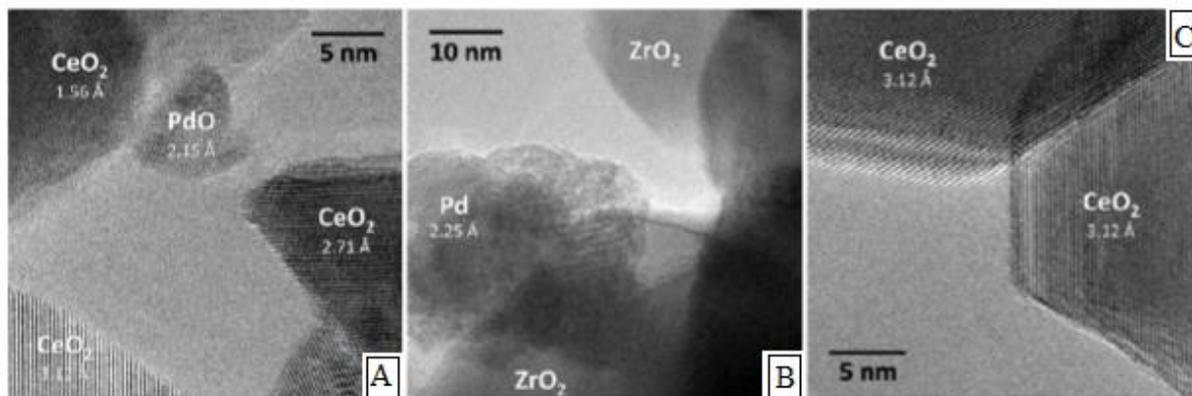


Figura 6.40: Immagine tratta da [24]. HRTEM per catalizzatori palladio/ceria preparati per sintesi meccanico-chimica: A) milling di PdO e ceria; B) milling di Pd e zirconia; C) milling di ceria pura.

È interessante anche l’analisi HRTEM dopo più cicli di reazione, presentata in Figura 6.41: dopo sei cicli lo shell rimane ancora intatto e non si osservano più particelle contenenti Pd, indice che tutto il Pd è ancora sparso nel layer che circonda le particelle di ceria. Nell’immagine acquisita dopo due cicli di reazione, inoltre, si osservano una frangia a 3,1 Å corrispondente al piano cristallografico (111) del substrato di ceria e una ad uno spazio maggiore dovuta probabilmente all’inclusione di PdO nel reticolo della ceria, dove l’interazione palladio-supporto è forte.

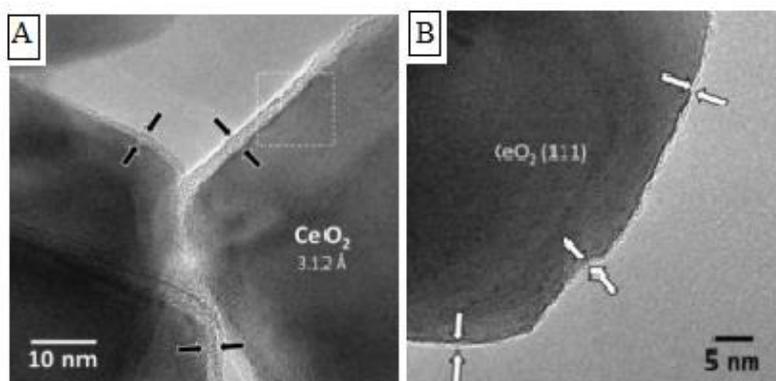


Figura 6.41: Immagine tratta da [100]. HRTEM di un catalizzatore palladio/ceria preparato per sintesi meccanico-chimica: A) dopo due cicli di ossidazione del metano; B) dopo sei cicli.

I motivi che risiedono dietro alla formazione di un catalizzatore con proprietà così peculiari e dall'eccezionale attività e stabilità sono stati ricercati dagli autori [24] in studi di amorfizzazione dello stato solido, anche se le energie impiegate sono molto maggiori rispetto a quelle di questa sintesi. Ciò che si osserva è che la miscelazione meccanica aumenta le vacanze, il disordine chimico a livello atomico e i bordi di grano nanocristallini, il che accresce l'energia libera della fase cristallina favorendo la stabilizzazione dello stato amorfo. L'amorfizzazione inizia dalle estremità, in alcuni casi potrebbe procedere attraverso la formazione di una fase solida cristallina trasformata poi in fase amorfa; il suo step limitante potrebbe essere la formazione di difetti puntuali e di reticolo. Poiché tale struttura è osservata in campioni preparati con energia minore rispetto alla teoria dello stato amorfo, si è ipotizzato che il processo, nel caso di Pd e CeO₂, possa essere velocizzato da altri fattori quali le specifiche interazioni tra i due, ad esempio la formazione di vacanze e/o stati più attivi di ossigeno all'interfaccia: con la spettroscopia Raman si osservano picchi attribuiti ad una combinazione di Ce³⁺-O-Ce⁴⁺ con difetti di ossigeno e all'inclusione di Pd nel reticolo della ceria (Figura 6.42). PdCeM ha anche una migliore distribuzione del palladio: nell'analisi Raman, il rapporto di intensità (modo vibrazionale di CeO₂/ modo vibrazionale di PdO) è piuttosto costante, indice di uno spreading omogeneo del palladio sulla ceria.

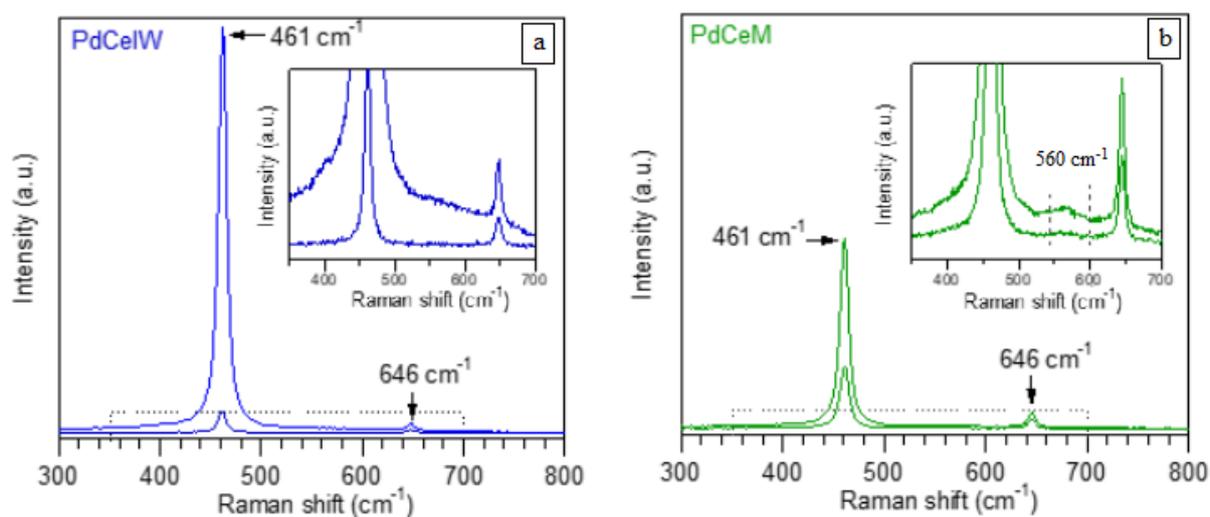


Figura 6.42: Immagine tratta da [24]. Spettri Raman per catalizzatori palladio/ceria: a) preparato per impregnazione del supporto; b) preparato per sintesi meccanico-chimica. I picchi a 461 cm⁻¹ e a 646 cm⁻¹ sono attribuiti rispettivamente alla ceria e a PdO (si ipotizza da HRTEM che sia incluso nel reticolo della ceria). b) Si individuano anche due picchi a 560 e 600 cm⁻¹ attribuiti rispettivamente ad una combinazione di Ce³⁺-O-Ce⁴⁺ con difetti di ossigeno e a palladio incluso nel reticolo.

Rispetto ad altri catalizzatori, come quello preparato per IWI, PdCeM mostra un'interazione tra palladio e ceria forte al punto da indurre un grado di riduzione della ceria maggiore, almeno fino a che non sono compiuti alcuni cicli di ossidazione. Questa ed altre informazioni sono deducibili dai risultati di un'analisi XPS riportati in Tabella 6.7.

Tabella 6.7: tratta da [24]. Risultati XPS per catalizzatori contenenti palladio e ceria preparati per sintesi meccanico-chimica (M) o impregnazione del supporto.

Catalizzatore	Pd/Ce	Ce ³⁺ /Ce	Pd ⁰ (%)	Pd ²⁺ (%)	Pd ⁴⁺ (%)
CeM	-	0.16	-	-	-
PdCeM	0.19	0.24	0	82	18
PdCeIWI	0.15	0.15	0	76	24
PdCeM dopo 6 cicli	0.18	0.12	0	78	22
PdCeIWI dopo 6 cicli	0.15	0.12	0	87	13

La distribuzione del palladio migliore ed omogenea per PdCeM è confermata dall'analisi XPS e mantenuta dopo sei cicli di reazione, come si evince dal rapporto Pd/Ce. La quantità di Ce³⁺ diminuisce per entrambi i tipi di sintesi al termine dei cicli, che si portano a valori simili di questa grandezza, a causa dell'ossidazione prolungata. Un aspetto chiave è che a seguito di sei cicli di reazione aumenta la quantità di Pd⁴⁺ nel campione di sintesi meccanica, che risulta maggiore rispetto a quella nel catalizzatore IWI nella stessa condizione: gli ioni Pd⁴⁺ inseriti nel reticolo della ceria, come discusso nella sezione 6.3.2, sono considerati estremamente efficaci per l'attivazione del metano [96], [97]. Una possibile spiegazione è che a partire da Pd supportato, nello shell, degli atomi di Pd migrino attraverso la superficie della ceria e assumano una coordinazione di ossigeno maggiore, venendo incorporati nel reticolo quando incontrano step, vacanze, bordi di grano, assumendo una configurazione di tipo Pd⁴⁺.

In conclusione, la sintesi per dry ball milling di un catalizzatore Pd/ceria si è rivelata ottima per l'ossidazione del metano, grazie alle interazioni metallo/supporto peculiari promosse in questo caso dalla miscelazione meccanica.

6.4.4 Sintesi idrotermale

La sintesi idrotermale è spesso utilizzata per preparare delle precise forme alla nanoscala, come introdotto nella sezione 6.2.1, quali nano-cubi o nano-rods. Una tipica preparazione idrotermale della ceria [24] prevede, per ottenere nano-cubi, di utilizzare nitrato di cerio in presenza di NaOH, permanenza per 24 ore a 180°C in un'autoclave di Teflon e centrifugazione con lavaggi di etanolo e acqua per recuperare il precipitato; per realizzare nano-rods, invece, si aggiunge una soluzione di NaOH ad una di cloruro di cerio e, a seguito della precipitazione, si trasferisce il composto per 48 ore in autoclave di Teflon a 100°C, prima di procedere con una centrifugazione; per entrambi i campioni si effettua una calcinazione a 450°C di 4 ore. Un'altra procedura, molto simile, adottata dal nostro gruppo di ricerca per ottenere catalizzatori nano-strutturati [12] prevede di aggiungere una soluzione acquosa di NaOH a del nitrato di cerio in acqua, mescolare per circa un'ora e riporre in autoclave di Teflon a 180°C per 24 ore, quindi separare per centrifugazione e lavaggi in acqua ed etanolo il precipitato, essiccarlo una notte a 60°C e calcinare a 550°C per 4 ore. Un'analoga preparazione, con aggiunta di acido ossalico e successiva impregnazione di palladio, porta ad ottenere catalizzatori palladio/ceria ottaedro-lamellari, illustrati in Figura 6.7 [64]. Walton et al. [98], nel tentativo di individuare la struttura di un sistema in cui Pd²⁺ è inserito nel reticolo della ceria descritto nella sezione 6.3.2, utilizzano una reazione idrotermale che vede come reagenti cloruro di cerio, cloruro di palladio, in acqua, con aggiunta di H₂O₂ e NaOH, in autoclave di Teflon a 240°C per 24 ore, successiva filtrazione ed essiccamento a 80°C per una notte. Quindi, è possibile effettuare una preparazione

idrotermale del solo supporto di ceria, al quale si può poi aggiungere palladio attraverso, ad esempio, impregnazione, oppure sintetizzare con questo metodo insieme palladio e supporto. Nella varietà di possibili combinazioni e risultati ottenuti, il vantaggio è quello di creare le nano-strutture desiderate in modo piuttosto semplice.

6.4.5 Strutture core-shell

Un particolare tipo di catalizzatore è quello che si presenta in strutture core-shell, con un cuore di palladio circondato dalla ceria. Sistemi di questo tipo massimizzano il contatto fra metallo e supporto ed in generale presentano i vantaggi di possedere un'elevata attività a bassa temperatura, caratteristica molto ricercata, e di essere stabili a temperature elevate; lo svantaggio principale è la disattivazione in presenza di vapore [8], [10]. È proprio un catalizzatore core-shell, in cui queste strutture (illustrate in Figura 6.43) sono collocate su allumina funzionalizzata, ad essere annoverato tra i più attivi per l'ossidazione del metano [30], che sarà descritto più approfonditamente nel paragrafo 6.5. La struttura core-shell è realizzata grazie ad auto-assemblaggio tra particelle metalliche di palladio di 2 nm circa funzionalizzate, protette da acido 11-mercaptoundecanoico (MUA), e un alcossido di Ce^{4+} : si instaurano interazioni strategiche fra il gruppo carbossilico di MUA e Ce^{4+} e tra il gruppo tiolo di MUA e Pd; un'idrolisi controllata in presenza di acido dodecanoico porta alla formazione della struttura desiderata, con uno shell di piccoli cristalliti di ceria (3 nm) organizzati attorno alle particelle di Pd, che rimane intatta dopo deposizione sul supporto funzionalizzato di allumina e calcinazione a 850°C.

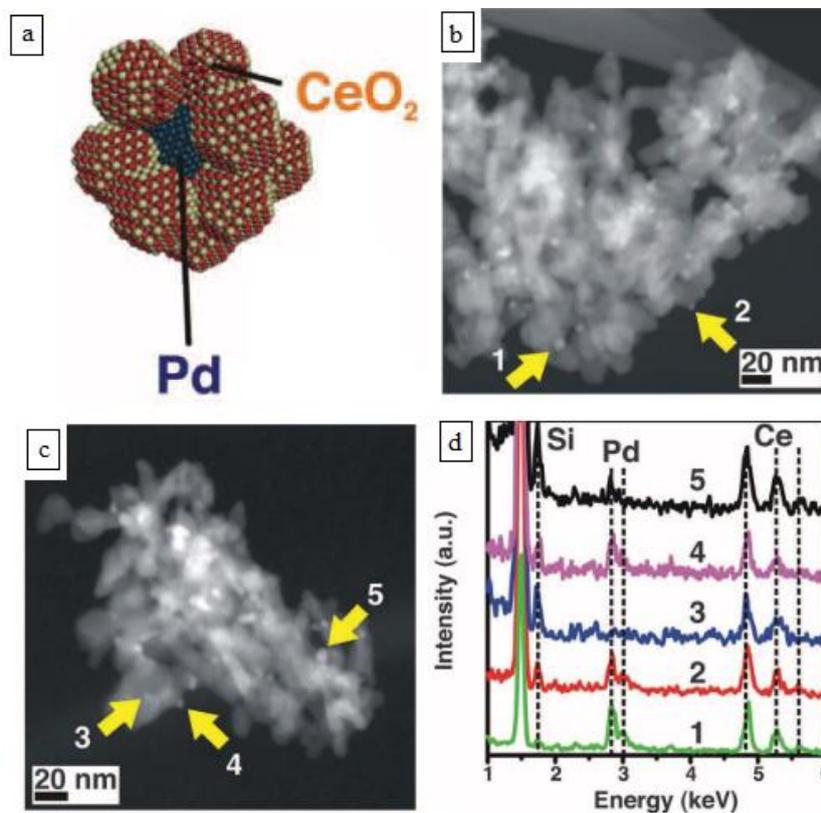


Figura 6.43: Immagine tratta da [30]. a) Modello e b), c) analisi TEM di un catalizzatore Pd@CeO₂ core-shell su allumina funzionalizzata; d) analisi EDS delle zone indicate dalle frecce gialle in b) e c).

Se normalmente nei vari sistemi catalitici presenti in letteratura si osserva la classica diminuzione di attività dovuta alla trasformazione di PdO in Pd e all'isteresi nella ri-ossidazione in fase di raffreddamento, con questo sistema la conversione è sempre ottimale, grazie all'interfaccia metallo-supporto massimizzata e alla capacità della ceria di donare ossigeno che possa favorire l'ossidazione del palladio. Gli autori suggeriscono tre possibili motivazioni del perché la struttura core-shell mantenga PdO ossidato:

- 1) il sottile shell di ceria potrebbe beneficiare dello stress meccanico dovuto al confinamento spaziale delle unità Pd@CeO₂: lo stress può influenzare positivamente la mobilità dell'ossigeno;
- 2) la struttura creatasi, con piccoli cristalliti di ceria attorno ad un cuore di Pd, porta ad un elevato grado di disordine all'interno dello shell di ceria, con la rottura della tipica struttura fluorite e la stabilizzazione di Ce⁴⁺, aumentando la riducibilità dello shell stesso;
- 3) come mostra un'analisi di chemisorbimento di CO, in cui si osserva apprezzabile adsorbimento su Pd, il ricoprimento di Pd da parte della ceria non è completo, quindi si potrebbero creare dei siti di Pd sotto-coordinati, reattivi, all'interfaccia ceria/palladio, efficaci nell'attivazione di ioni Pd⁴⁺.

Anche Zhan et al.[73] realizzano una struttura core-shell dalle ottime performance, che mantiene PdO ossidato. Il catalizzatore in questo caso è realizzato con un metodo idrotermale piuttosto semplice ed ecologico: si prepara una miscela acqua/etanolo, con acido citrico, con il precursore del palladio (nitrato), che viene aggiunta, assieme a del perossido di idrogeno, ad una miscela acqua/butanolo contenente nitrato di cerio, urea e acido citrico in rapporto 1:1:1; il tutto è mantenuto in autoclave a 120°C distintamente per 6, 12, 24 ore, il precipitato è centrifugato, lavato con acqua ed etanolo, essiccato a 60°C per 7 ore, trattato in aria a 400°C per 4 ore, infine calcinato per 2 ore a 600 o a 1000°C. Gli autori suggeriscono uno schema per la formazione della struttura core-shell (Figura 6.44): le particelle colloidali di palladio, cariche negativamente, adsorbono Ce³⁺, legati inoltre dal gruppo -COOH dell'acido citrico; a 120°C l'urea viene idrolizzata e promuove la decomposizione del perossido di idrogeno in ioni [HO₂⁻] o radicali [HO₂[·]], con contemporanea ossidazione di Ce³⁺ a Ce⁴⁺, che forma Ce(OH)₃OOH, a sua volta disidratata a formare CeO₂.

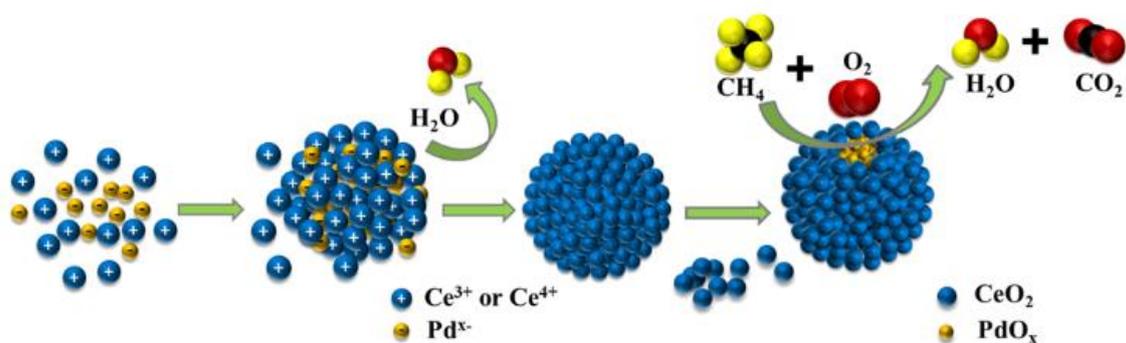


Figura 6.44: Immagine tratta da [73]. Schematizzazione della formazione di una struttura core-shell Pd@CeO₂ per sintesi idrotermale in presenza di urea e acido citrico e dell'ossidazione di metano su di essa.

La microscopia SEM (Figura 6.45) mostra, con conferma dell'analisi XRD, che 6 ore sono insufficienti alla formazione di particelle di palladio ben ricoperte da uno shell di ceria, probabilmente perché $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OOH}$ non ha sufficiente tempo per trasformarsi in ceria e disperdersi bene; del resto, un tempo di reazione troppo lungo potrebbe causare il desorbimento dei cristalliti formati. Il catalizzatore trattato per 24 ore mostra particelle sferiche relativamente regolari (1-2 μm), con presenza di buchi in superficie dovuti alla produzione di gas durante la decomposizione dei composti organici. I pori nel guscio della ceria hanno un effetto positivo sul contatto fra reagenti e fase attiva.

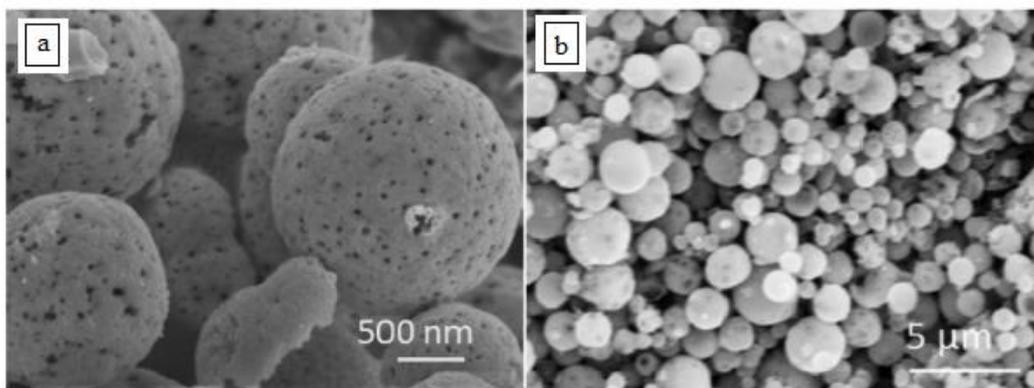


Figura 6.45: Immagine tratta da [73]. a) e b): Analisi SEM di un catalizzatore core-shell $\text{Pd}@ \text{CeO}_2$ preparato per sintesi idrotermale (trattamento idrotermale di 24 ore e calcinazione a 600°C) in presenza di urea e acido citrico.

Tale struttura contiene nel cuore una fase di palladio costituita per il 66% da PdO e per la restante parte da PdO_x , con x che varia tra 0 e 2, come mostra l'analisi XPS. L'attività di ossidazione del metano per questi catalizzatori core-shell (tranne quello trattato per sole 6 ore che presenta una struttura diversa) è molto buona, superiore a quella esibita da campioni di riferimento preparati per impregnazione o co-precipitazione, come illustrato in Figura 6.46. Aspetto ancora più interessante è che una conversione prossima al 99% è mantenuta per 50 ore a 500°C per il campione trattato per 24 ore, per il quale sembra che la temperatura di calcinazione non abbia influenza. Un'analisi H_2 -TPR mostra un trend di riducibilità per le tre diverse tipologie di sintesi (core-shell con trattamento idrotermale di 24 ore calcinato a 600°C , impregnato, co-precipitato) concorde con l'attività.

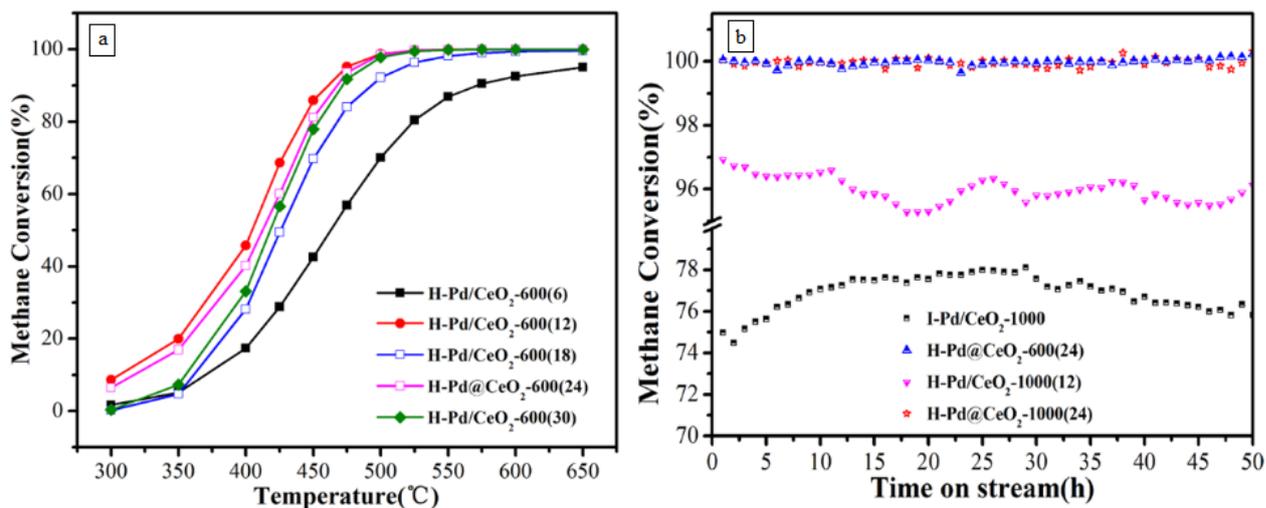


Figura 6.46: Immagine tratta da [73]. a), b): Conversione di metano su vari catalizzatori inviando 75 ml/min di una miscela di 2% CH₄, 4% O₂, 20% CO₂ in N₂. a) Catalizzatori preparati per sintesi idrotermale (H) con durata oraria variabile, indicata tra parentesi, e calcinati a 600°C; b) catalizzatori preparati per sintesi idrotermale di diversa durata e calcinati a 600 o 1000°C, catalizzatore preparato per impregnazione (I).

In conclusione, con sintesi mirate è possibile ottenere uno shell di ceria che protegge la fase -ossidata- di palladio, prevenendo la formazione di cristalli troppo grandi di metallo nobile in cicli prolungati di reazione o ad alte temperature. L'aspetto negativo principale di questi catalizzatori rimane la disattivazione in presenza di acqua, di cui si discuterà meglio nel paragrafo 6.7.

6.5 Sistemi palladio/ceria/allumina

I vantaggi principali nell'usare catalizzatori supportati sono la maggiore dispersione delle particelle della fase attiva e la ridotta degradazione termica; quando si tratta della combustione catalitica del metano, allumina e zirconia sono i supporti più comuni a causa della maggiore area superficiale e stabilità termica [43]. Considerando che la ceria appare come promotore più adatto per ridurre l'isteresi termica tra decomposizione e ri-ossidazione del palladio, sistemi palladio/ceria/allumina e palladio/ceria/zirconia sono largamente impiegati ed una loro presentazione è proposta rispettivamente in questo paragrafo e nel successivo.

Nella sezione 3.1 si sono già commentati i profili TPO registrati per un catalizzatore al 3% di palladio su allumina ed uno su allumina dopata con il 10% di ceria [43]. In sintesi (Figura 6.47), la decomposizione di PdO inizia attorno a 730°C, mentre la ri-ossidazione a partire da 530°C per 3Pd/Al e da 680°C per 3Pd/Ce/Al. Nel campione contenente ceria, la minore isteresi è dovuta alla presenza di due picchi di ri-ossidazione, uno a temperature maggiori rispetto al campione non dopato (~610°C), l'altro alla stessa temperatura (~500°C). La deconvoluzione dei picchi del rilascio di ossigeno ne identifica tre per il sistema 3Pd/Al, quattro per 3Pd/Ce/Al. La decomposizione evolve in modo diverso, come si nota dalle aree dei vari picchi: prevalgono quella dei due picchi a minore temperatura per 3Pd/Al, quella dei due a temperatura maggiore in caso di 3Pd/Ce/Al. La presenza di più picchi, come citato già diverse volte, è associata alla presenza di fasi diverse di PdO, in particolare ad alta

temperatura si ritiene che avvenga la riduzione di PdO che interagisce in modo significativo con il supporto, allumina nel primo caso, ceria nel secondo.

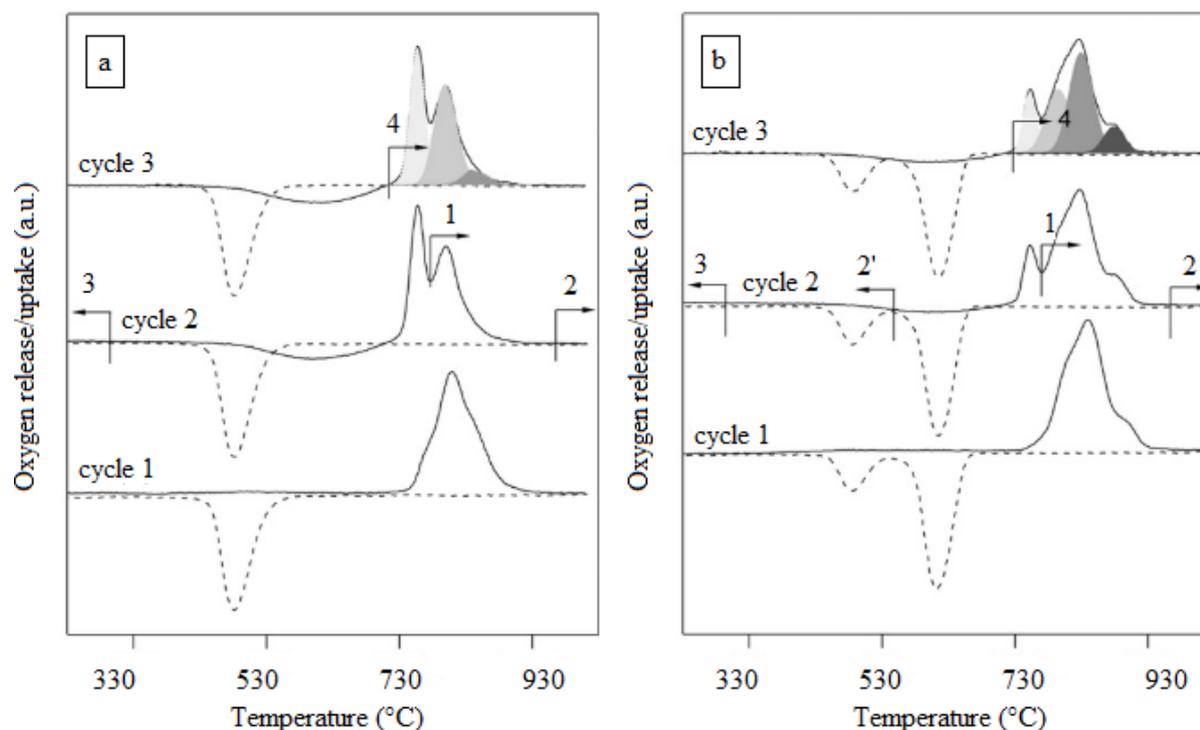


Figura 6.47: Immagine tratta da [43]. TPO (2% O₂ in He, 0,06 NI/min, ±10°C/min) per: a) 3Pd/Al; b) 3Pd/Ce/Al. La linea continua indica il riscaldamento, quella tratteggiata il raffreddamento. Per ogni campione sono effettuati 3 cicli, in corrispondenza dei punti indicati con le frecce (verso destra: riscaldamento; verso sinistra: raffreddamento) si raccolgono campioni per HRTEM e XPS. L'area colorata nel ciclo 3 indica una deconvoluzione dei picchi.

Inoltre, si è già detto che il catalizzatore 3Pd/Al/Ce durante il raffreddamento mostra un comportamento peculiare: la fase PdO è in contatto unicamente con la ceria, mentre Pd metallico con allumina; la ri-ossidazione avviene quindi dapprima solo grazie a Pd in contatto con la ceria, quindi con Pd in contatto con l'allumina.

Un recente studio di Uner et al. [86] consente di analizzare sistemi con palladio depositato su ceria oppure su ceria e γ -allumina, preparati nel primo caso per impregnazione con nitrato di palladio di una polvere commerciale di ceria e calcinazione a 450°C per 5 ore, nel secondo con impregnazione consecutiva di γ -allumina commerciale con nitrati di cerio (calcinando a 400°C per 6 ore) e di palladio (essiccando a 120°C per tre giorni). La quantità di ceria è variata in modo da dopare il supporto con un carico dal 10 al 20% di ceria, quest'ultimo valore corrispondente ad avere una superficie continua, cioè un monolayer di ceria (la stima è effettuata considerando un'area di 70 m²/g per l'allumina e 10¹⁵ siti/cm², ognuno dei quali può ospitare idealmente una molecola di ceria). Un primo risultato interessante, oltre all'atteso aumento di area superficiale in presenza di allumina, è che la dispersione del palladio è circa del 20% per il catalizzatore Pd/CeO₂, attorno al 50% per Pd/CeO₂/Al₂O₃, come visibile dalla Tabella 6.8. Una così elevata dispersione indica che in presenza di allumina probabilmente non c'è la possibilità che si formi Pd di bulk, come sembrerebbe confermare un'analisi H₂-TPR, mostrata in Figura 6.48.

Tabella 6.8: tratta da [86]. Area BET e dispersione del palladio su catalizzatori contenenti palladio, ceria, allumina, preparati per (successive) impregnazioni del supporto.

Catalizzatore	Area BET (m ² /g)	Dispersione Pd (%)
1% Pd/CeO ₂	3.8	22.9
1% Pd/ 20%CeO ₂ / Al ₂ O ₃	56.1	66.8
1% Pd/ 15%CeO ₂ / Al ₂ O ₃	55.6	54.7
1% Pd/ 10%CeO ₂ / Al ₂ O ₃	60.4	48.4
CeO ₂	2.9	-
γ-Al ₂ O ₃	69.0	-

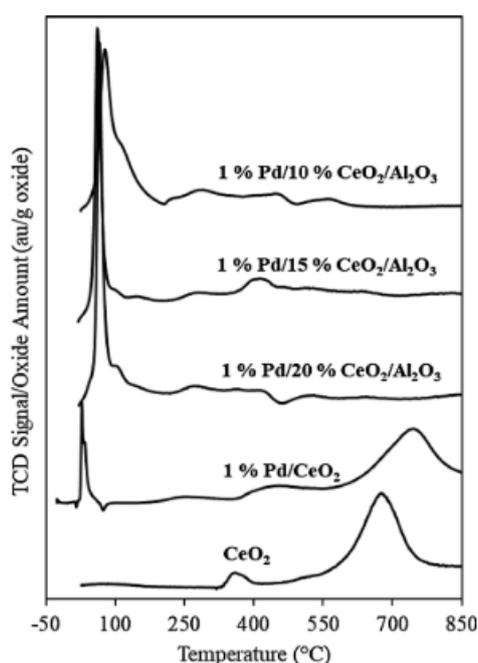


Figura 6.48: Immagine tratta da [86]. H₂-TPR per catalizzatori contenenti palladio, ceria, allumina, preparati per (successive) impregnazioni del supporto. Condizioni: 25 sccm di 10% H₂ in Ar, rampa di 5°C/min.

Nell'analisi H₂-TPR dei campioni contenenti allumina, si osserva l'assenza del picco ad alta temperatura di riduzione di bulk della ceria: ciò è attribuito allo spread di ceria sul supporto allumina ad elevata area superficiale, che rende tutti i siti della ceria accessibili, così da consentire il completamento della riduzione nella regione a bassa temperatura (25-200°C); tale regione, infatti, è associata non solo alla riduzione di specie di palladio (riduzione di PdO e, in assenza di allumina, anche formazione di idruri di palladio), ma anche ad un inizio di riduzione della ceria, come si può dedurre dalla differenza positiva tra H₂ consumato e carico complessivo di palladio. Al contrario dei campioni con soli palladio e ceria, in presenza di allumina è assente il picco negativo attribuito alla riduzione degli idruri di palladio, infatti questi non si formano probabilmente a causa dell'assenza di Pd di bulk.

Si studiando anche processi di adsorbimento e desorbimento sui catalizzatori sintetizzati. In particolare, si deduce che l'adsorbimento di O è indipendente dal grado di ricoprimento e

corrisponde ad uno shell monolayer attorno ad un cuore di Pd. Per tutti i campioni, poi, l'entalpia di adsorbimento dell'acqua diminuisce all'aumentare della quantità di acqua stessa, ma in presenza di allumina questa grandezza risulta sempre inferiore: l'allumina fa aumentare la capacità di adsorbimento di acqua perché la superficie tarda a saturarsi; il carico di ceria, invece, è ininfluenza. Dopo l'H₂-TPR si effettua un'analisi TPO con 2% di O₂ in He: a partire da 750°C, conclusa la fase di uptake di ossigeno, inizia a mostrarsi il suo desorbimento. Proseguendo, poi, con una TPD in He (Figura 6.49), il desorbimento di ossigeno è completato. Questo in presenza di allumina si rivela peggiore e proporzionale alla dispersione del palladio; a causa delle velocità di riscaldamento elevate impiegate (20°C/min) sembra completo solo per PdO superficiali. La decomposizione da PdO a Pd avviene secondo un processo di spillover inverso, molto lento e difficile da osservare, che si verifica solo dopo che la superficie di Pd si è liberata da O. Cammini continui di ceria su allumina facilitano il desorbimento, come si nota dalla temperatura del picco, minore per il campione con il 20% di ceria.

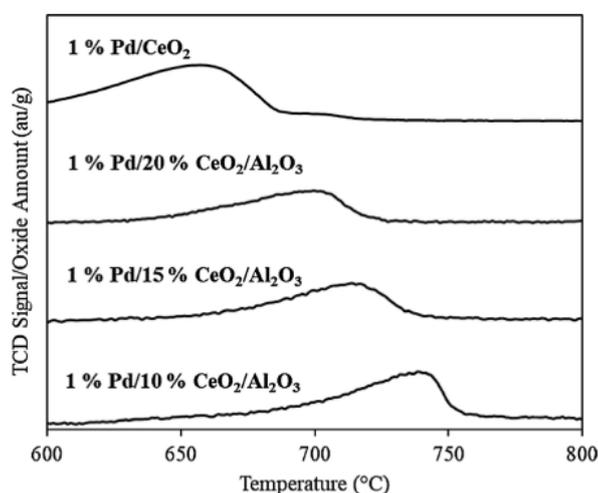


Figura 6.49: Immagine tratta da [86]. Desorbimento a temperatura programmata successivo a TPO per catalizzatori contenenti palladio, ceria, allumina, preparati per (successive) impregnazioni del supporto. Condizioni: 25 sccm di He, con rampe di riscaldamento di 20°C/min.

Lo studio sopra proposto rivela alcune delle differenze nelle proprietà di sistemi palladio/ceria in presenza e in assenza di allumina come supporto. In particolare, l'allumina aumenta l'area superficiale e la dispersione del palladio, sfavorendo la costituzione di specie Pd di bulk, e determina una riduzione dei catalizzatori prevalentemente a bassa temperatura. Infine, l'allumina aumenta l'adsorbimento di acqua e sfavorisce il desorbimento di ossigeno, che sembra richiedere la presenza di cammini continui di ceria. È chiaro come non esista una situazione nettamente da preferire per i catalizzatori palladio/ceria tra assenza e presenza di allumina, ciò che è certo è che le caratteristiche di questo materiale di elevata area superficiale e stabilità termica lo rendono adatto ad essere impiegato in sintesi di catalizzatori potenzialmente dalle ottime prestazioni.

È il caso del catalizzatore realizzato da Cargnello et al. [30], costituito dalla struttura Pd@CeO₂ core-shell descritta nella sezione 6.4.5 supportata su allumina funzionalizzata. Se si sceglie come supporto allumina pura, altamente idrofila, questa mostrerà interazioni minime

con la struttura core-shell, idrofobica, che invece tenderà ad agglomerarsi piuttosto che aderire al supporto, favorendo la generazione di hot spots e la disattivazione del catalizzatore per sinterizzazione. Per questo motivo la superficie di allumina viene resa idrofobica (H-Al₂O₃) aggiungendo TEOOS (Figura 6.50), composto con 3 gruppi alcossidici pronti all'idrolisi ed una catena alchilica che non lo è. L'impiego di TEOOS in presenza di allumina può provocare due possibili reazioni:

- i gruppi silanoli (Si-OH) formati per idrolisi possono reagire con gli OH dell'allumina a costituire legami Si-O-Al;
- le molecole di silani possono reagire reciprocamente per dare strutture multimolecolari di silani legati alla superficie.

In entrambi i casi, il legame Si-C, forte, assicura che la catena idrofobica sia attaccata ai Si, rendendo la superficie di allumina ricoperta di catene alchiliche compatibili con Pd@CeO₂.

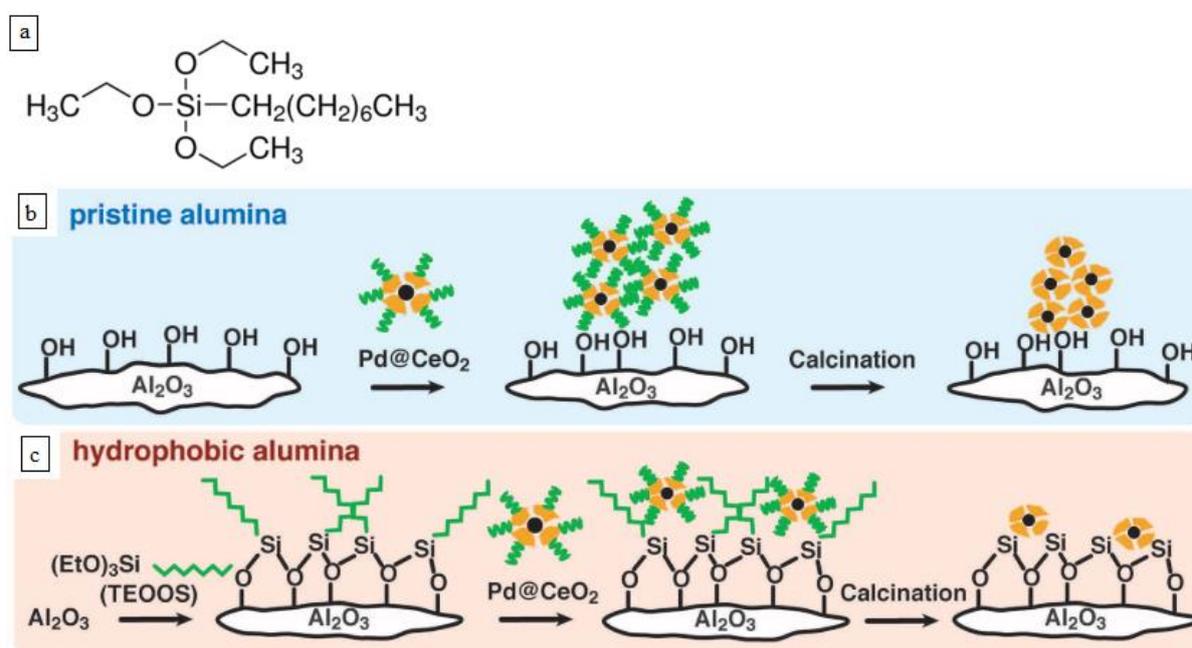


Figura 6.50: Immagine tratta da [30]. a) TEOOS (triethoxy(octyl)silane). Rappresentazione dell'agglomerazione di strutture Pd@CeO₂: b) quando si usa allumina pura; c) e la loro deposizione dopo aver trattato allumina con TEOOS.

La quantità di Pd@CeO₂ adsorbita su questo nuovo materiale a saturazione è circa 1%wt, la metà di quella che ci si aspetta considerando un monolayer adsorbito; ciò dipende probabilmente dal fatto che circa la metà dei pori sulla superficie di H-allumina sono mesopori di dimensioni più piccole di quelle delle unità Pd@CeO₂ (15 nm). Provando ad effettuare un adsorbimento su Fe₂O₃ e SiO₂, strutture idrofobiche ad elevatissima area superficiale ma con pori molto piccoli, si osserva un piccolo adsorbimento di Pd@CeO₂, confermando la necessità di un supporto che abbia dimensioni dei pori adeguate. La deposizione di Pd@CeO₂ su H-allumina porta anche alla formazione di pori con diametri minori di 10 nm, che non erano presenti nel campione originale di H-allumina; la natura porosa dello shell di CeO₂ è confermata dal chemisorbimento di CO. Si è già detto che le strutture core-shell rimangono intatte dopo calcinazione a 850°C e ciò che ne risulta è

un'eccezionale attività. Si misura la conversione per una miscela di reazione di composizione 0,5% CH₄, 2% O₂ in Ar ad una velocità spaziale di 200 000 ml/g/h. Pd@CeO₂/H-Al₂O₃ mostra una conversione completa già a 400°C, molto prima di tutti gli altri campioni scelti come riferimento, ovvero un catalizzatore 1% di Pd su CeO₂ preparato per IWI ed uno contenente 1% di Pd e 9% CeO₂ impregnati a partire dai loro sali nitrati su allumina classica, entrambi calcinati a 850°C per 5 ore. I risultati sono illustrati in Figura 6.51.

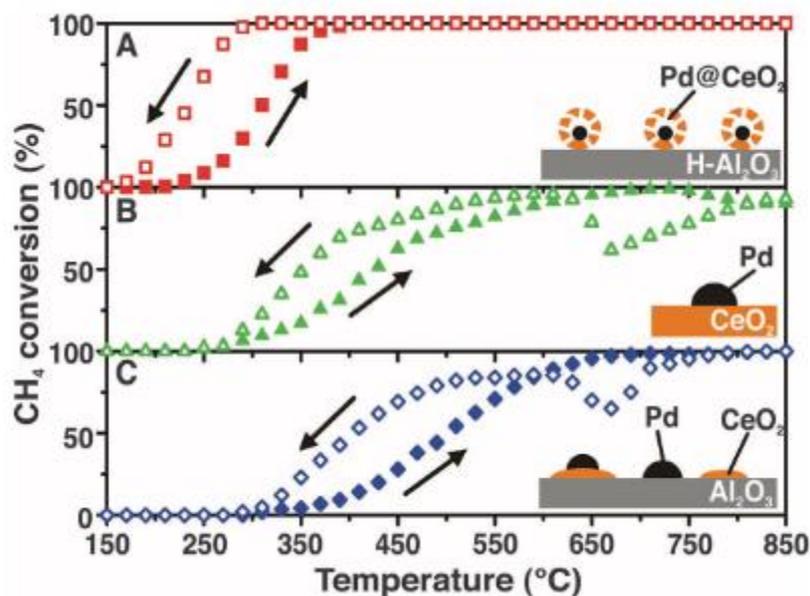


Figura 6.51: Immagine tratta da [30]. Conversione del metano (0,5% CH₄ e 2% O₂ in Ar) per tre catalizzatori al palladio (1% wt): a) particelle core-shell Pd@CeO₂ supportate su allumina funzionalizzata; b) Pd/CeO₂ preparato per impregnazione (IWI) del palladio sul supporto; c) Pd/CeO₂/Al₂O₃ (IMP) preparato per impregnazione dai sali nitrati di palladio e ceria su allumina.

Il campione palladio/ceria preparato per impregnazione mostra una conversione molto scarsa a causa della poca accessibilità del palladio a seguito della calcinazione. Anche rispetto al catalizzatore palladio/ceria SCS sintetizzato da Colussi et al. [56], tra i migliori in letteratura, la completa conversione è raggiunta per Pd@CeO₂/H-Al₂O₃ 130°C prima. Negli altri sistemi catalitici si osserva la classica diminuzione in attività dovuta alla riduzione e ri-ossidazione del palladio, assente invece con Pd@CeO₂/H-Al₂O₃, grazie all'interfaccia metallo-supporto massimizzata oltre che alla capacità della ceria di donare ossigeno. Un'analisi TPO (Figura 6.52) mostra che la decomposizione di PdO è spostata a temperature maggiori sul campione in questione. Si ha inoltre una relazione diretta tra l'ossigeno rilasciato durante il riscaldamento poi recuperato in fase di raffreddamento e l'attività: ciò indica proprio che il catalizzatore massimizza la ri-ossidazione da Pd ad una fase PdO_x.

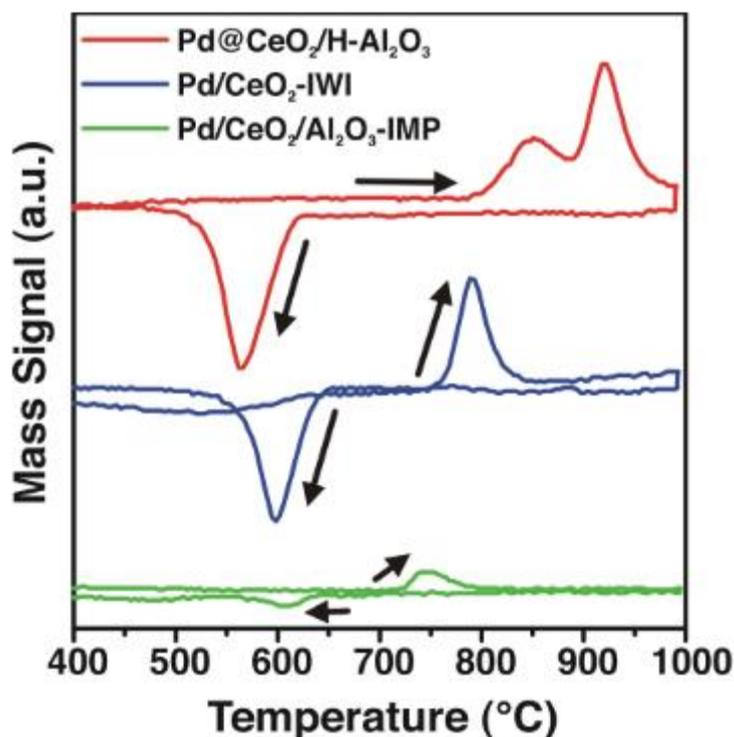


Figura 6.52: Immagine tratta da [30]. Profili TPO per catalizzatori al palladio (1% wt): particelle core-shell Pd@CeO₂ supportate su allumina funzionalizzata; Pd/CeO₂ preparato per impregnazione (IWI) del palladio sul supporto; Pd/CeO₂/Al₂O₃ (IMP) preparato per impregnazione dai sali nitrati di palladio e ceria su allumina. Condizioni: 60 ml/min di una miscela 1% O₂ in Ar, con rampa di 10°C/min.

Anche il calcolo delle velocità di reazione porta alla conclusione che questo catalizzatore con strutture palladio/ceria core-shell depositato su allumina idrofobica ha un'attività estremamente elevata. A ciò si aggiunge la conferma della stabilità rispetto ad invecchiamento a 850°C per 12 ore e a run-up e cool-down consecutivi.

6.6 Sistemi palladio/ceria/zirconia

6.6.1 Ceria e zirconia

Spesso si decide di aggiungere alla ceria una certa quantità di zirconia perché questa ne aumenta la riducibilità [85], [106], [107], favorendo la formazione di vacanze di ossigeno e altri difetti. Il catione Zr⁴⁺ è più piccolo rispetto a Ce⁴⁺ ed una sua sostituzione nel reticolo della ceria porta alla formazione di difetti con conseguente maggiore mobilità di ossigeno [85], [107].

Russo et al. [108] preparano nanoparticelle di ceria-zirconia con una sintesi idrotermale a partire dal nitrato di cerio e cloruro di zirconio, in presenza di NaOH, calcinando infine a 550°C per 4 ore; grazie ad analisi XPS si osserva che all'aumentare del contenuto di Zr diminuisce la quantità di cationi Ce³⁺: ciò significa che Zr⁴⁺ aiuta a mantenere Ce⁴⁺, nello stato ossidato, e questo genera in ultima analisi una mobilità maggiore di ossigeno e una migliore riducibilità. Un altro aspetto interessante, osservato grazie alla spettroscopia Raman, è la formazione di un maggior numero di vacanze di ossigeno all'aumentare del contenuto di zirconia (Figura 6.53).

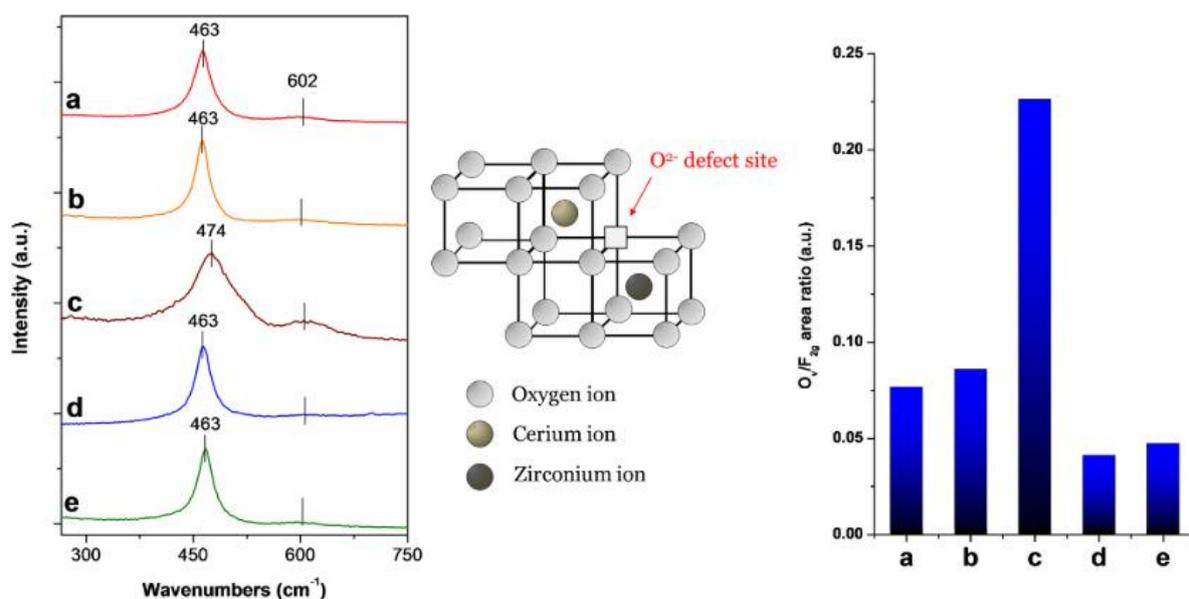


Figura 6.53: Immagine tratta da [108]. Spettri Micro-Raman registrati in condizione ambiente per catalizzatori preparati per sintesi idrotermale (NP), nanocasting ad ottenere una struttura mesoporosa (M), sintesi SCS: a) $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2\text{-NP}$, b) $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2\text{-NP}$, c) $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2\text{-NP}$, d) $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2\text{-M}$, e) $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2\text{-SCS}$. F_{2g} (460 cm^{-1}) è un picco caratteristico della struttura fluorite della ceria, mentre a 600 cm^{-1} si osserva un picco attribuito alla presenza di difetti nel reticolo della ceria, per cui un O si sposta dalla sua posizione di reticolo ad una posizione interstiziale, lasciando una vacanza nella sua posizione iniziale e formando un difetto nel sito interstiziale. Si mostra uno schema della vacanza di ossigeno in corrispondenza della superficie dell'ossido misto Ce-Zr ed il rapporto O_v/F_{2g} , che quantifica il numero di vacanze di ossigeno nei vari campioni.

L'aumento della riducibilità in presenza di zirconia è osservato chiaramente con analisi TPR, delle quali sono riportati due esempi in Figura 6.54.

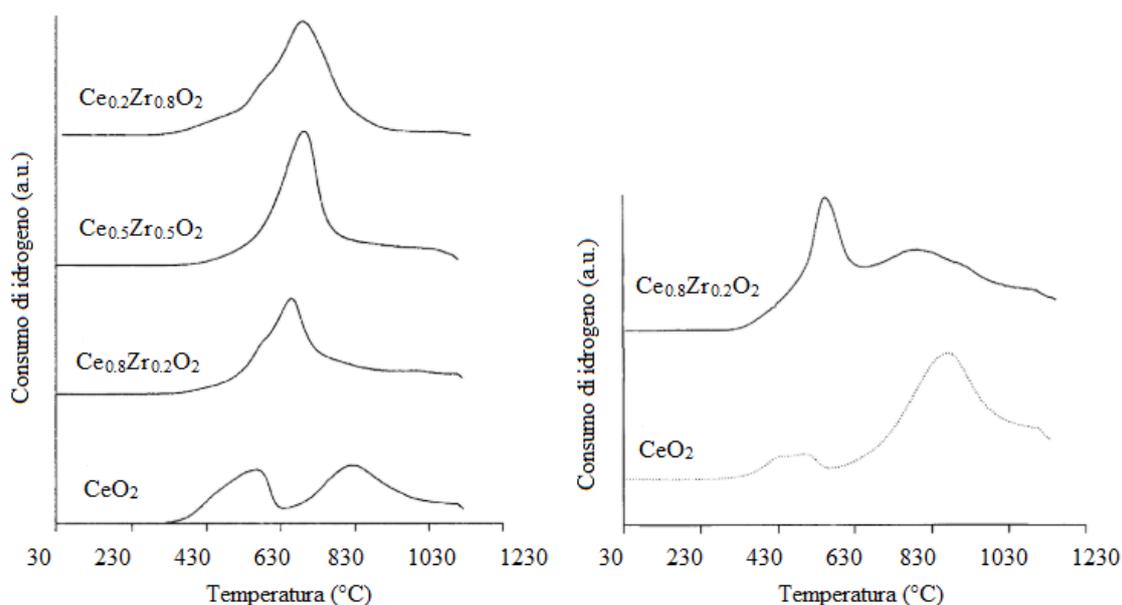


Figura 6.54: Immagini tratte da: a) [107] e b) [106]. Profili $\text{H}_2\text{-TPR}$ per catalizzatori al palladio supportati su un ossido misto di ceria e zirconia. a) Catalizzatori preparati per ball-milling di ceria e zirconia; b) catalizzatori preparati per coprecipitazione a partire dai sali nitrati.

Trovarelli et al. [107] preparano un catalizzatore per ball-milling mescolando ceria e zirconia per 9 ore, fino ad ottenere una soluzione solida, la cui formazione è confermata da H₂-TPR (Figura 6.54a)), nella quale ai due picchi classici di riduzione della ceria (di superficie e di bulk) si sostituisce un unico picco a temperature intermedie fra i due. A seguito di una riduzione in idrogeno, il catalizzatore è sottoposto a pulsioni di ossigeno, grazie ai quali si osserva che l'introduzione di zirconia provoca un aumento dell'uptake di ossigeno rispetto alla ceria pura. Le ottime proprietà di riducibilità e di OSC possono essere dovute, secondo gli autori, a due motivi principali, ovvero alla formazione di una struttura fluorite difettiva con conseguente aumento della mobilità di ossigeno e alla creazione di difetti aggiuntivi forse possibile grazie allo stress indotto dalle elevate energie della sintesi meccanico-chimica. Lo stesso gruppo di ricerca [106] osserva la maggiore riducibilità per un catalizzatore preparato per precipitazione dei nitrati di Ce e Zr in presenza di ammoniaca, filtrato, lavato, infine calcinato a 900°C per 2 ore. È evidente (Figura 6.54b)) che aggiungendo zirconia il picco di riduzione a bassa temperatura aumenta notevolmente in intensità: l'abbassamento della temperatura di riduzione in presenza di Zr è attribuito alla maggiore mobilità di O nella struttura fluorite difettiva, formatasi introducendo un catione più piccolo rispetto a Ce⁴⁺. Sebbene sia chiaro dagli esempi riportati che numerosi fattori, uno fra tanti il metodo di sintesi, hanno un ruolo nella riducibilità di tali sistemi, si può generalizzare che la maggiore mobilità di ossigeno derivante dall'inserimento di zirconia nel reticolo della ceria rappresenti un vantaggio.

Una modifica del comportamento redox della ceria indotta dall'aggiunta di zirconia è osservata anche da Fornasiero et al. [84], che confrontano un campione commerciale con uno preparato con una gel-route a partire da acetato di cerio e butossido di zirconio calcinato a 500°C e con un campione ceria/zirconia sinterizzato, a bassissima area superficiale (1 m²/g), in vari cicli di riduzione in H₂ seguita dall'invio di pulsioni di ossigeno. L'aspetto interessante, apprezzabile dalla Figura 6.55, è che il catalizzatore ceria/zirconia esibisce temperature di riduzione minori (passando da 630 a 430°C) dopo essere stato sottoposto ai cicli redox. In presenza di sola ceria, invece, sotto ai 630°C non si osserva alcuna riduzione, per il campione sinterizzato occorre attendere 730°C. Sia con ceria sia con ceria/zirconia, la riduzione oltre a 730°C fa crollare l'area superficiale a 10 m²/g (fortunatamente si vede nel bulk la formazione di mesopori che prevengono ulteriore sinterizzazione), sopprimendo le capacità redox della ceria ma non quelle della ceria/zirconia. Il catalizzatore ceria/zirconia ha delle proprietà superficiali favorevoli, ovvero l'idrofilicità di ZrO₂ rende la re-idrossilazione superficiale un processo semplice e l'eliminazione di OH durante la TPR può generare dei siti superficiali acidi di Lewis forti, che potrebbero avere un ruolo nell'attivazione di H₂. Se una modifica delle proprietà superficiali può giustificare una variazione della temperatura iniziale di riduzione, questo argomento è troppo debole nei confronti dell'avvenuta sinterizzazione. Gli autori attribuiscono questo singolare comportamento ad una modificazione strutturale (in particolare, una distorsione tetragonale) indotta dalla sinterizzazione, che promuove la riduzione nel bulk.

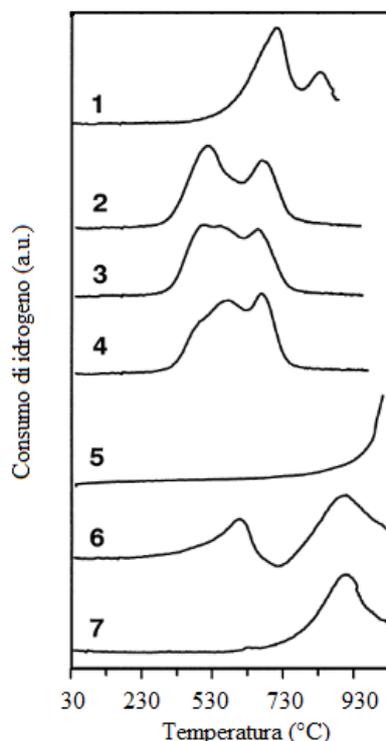


Figura 6.55: Immagine tratta da [84]. Profili H₂-TPR . Condizioni: 25 ml/min di 5% H₂ in Ar. Curve relative a Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂: 1) appena sintetizzato (gel-route); 2)-4) a seguito di cicli di ri-ossidazione (inviando pulsi di O₂) rispettivamente effettuati per 1, 4, 7 volte; 5) sinterizzato (circa 1 m²/g). Curve relative a ceria: 6) fresca, commerciale; 7) a seguito di cicli di ri-ossidazione (inviando pulsi di O₂) effettuati per 2 volte.

6.6.2 Palladio/ceria-zirconia

Commentando brevemente il ruolo della zirconia affiancata a palladio e ceria in sistemi per l'ossidazione del metano, talvolta si può notare un suo effetto positivo in alcune applicazioni, associato alle proprietà sopra delineate. Ad esempio, Primavera et al. [85], nonostante non osservino un particolare miglioramento nell'attività di ossidazione del metano in presenza di zirconia, notano (Figura 6.56) che un campione Ce_{0.57}Zr_{0.38}Pd_{0.05}O_{2-y} ha un calo di attività minore rispetto ad uno Pd/Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂, probabilmente perché una quantità di Zr maggiore comporta un trasferimento di O più veloce dal supporto al metallo, che potrebbe essere migliorato ulteriormente dalla presenza di Pd residuo disciolto nel solido; il trasferimento di O può aiutare a mantenere Pd nello stato più attivo PdOx.

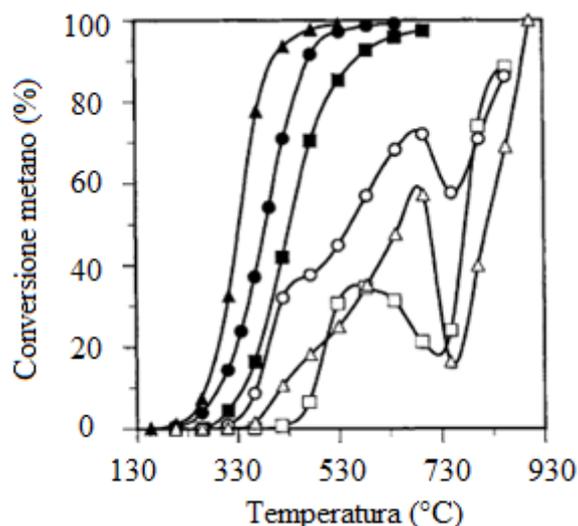


Figura 6.56: Immagine tratta da [85]. Conversione di metano per catalizzatori al palladio, ceria e zirconia: ▲ e △ indicano $Ce_{0.76}Zr_{0.19}Pd_{0.05}O_{2-y}$ preparato per co-precipitazione a partire dai nitrati, in presenza di NaOH; ● e ○ indicano $Ce_{0.57}Zr_{0.38}Pd_{0.05}O_{2-y}$ preparato per co-precipitazione a partire dai nitrati, in presenza di NaOH; ■ e □ indicano Pd/ $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ preparato per impregnazione sul supporto di ossido misto. I simboli pieni si riferiscono a calcinazione a 650°C, quelli vuoti a 1200°C.

Più recentemente Colussi et al. [65] hanno preparato catalizzatori contenenti 1% di palladio su ceria/ zirconia (75% di ceria, 25% di zirconia) per l'ossidazione del metano, sia per SCS che per impregnazione con palladio di supporti ottenuti per co-precipitazione, e li hanno confrontati con gli analoghi di soli palladio e ceria. In generale, la presenza di zirconia stabilizza aree superficiali più elevate ed aumenta la riducibilità del catalizzatore in presenza di idrogeno. Un'analisi H_2 -TPR (Figura 6.57) evidenzia nella regione a bassa e media temperatura un aumento della riduzione parziale del supporto causato dalla zirconia, associato ad un fenomeno di spillover in presenza di palladio [109]. Come si è già detto nella sezione 6.4.2, i picchi a bassa temperatura sono attribuiti alla riduzione di specie PdO_x ben disperse e a PdO più stabili interagenti con il supporto, oppure a particelle di PdO di dimensioni non uniformi e/o all'inserimento di alcune particelle di PdO nel reticolo di ceria-zirconia. Se da un lato è vero che la zirconia aumenta la riducibilità, dall'altro il tipo di sintesi ha una notevole influenza: PdO è infatti più facilmente riducibile su campioni SCS.

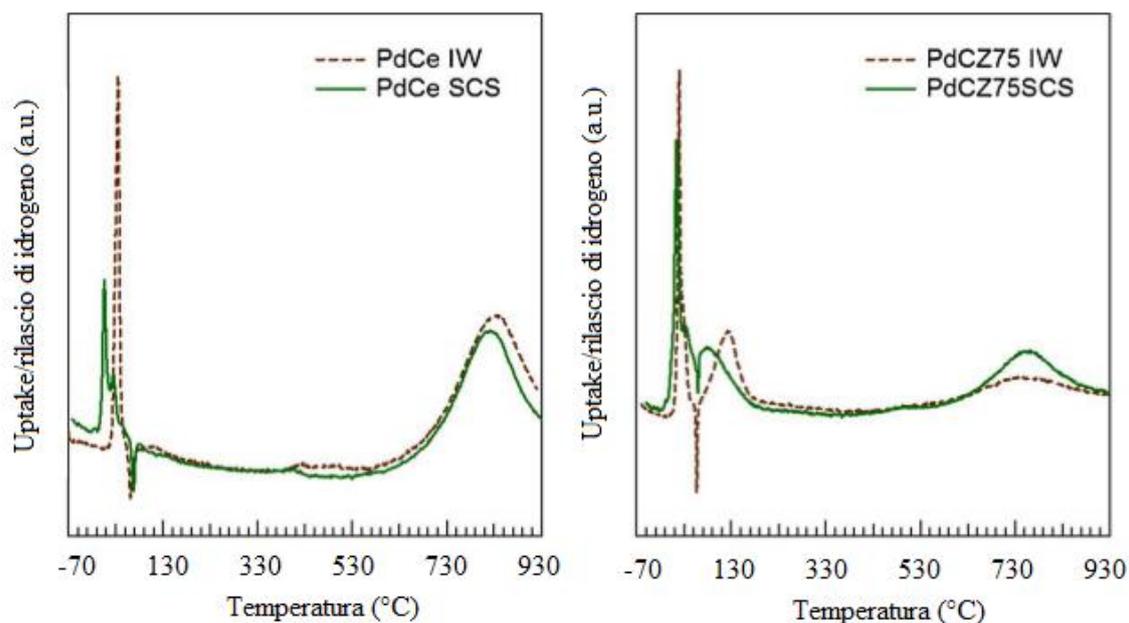


Figura 6.57: Immagine tratta da [65]. Profili H_2 -TPR per catalizzatori al palladio, ceria ed eventualmente zirconia preparati per SCS a partire dai nitrati oppure per impregnazione (IW) a partire da nitrato di palladio su supporti sintetizzati per (co-)precipitazione dei nitrati di ceria e/o zirconia. Condizioni: pretrattamento in aria a $350^\circ C$ per 1 ora, seguito da raffreddamento a $-80^\circ C$ con azoto liquido; analisi con 35 ml/min di una miscela 5% H_2 in N_2 , rampa di $10^\circ C/min$.

Grazie ad un'analisi TPO si osserva invece che la riossidazione del palladio sulla ceria pura avviene prima che sulla ceria/zirconia; già Farrauto et al. avevano notato che la ceria mostra isteresi termica minore rispetto alla zirconia [40]. Come si evince dalla Figura 6.58, non vi è un netto miglioramento nell'attività di ossidazione del metano in presenza di zirconia, al contrario le velocità di reazione appaiono minori (Tabella 6.9).

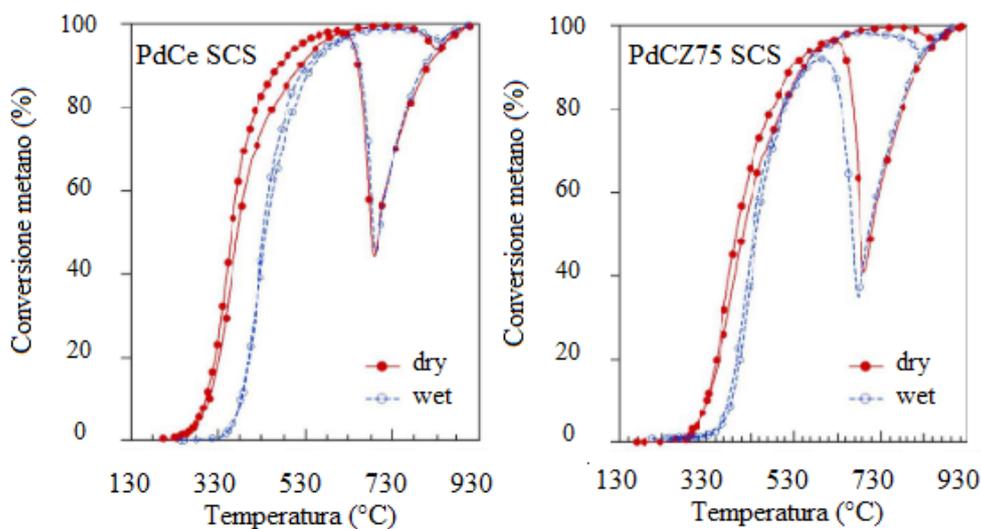


Figura 6.58: Immagine tratta da [65]. Conversione del metano per catalizzatori al palladio, ceria ed eventualmente zirconia preparati per SCS a partire dai nitrati. Condizioni dry: 180 ml/min di una miscela di 0,5% CH_4 , 2% O_2 in He. Condizioni wet: aggiunta di H_2O (10%).

Tabella 6.9: tratta da [65]. Velocità di reazione a 290°C (0,5% CH₄, 2% O₂ in He) per catalizzatori al palladio, ceria ed eventualmente zirconia preparati per SCS a partire dai nitrati oppure per impregnazione (IW) a partire da nitrato di palladio su supporti sintetizzati per (co-)precipitazione dei nitrati di ceria e/o zirconia.

Catalizzatore	Velocità di reazione a 290°C ($\mu\text{mol CH}_4/\text{g}_{\text{Pd}}$)
PdCe SCS	39.1
PdCZ75 SCS	19.5
PdCe IW	18.6
PdCZ75 IW	11.8

L'effetto benefico dell'aggiunta di zirconia in questo caso è visibile durante test catalitici in presenza di acqua, nei quali si osserva che i campioni contenenti zirconia sono come 'attivati' da quello che solitamente è considerato un veleno per la reazione. Tale aspetto verrà approfondito nel prossimo paragrafo.

6.7 Effetto dell'acqua in catalizzatori palladio/ceria per l'ossidazione del metano

Nel Capitolo 4 si è discusso dell'effetto negativo dell'acqua sulla combustione del metano catalizzata in presenza di palladio, reazione considerata di ordine -1 rispetto ad essa, anche se dipendente dalla temperatura, risultando in una maggiore penalizzazione sotto ai 500°C circa. Nonostante alcuni autori abbiano avanzato l'ipotesi che il desorbimento di acqua possa costituire lo step limitante la reazione a temperature basse [49], Janik et al. in un recente studio teorico [97] hanno escluso questa ipotesi per sistemi palladio/ceria in un range di pressione e temperatura che comprende praticamente tutte le condizioni operative per la reazione: nonostante l'energia libera di desorbimento dell'acqua sia elevata (0,53 eV a 400 K con $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01 \text{ atm}$), non supera la barriera di attivazione del metano (1,27 eV nelle stesse condizioni). Pur non essendo il rate determining step, quindi, il lento desorbimento dell'acqua gioca un ruolo importante su queste superfici a bassa temperatura o alta pressione.

Come osservato nella sezione 4.2, un supporto costituito da un ossido come la ceria migliora la stabilità in presenza di acqua, grazie al favorevole scambio di O tra supporto e fase attiva [70], tuttavia la disattivazione avviene comunque. Chiaramente, non tutti i sistemi palladio/ceria mostrano la stessa stabilità nei confronti dell'acqua, ad esempio è stato osservato che il palladio incorporato nel reticolo della ceria è più stabile nei confronti dell'acqua rispetto a nanocluster di palladio in superficie [10]. Il catalizzatore core-shell Pd@CeO₂ supportato su allumina funzionalizzata, uno dei sistemi più attivi sintetizzati e stabile alle alte temperature, presenta il grosso inconveniente di disattivarsi a bassa temperatura quando si aggiunge acqua al feed della reazione (15%), con curve di light-off shiftate a 200°C in più ed effetti negativi soprattutto a bassa ma anche ad alta temperatura, come mostrato in Figura 6.59, con un peso maggiore rispetto alla disattivazione subita da catalizzatori convenzionali preparati per impregnazione come riferimento [67].

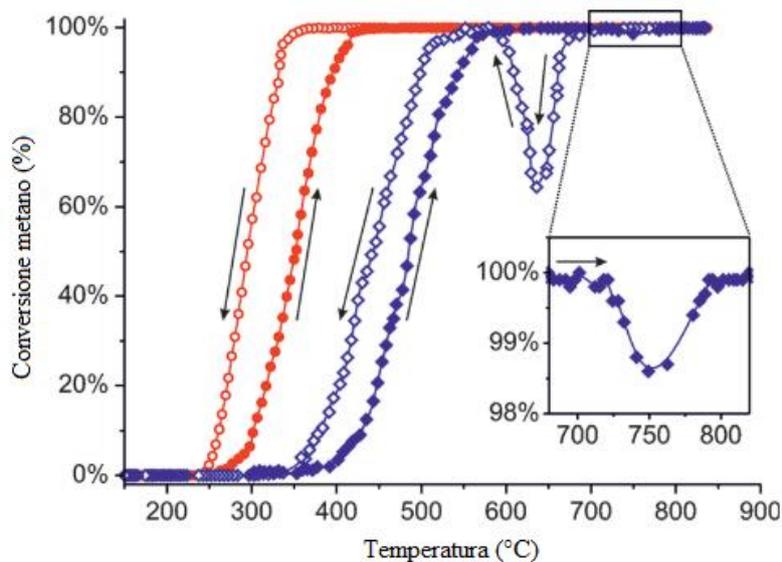


Figura 6.59: Immagine tratta da [67]. Effetto dell'acqua sulla combustione del metano per un catalizzatore con strutture core-shell Pd@CeO₂ depositate su allumina funzionalizzata. Condizioni dry (curve rosse): 0,5% CH₄ e 2% O₂ in Ar, rampe di 10°C/min. Condizioni wet (curve blu): le stesse, con aggiunta di 15% H₂O.

Un altro dei catalizzatori di cui si è parlato, nella sezione 6.4.3, sistema palladio/ceria preparato per sintesi meccanico-chimica dalle ottime attività e stabilità mostrate in diversi cicli di light-off [100], ha invece un comportamento migliore in presenza di acqua rispetto ai campioni impregnati di riferimento, come si può notare dalla Figura 6.60. Quando si aggiunge un 10% di acqua al feed, la perdita di attività osservata per il campione di sintesi meccanico-chimica dopo 24 ore si aggira attorno al 25%, contro il 70% dei catalizzatori impregnati [24].

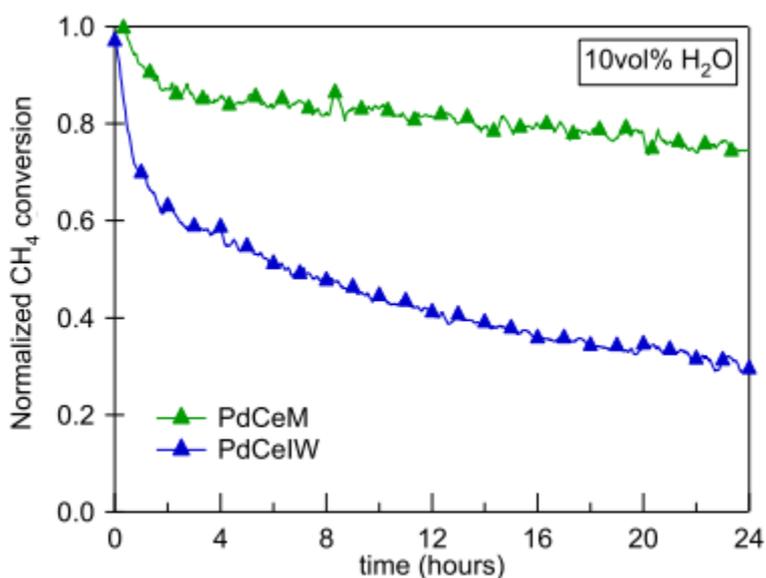


Figura 6.60: Immagine tratta da [24]. Attività catalitica nel tempo normalizzata per catalizzatori al palladio e ceria preparati per sintesi meccanico-chimica (M) e per impregnazione del supporto (IW). Condizioni: 0,5% CH₄, 2% O₂, 10% H₂O in He, a 450°C.

Tra i sistemi migliori palladio/ceria in condizioni wet si annoverano quelli contenenti anche zirconia, il cui effetto positivo è dovuto con ogni probabilità al favorimento della rimozione dei gruppi OH grazie all'elevata mobilità di O indotta [10]. I catalizzatori preparati da Trovarelli et al.[65] nel paragrafo 6.6 sono studiati sia in condizioni dry sia wet (con l'aggiunta del 10% in volume di acqua). Dalle curve di light-off (Figura 6.61) si evince che in presenza di acqua l'onset dell'ossidazione è spostato a temperature maggiori con tutti i catalizzatori, ma l'effetto risulta peggiore per quelli di sintesi IW.

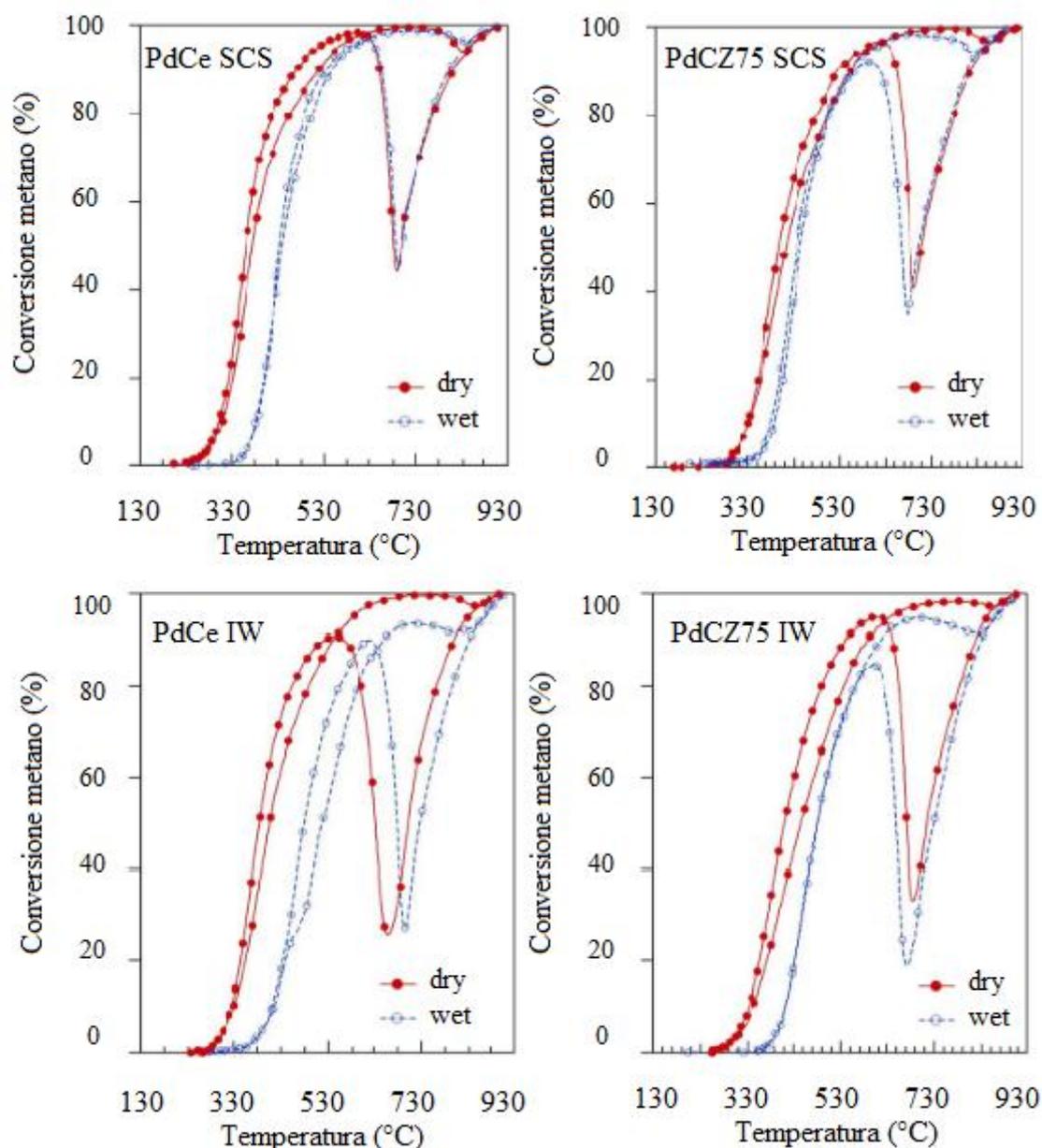


Figura 6.61: Immagine tratta da [65]. Conversione del metano per catalizzatori al palladio, ceria ed eventualmente zirconia preparati per SCS a partire dai nitrati oppure per impregnazione (IW) a partire da nitrato di palladio su supporti sintetizzati per (co-)precipitazione dei nitrati di ceria e/o zirconia. Condizioni dry: 180 ml/min di una miscela di 0,5% CH₄, 2% O₂ in He. Condizioni wet: aggiunta di H₂O (10%).

Grazie al calcolo delle velocità di reazione per tali catalizzatori, si scopre che le velocità in condizioni wet in presenza di zirconia sono maggiori rispetto a quelle per la ceria pura, al contrario di quanto avviene in condizioni dry. Inoltre, per il campione SCS con zirconia la differenza tra la temperatura a cui si raggiunge il 30% di conversione in assenza e in presenza di acqua è pari a soli 34°C. Si esegue su questi campioni anche un esperimento Time-On-Stream, schematizzato in Figura 6.62.

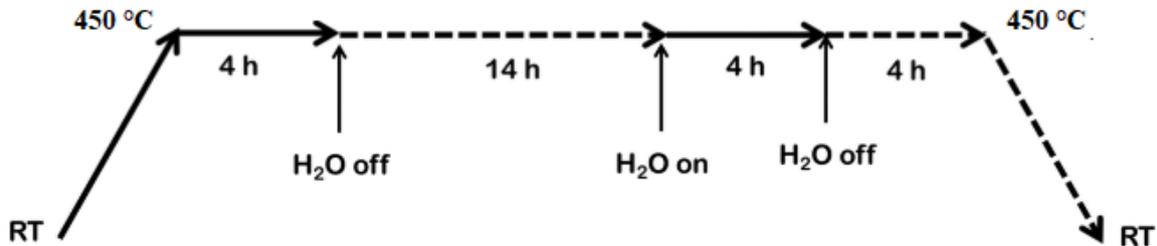


Figura 6.62: Immagine tratta da [65]. Esperimento Time-On-Stream, che prevede per la miscela inviata di 0,5% CH₄, 2% O₂ in He: riscaldamento da temperatura ambiente (RT) a 450°C in presenza di acqua, permanenza in queste condizioni per 4 ore; rimozione dell'acqua dal feed e permanenza alla stessa temperatura per 14 ore, quindi aggiunta di acqua e permanenza per 4 ore, infine rimozione dell'acqua dal feed, permanenza per 4 ore e successivo raffreddamento a temperatura ambiente.

Dopo 4 ore in acqua a 450°C, per i campioni contenenti zirconia si ha addirittura un aumento di conversione rispetto a quelli che subiscono un ciclo dry di 4 ore (Figura 6.63): i campioni palladio/ceria-zirconia sono come 'attivati' dall'acqua, anche se l'effetto non è permanente per quello IWI.

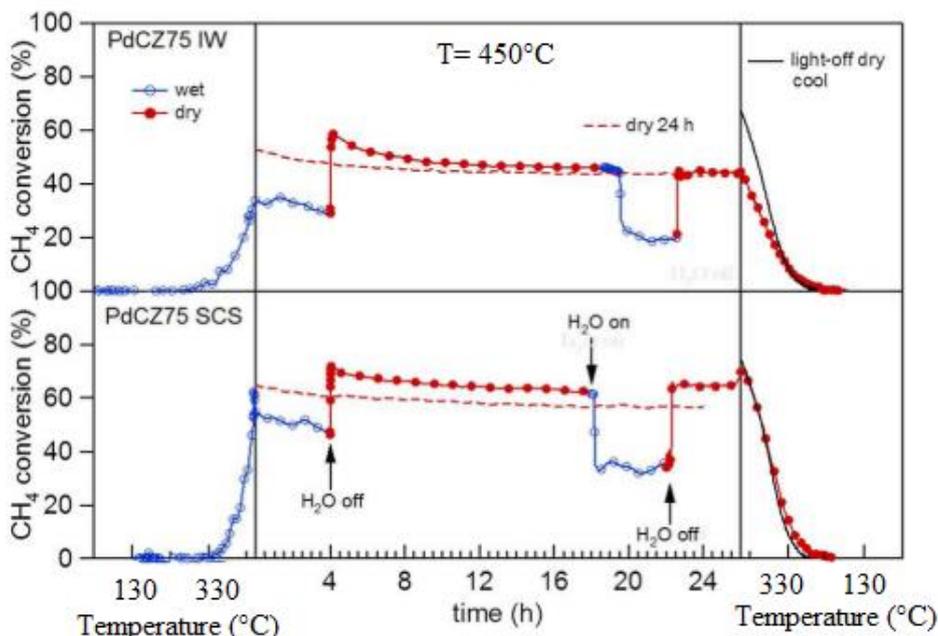


Figura 6.63: Immagine tratta da [65]. Conversione del metano durante gli esperimenti TOS descritti in Figura 6.62 per catalizzatori al palladio, ceria e zirconia preparati per SCS a partire dai nitrati oppure per impregnazione (IW) a partire da nitrato di palladio su supporti sintetizzati per co-precipitazione dei nitrati di ceria e zirconia. La linea rossa tratteggiata indica l'attività TOS a 450°C in condizioni dry, quella nera continua il ramo del raffreddamento in esperimenti di light-off in condizioni dry.

Grazie ad un'analisi DRIFT con chemisorbimento di CO si trova un fattore a vantaggio del campione palladio/ceria-zirconia preparato per SCS a seguito del ciclo di aging: le bande di CO chemisorbito a ponte (1860 e 1980 cm^{-1}) sono più intense in generale per i campioni IWI, che presentano quindi agglomerati di Pd più grandi, mentre per i campioni SCS e soprattutto per quello con zirconia la banda a maggiori numeri d'onda è shiftata a numeri d'onda ancora più grandi, indice di CO legato linearmente quindi di particelle di Pd più disperse ed isolate (Figura 6.64). Analisi TEM corroborano i risultati del DRIFT, portando alla conclusione che la dispersione del Pd quasi migliora dopo invecchiamento per il campione PdCZSCS.

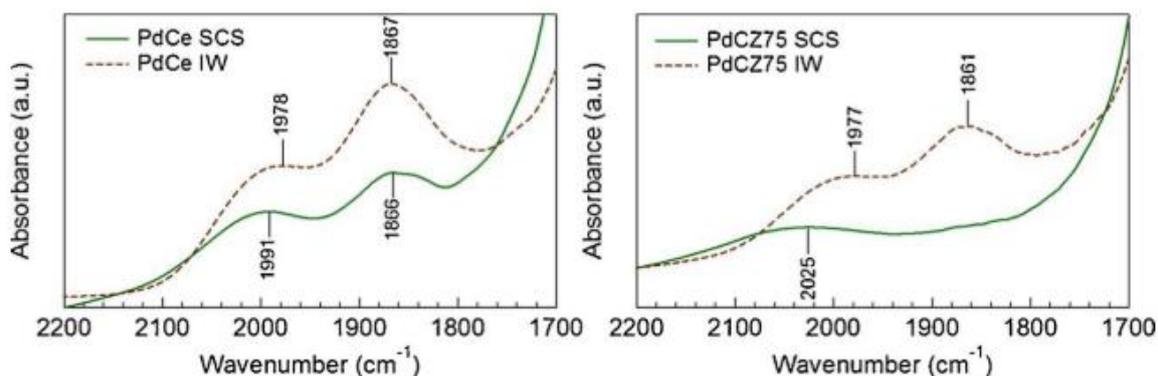


Figura 6.64: Immagine tratta da [65]. Spettri DRIFT per catalizzatori al palladio, ceria ed eventualmente zirconia preparati per SCS a partire dai nitrati oppure per impregnazione (IW) a partire da nitrato di palladio su supporti sintetizzati per (co-)precipitazione dei nitrati di ceria e/o zirconia, in seguito al ciclo di invecchiamento schematizzato in Figura 6.62.

La combinazione della forte interazione tra palladio e ceria con l'elevata capacità di scambio di O per i campioni SCS potrebbe spiegare la loro elevata resistenza alla disattivazione in presenza di acqua rispetto a quelli IWI. Per PdCZSCS, inoltre, sembra che le forti interazioni Pd-O-Ce ottenute nella sintesi stabilizzino nanoparticelle di Pd piccole e ben disperse.

L'aggiunta di zirconia a catalizzatori palladio/ceria sembra quindi migliorarne le proprietà in presenza di acqua. Sebbene la ricerca di un design ottimale sia lontana dal potersi dire completa, il catalizzatore PdCeZSCS è un ottimo candidato per la reazione di combustione del metano in varie condizioni [65]. Tra le più recenti strategie per stabilizzare i catalizzatori a base ceria nell'ossidazione del metano c'è quella della creazione di morfologie ed incapsulamenti volti a proteggere la fase attiva, come quello mostrato in Figura 6.65.

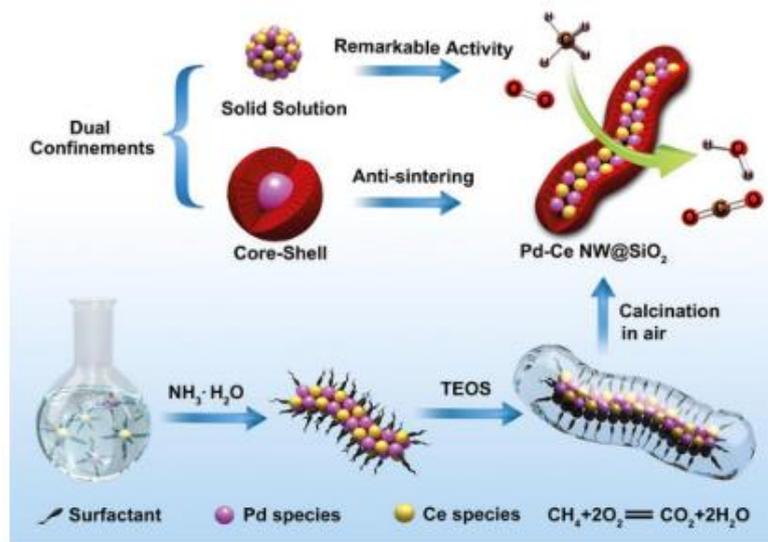


Figura 6.65: Immagine tratta da [10]. Rappresentazione schematica di un possibile metodo di confinamento in nano-fili di SiO₂ della fase attiva di un catalizzatore al palladio e ceria.

7. Studio sperimentale di catalizzatori al palladio a base ceria: effetto del doping con praseodimio

Come ampiamente discusso nel Capitolo 6, la ceria è un supporto molto utilizzato e promettente per le ossidazioni catalitiche, in particolare anche per la combustione del metano con aggiunta di una piccola percentuale di palladio, e numerose varianti possono essere studiate per ottimizzarne le prestazioni. È noto che l'aggiunta di praseodimio alla ceria ne migliora la riducibilità e ne facilita la ri-ossidazione [12], [13], grazie all'elevata mobilità di ossigeno di reticolo e all'ottima OSC: il doping della ceria con praseodimio fornisce quindi presupposti ideali per un supporto efficace per catalizzatori al palladio attivi verso l'ossidazione del metano. Sistemi di questo tipo sono ancora poco presenti in letteratura [13], [15], nonostante le loro potenzialità da un punto di vista teorico; questo Capitolo si propone di approfondire con uno studio sperimentale l'effetto del doping della ceria con praseodimio, in catalizzatori contenenti il 2% di palladio.

7.1 Presentazione dello studio sperimentale

L'effetto del praseodimio è osservato realizzando catalizzatori al palladio supportato su ceria secondo sintesi di tipo idrotermale, per ottenere nanostrutture, o SCS, variando il contenuto molare di Pr tra il 10, 25 e 50%. I supporti di ceria pura e quelli con 50% di Pr sono sintetizzati con entrambe le tecniche, mentre quelli contenenti il 10 ed il 25% di Pr sono preparati solamente per sintesi idrotermale. La scelta di tali metodi di sintesi è stata presa considerando che per SCS si preparano facilmente catalizzatori tra i più attivi in letteratura (come discusso nella sezione 6.4.2), mentre le possibilità di un design della ceria alla nanoscala offerte da una sintesi idrotermale sono interessanti da esplorare. Il palladio è aggiunto, sia ai supporti preparati per sintesi idrotermale sia a quelli SCS, per avere il 2% in peso tramite incipient wetness impregnation; si effettua, per la ceria pura e per il contenuto di Pr pari al 50%, anche una sintesi SCS con palladio inserito direttamente come precursore. In Tabella 7.1 sono riassunti i campioni sintetizzati con le relative condizioni; una spiegazione più dettagliata della preparazione dei catalizzatori è riportata in Appendice.

Tabella 7.1: Catalizzatori sintetizzati

Campione	Sintesi	Aging	Calcinazione
CeO ₂ _SCS	SCS	-	650 °C - 20 min - 10 °C/min
2%Pd/CeO ₂ _SCS_mix	SCS	-	650 °C - 20 min - 10 °C/min
CeO ₂ -NC	Idrotermale	180 °C - 8M - 24h	650 °C - 4h - 10 °C/min
2%Pd+CeO ₂ _SCS_IW	IWI	Piastra a 150°C	900 °C - 4h - 5 °C/min
2%Pd/CeO ₂ _SCS_calc	SCS + calcinazione	-	900 °C - 4h - 5 °C/min
2%Pd+CeO ₂ _NC_IW	IWI	Piastra a 150°C	900 °C - 4h - 5 °C/min
Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS	SCS	-	650 °C - 20 min - 10 °C/min
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_mix	SCS	-	650 °C - 20 min - 10 °C/min
Ce ₅₀ Pr ₅₀ _NC	Idrotermale	180 °C - 8M - 24h	650 °C - 4h - 10 °C/min
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_IW	IWI	Piastra a 150°C	900 °C - 4h - 5 °C/min
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_calc	SCS + calcinazione	-	900 °C - 4h - 5 °C/min
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ _NC_IW	IWI	Piastra a 150°C	900 °C - 4h - 5 °C/min
Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC	Idrotermale	180 °C - 8M - 24h	650 °C - 4h - 10 °C/min
Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC	Idrotermale	180 °C - 8M - 24h	650 °C - 4h - 10 °C/min
2%Pd+Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC_IW	IWI	Piastra a 150°C	900 °C - 4h - 5 °C/min
2%Pd+Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC_IW	IWI	Piastra a 150°C	900 °C - 4h - 5 °C/min

I campioni sintetizzati sono caratterizzati con le tecniche descritte in Appendice. L'efficacia dei catalizzatori preparati verso la combustione del metano è testata per mezzo di prove catalitiche effettuate in eccesso di ossigeno, con una miscela reagente costituita da 0,3% di metano e 1,2% di ossigeno in azoto; la concentrazione di metano è paragonabile a quella nei gas di scarico delle auto alimentate a gas naturale [16], inoltre le proporzioni tra i reagenti e le GHSV (circa 70 000 h⁻¹) sono compatibili con le condizioni degli studi in letteratura presentati nei Capitoli precedenti.

7.2 Discussione dei risultati

La presente sezione ha lo scopo di riportare e discutere i risultati ottenuti dallo studio sperimentale. Le metodologie impiegate sono invece descritte in Appendice.

7.2.1 Fisisorbimento di azoto

L'area superficiale S_{BET} ed il volume dei pori V_p ricavati con il metodo BET per i campioni supportati su ceria e su ceria dopata con praseodimio sono riportati in Tabella 7.2.

Tabella 7.2: Area superficiale (S_{BET}) e volume dei pori (V_p) dei campioni sintetizzati.

Campione	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
CeO ₂ _SCS	31,5	0,0237
2%Pd/CeO ₂ _SCS_mix	41,9	0,0194
CeO ₂ _NC	5,1	0,0211
2%Pd+CeO ₂ _SCS_IW	2,3	0,0113
2%Pd/CeO ₂ _SCS_calc	1,8	0,0063
2%Pd+CeO ₂ _NC_IW	3,7	0,0078
Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS	10,8	0,0535
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_mix	15,3	0,0539
Ce ₅₀ Pr ₅₀ _NC	13,1	0,0488
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_IW	4,1	0,0310
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_calc	3,5	0,0361
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ _NC_IW	7,2	0,0316
Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC	6,8	0,0357
Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC	7,9	0,0296
2%Pd+Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC_IW	5,6	0,0347
2%Pd+Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC_IW	5,7	0,0238

Si può notare che i campioni calcinati a 650°C (con l'unica eccezione di Ce₅₀Pr₅₀_SCS) presentano aree superficiali maggiori se preparati con SCS; la sintesi con formazione di gas, infatti, tende a generare un'area elevata. Per i supporti dopati, però, la sintesi SCS risulta penalizzante rispetto alla corrispondente per la ceria pura. È interessante notare che l'area superficiale dei catalizzatori preparati per sintesi idrotermale aumenta all'aumentare del contenuto di Pr, sia per i campioni calcinati a 650°C sia per quelli a 900°C, mettendo in luce un effetto positivo del dopante scelto.

È evidente che l'impregnazione con palladio e soprattutto la calcinazione a 900°C portano ad un crollo significativo della superficie, cui corrisponde (in modo più netto per il supporto di sola ceria) una diminuzione del volume dei pori. Questo si mostra di entità maggiore per i catalizzatori sintetizzati con SCS, in particolare per quelli con palladio già presente come precursore; i valori di S_{BET} per i campioni calcinati a 900°C sono sempre più elevati per le sintesi idrotermali. Sembra quindi che le nano-strutture possano aiutare a prevenire la sinterizzazione. La perdita di area superficiale con l'impregnazione/calcinazione a 900°C in funzione del contenuto di Pr non segue un trend chiaro, presentandosi di entità maggiore per i campioni con il 50% di Pr, seguiti da quelli con il 25%, da quelli di ceria pura, infine dai campioni contenenti il 10% di Pr, e rivelandosi pari rispettivamente al 45%, 28%, 27%, 18%.

Aspetto fondamentale dei campioni calcinati a 900°C è quindi l'influenza positiva del praseodimio, non osservabile con una calcinazione a temperatura inferiore: i catalizzatori contenenti Pd, Ce e Pr hanno infatti area superficiale e volume dei pori maggiori dei corrispettivi non dopati. Osservazione interessante è infine un aumento del volume dei pori passando dai campioni a base ceria a quelli dopati con praseodimio, per entrambe le temperature di calcinazione.

7.2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)

In Figura 7.1, 7.2 e 7.3 sono mostrati gli spettri XRD registrati tra 20 e 80° per i campioni a base ceria e quelli dopati con praseodimio. Gli otto picchi distinguibili in questa regione corrispondono ai piani della struttura cristallina di tipo fluorite della ceria, presentata nel Capitolo 6 e schematizzata in Figura 6.1 [56], [79], [103], [110].

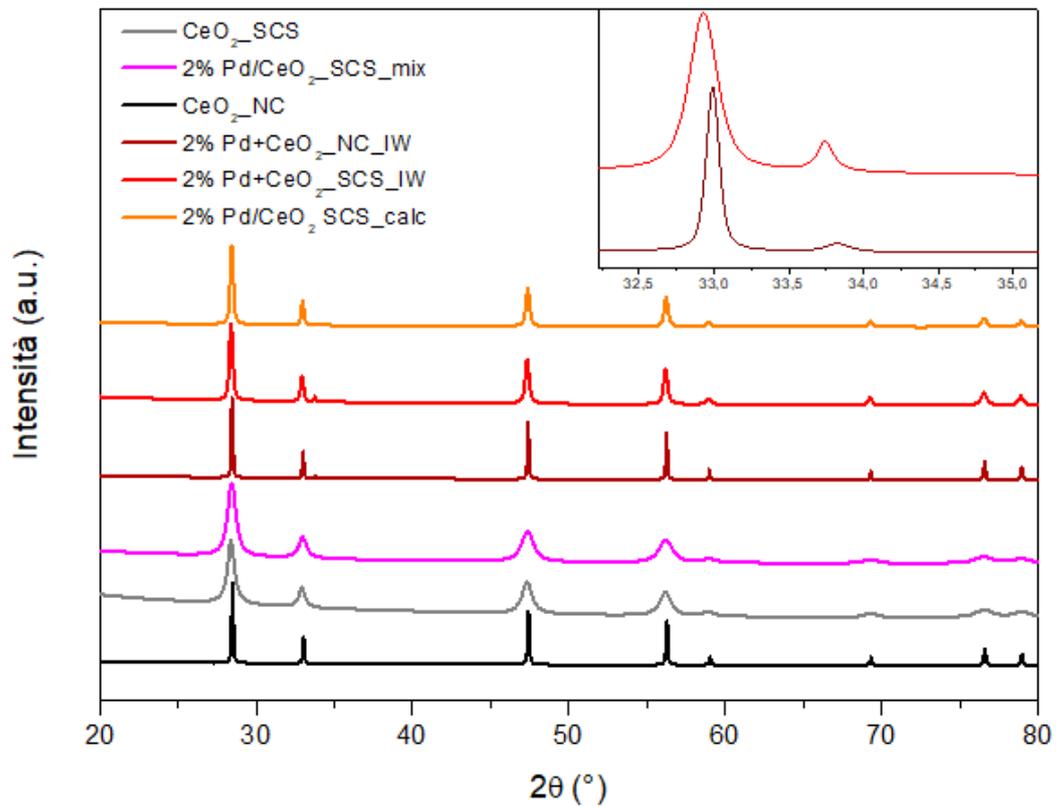


Figura 7.1: Diffrattogrammi dei catalizzatori a base ceria.

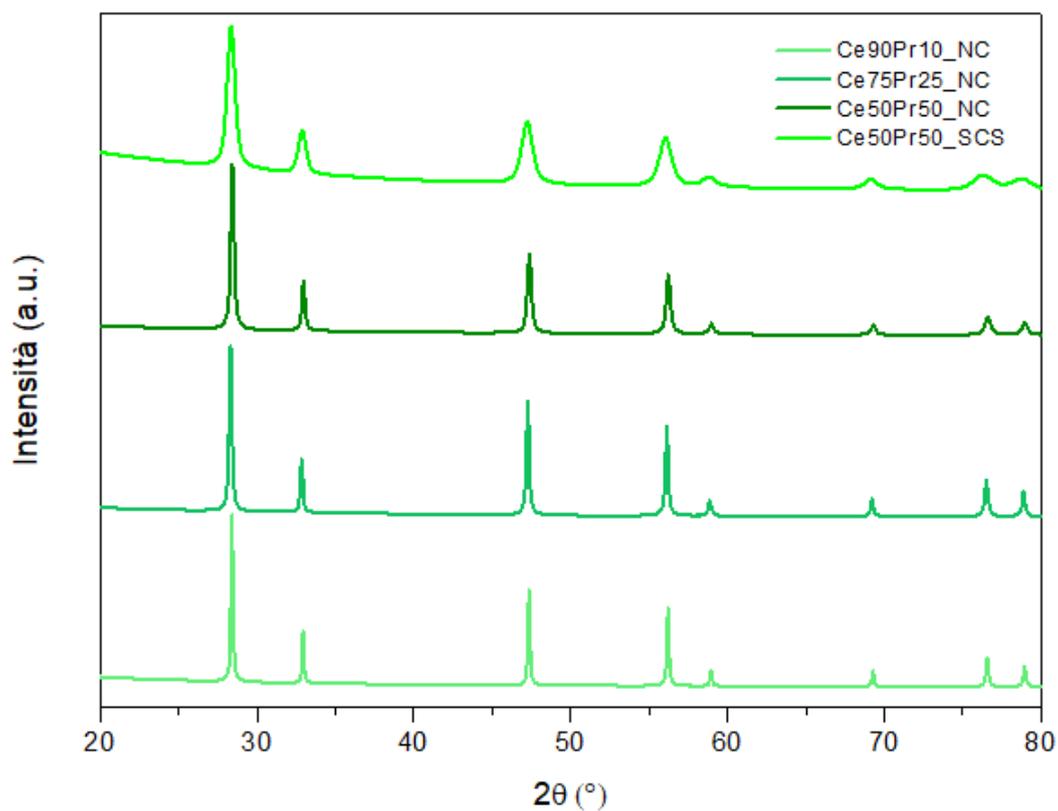


Figura 7.2: Diffrattogrammi dei supporti a base ceria dopata con praseodimio.

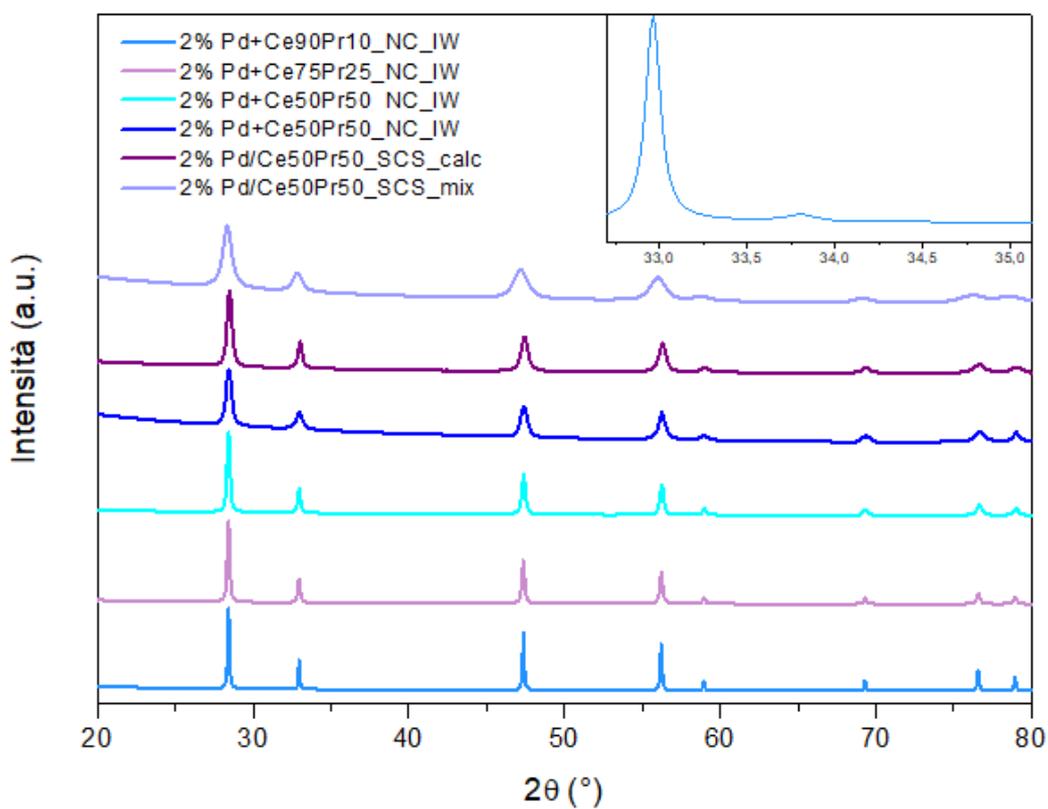


Figura 7.3: Diffrattogrammi dei campioni a base ceria dopata con praseodimio e contenenti palladio.

I diffattogrammi per il supporto di ceria pura sono simili ai corrispondenti in presenza di praseodimio, a causa di una sovrapposizione dei picchi delle due componenti (ceria e ossidi di praseodimio), entrambe con struttura fluorite e raggi ionici molto simili (alcuni valori sono riportati in Tabella 7.3): sembra pertanto possibile la formazione di una fase solida ceria-praseodimia [111]. L'aggiunta di palladio, invece, si traduce solo per tre campioni nella presenza del picco a intensità maggiore di PdO [56] osservabile distintamente (inserti di Figura 7.1 e 7.3). Solamente per 2%Pd+CeO₂_SCS_IW, 2%Pd+CeO₂_NC_IW e, quasi al limite di rilevazione dello strumento, 2%Pd+Ce₉₀Pr₁₀_NC_IW quindi, si individua una fase segregata di PdO. Un'eventuale fase di Pd è invece assente in tutti i diffattogrammi. Essendo il contenuto di palladio basso, non è comunque da escludere la sua presenza in una fase segregata, non osservabile con questo strumento, negli altri campioni. La tendenza che emerge da questi diffattogrammi è però interessante: all'aumentare del contenuto di praseodimio sembra essere ostacolata la formazione di una fase PdO segregata.

Nella Tabella 7.3 sono mostrati i risultati ottenuti dall'elaborazione dei diffattogrammi, in particolare il diametro medio dei cristalliti ed il parametro di reticolo, secondo quanto descritto in Appendice.

Tabella 7.3: Dimensioni medie dei cristalliti (D_c) e parametri di reticolo (a) calcolati per i vari campioni sintetizzati: effetto della calcinazione. In alto i catalizzatori preparati per sintesi idrotermale, in basso per SCS. Le coppie individuate dalle linee tratteggiate si riferiscono ad un campione o supporto calcinato a 650°C ed al corrispettivo contenente palladio e calcinato a 900°C.

Campione	D_c (nm)	a (Å)
CeO ₂ _NC	245	5,41448
2%Pd+CeO ₂ _NC_IW	285	5,41374
Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC	123	5,41253
2%Pd+Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC_IW	218	5,41295
Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC	69	5,41168
2%Pd+Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC_IW	73	5,41182
Ce ₅₀ Pr ₅₀ _NC	43	5,41162
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ _NC_IW	50	5,40756
CeO ₂ _SCS	16	5,4108
2%Pd+CeO ₂ _SCS_IW	45	5,4143
2%Pd/CeO ₂ _SCS_mix	12	5,41583
2%Pd/CeO ₂ _SCS_calc	51	5,41373
Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS	13	5,42696
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_IW	22	5,41065
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_mix	11	5,42823
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_calc	25	5,40963

Come prevedibile, e coerentemente con quanto accade per l'area superficiale, le dimensioni medie dei cristalliti aumentano per ogni campione in seguito ad impregnazione con palladio

e/o calcinazione a 900°C. Dai campioni 2%Pd/CeO₂_SCS_mix e 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_SCS_mix ed i corrispettivi calcinati a 900°C, si può inoltre osservare che la calcinazione di per sé sembra portare ad una diminuzione del parametro di reticolo *a*. L'aggiunta di palladio e la concomitante calcinazione a 900°C, invece, talvolta portano ad un aumento, talvolta ad una diminuzione del parametro di reticolo: la spiegazione di queste tendenze è da ricercare nella dimensione dei cationi presenti nelle strutture dei diversi campioni. Come detto, infatti, la struttura cristallina dipende dai raggi ionici coinvolti; in Tabella 7.4 sono riportati i raggi dei cationi di interesse.

Tabella 7.4: Raggi ionici dei cationi coinvolti.

Ione	Raggio ionico [99] (Å)	Raggio ionico [111] (Å)
Ce ⁴⁺	0.97	0.97
Ce ³⁺	1.01-1.34	1.143
Pr ⁴⁺	0.96	0.96
Pr ³⁺	0.99-1.179	1.126
Pd ⁴⁺	0.615	-
Pd ²⁺	0.64	-

Se da un lato si potrebbe pensare che l'aggiunta di palladio tenda a fare diminuire il parametro di reticolo, poichè i raggi ionici di Pd²⁺ e Pd⁴⁺ sono inferiori a quelli degli ioni di Ce e Pr, il contenuto di palladio è molto piccolo e la situazione è più complessa, quindi questo non è l'unico effetto da considerare. I cationi con valenza (+3) di Ce e Pr hanno un raggio maggiore dei corrispondenti con valenza (+4), quindi un campione maggiormente ridotto dovrebbe presentare un reticolo allargato. Un'espansione del reticolo, cioè un aumento di *a* ed uno shift dei diffrattogrammi verso sinistra, sarebbe attesa quindi all'aumentare del contenuto di praseodimio, in quanto questo aumenta la riducibilità e tende a favorire la sostituzione di ioni Ce⁴⁺ con ioni più grandi, in forma ridotta. Tuttavia, l'osservazione effettuata in precedenza sulla diminuzione del parametro di reticolo con la sola calcinazione (senza aggiunta di palladio) fornisce uno spunto di riflessione e porta a pensare che il trattamento termico in presenza di aria provochi l'ossidazione di alcuni ioni, favorendo la presenza di cationi con valenza (4+), più piccoli, con conseguente restringimento del reticolo. In sintesi, se i cationi più grandi di Ce e Pr con valenza (3+) portano ad un allargamento del reticolo, un trattamento di ossidazione e la presenza di cationi piccoli come quelli del palladio contribuiscono ad un suo restringimento: la combinazione dei due effetti risulta in un trend non definito del valore di parametro di reticolo *a*.

È opportuno analizzare in modo un po' più dettagliato l'effetto dell'aggiunta di praseodimio ai supporti di ceria e il comportamento che ne deriva per i campioni contenenti palladio e calcinati a 900°C; a tale proposito i parametri *D_c* e *a* sono riportati per i vari supporti in Tabella 7.5 e per i catalizzatori con palladio in Tabella 7.6.

Tabella 7.5: Dimensioni medie dei cristalliti (D_c) e parametri di reticolo (a) calcolati per i vari supporti sintetizzati: effetto dell'aggiunta di Pr. In alto alto i catalizzatori preparati per sintesi idrotermale, in basso per SCS.

Campione	D_c (nm)	a (Å)
CeO ₂ _NC	245	5,41448
Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC	123	5,41253
Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC	69	5,41168
Ce ₅₀ Pr ₅₀ _NC	43	5,41162
CeO ₂ _SCS	16	5,41076
Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS	13	5,42696

Tabella 7.6: Dimensioni medie dei cristalliti (D_c) e parametri di reticolo (a) calcolati per catalizzatori contenenti palladio e calcinati a 900°C: effetto dell'aggiunta di Pr. In alto alto i catalizzatori preparati per sintesi idrotermale, in basso per SCS.

Campione	D_c (nm)	a (Å)
2%Pd+CeO ₂ _NC_IW	285	5,41374
2%Pd+Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC_IW	218	5,41295
2%Pd+Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC_IW	73	5,41182
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ _NC_IW	50	5,40756
2%Pd+CeO ₂ _SCS_IW	45	5,41425
2%Pd/CeO ₂ _SCS_calc	51	5,41373
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_IW	22	5,41065
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_calc	25	5,40963

Ciò che appare più interessante nel confronto tra la presenza e l'assenza di praseodimio è che all'aumentare del contenuto di praseodimio il diametro medio dei cristalliti diminuisce, sia nei supporti calcinati a 650°C, sia nei campioni contenenti palladio e calcinati a 900°C. La diminuzione di D_c corrisponde generalmente ad un aumento di S_{BET} (con l'unica eccezione per i supporti senza palladio preparati per SCS). I campioni contenenti ceria, praseodimio e palladio e calcinati a 900°C hanno quindi area superficiale maggiore e diametro medio dei cristalliti minore se paragonati ai corrispettivi supportati su ceria, caratteristiche che sembrano vantaggiose per l'applicazione di tali catalizzatori.

Per quanto riguarda il parametro di reticolo, invece, per i supporti preparati per SCS ed in assenza di palladio l'effetto dell'aggiunta di Pr è quello di aumentarlo, al contrario di quanto avviene per i supporti preparati per sintesi idrotermale; forse la differenza di comportamento potrebbe essere dovuta alla tipologia di sintesi. La sintesi SCS, infatti, è più veloce e potenzialmente causa di un maggior numero di difetti, inoltre il trattamento a 650°C in aria dura solo 20 minuti: questi aspetti contribuirebbero a mantenere i cationi in uno stato di ossidazione maggiormente ridotto, quindi ad un allargamento del reticolo. La sintesi idrotermale, invece, risulta più lenta e la calcinazione in aria a 650°C ha una durata di 4 ore: i catalizzatori preparati in questo modo avrebbero più tempo per essere ossidati, con

conseguente restringimento del reticolo. I campioni contenenti palladio e calcinati a 900°C (Tabella 7.6), indipendentemente dalla tipologia di sintesi presentano un restringimento del reticolo all'aumentare del contenuto di praseodimio, indicando che qualche altro effetto tra quelli discussi prevale su quello riducente dato dal praseodimio stesso, come ad esempio quello del trattamento ad alta temperatura in atmosfera ossidante. Una spiegazione diversa da quelle relative allo stato di ossidazione è possibile per questo comportamento: il praseodimio potrebbe favorire l'entrata del palladio, con raggio ionico più piccolo, nel reticolo e portare quindi ad un suo restringimento; tale ipotesi sarebbe sostenuta dall'osservazione di una fase segregata di PdO per i campioni a maggiore contenuto di ceria.

7.2.3 Riduzione in temperatura programmata con idrogeno (H₂-TPR)

Grazie ad una riduzione in temperatura programmata con 5% di H₂ in Ar, si mette in evidenza come l'aggiunta del praseodimio migliori la riducibilità della ceria (Figura 7.4), causando un consumo di idrogeno più intenso, a partire da 400°C circa. È noto, come discusso nel Capitolo 6, che la ceria presenta solitamente un picco di riduzione a temperatura più bassa, attribuito ad O superficiali, molto reattivi, ed uno a più alta temperatura, associato al consumo di O di bulk [65], [110]. Il consumo di O di bulk a temperature elevate si può notare per entrambe le curve della ceria dalla tendenza a salire nell'ultimo tratto fino a 900°C, al contrario di quanto avviene per i campioni dopati con praseodimio, per i quali si distinguono chiaramente un unico picco di riduzione centrato a 550°C ed un conseguente appiattimento del segnale; il supporto dopato con il minor contenuto di praseodimio (10% molare) rappresenta una situazione intermedia, mostrando una tendenza a ridursi anche a più alta temperatura attribuibile all'influenza della ceria ancora forte. Nonostante il praseodimio tenda ad aumentare la riducibilità della ceria, la ceria pura sintetizzata per SCS esibisce un picco di consumo di idrogeno a partire da 400°C, analogamente ai campioni dopati, anche se meno intenso; i risultati di questa analisi indicano che la ceria pura preparata per SCS è maggiormente riducibile a temperature intermedie rispetto a quella preparata per sintesi idrotermale. La riducibilità in presenza di idrogeno è quantificata dalle mmol di H₂ consumate per grammo di catalizzatore, riportate in Tabella 7.7, in cui si distinguono il consumo relativo al picco superficiale e quello complessivo da 50 a 900°C. I valori calcolati numericamente confermano che la riducibilità aumenta all'aumentare del contenuto di Pr, inoltre che i campioni SCS sono più riducibili in presenza di idrogeno dei corrispettivi preparati per sintesi idrotermale; quest'ultimo aspetto potrebbe essere spiegato dal fatto che le nano-strutture risultano più ordinate, quindi più resistenti alla riduzione, rispetto ai catalizzatori preparati per SCS [110]. La maggiore riducibilità ottenuta per contenuti crescenti di Pr può essere attribuita da un lato all'area superficiale più elevata, dall'altro all'effetto del catione Pr⁴⁺. Infatti, quando nel reticolo della ceria si inserisce Pr⁴⁺, ad alcuni legami Ce⁴⁺-O-Ce⁴⁺ se ne sostituiscono altri di tipo Ce⁴⁺-O-Pr⁴⁺, che risultano destabilizzati rispetto ai precedenti poiché il catione Pr⁴⁺ ha un raggio ionico leggermente inferiore a quello di Ce⁴⁺: la destabilizzazione comporta una maggiore riducibilità [110]. Una combinazione dell'effetto dell'area e di quello del catione Pr⁴⁺ può fornire un'adeguata spiegazione alle tendenze osservate.

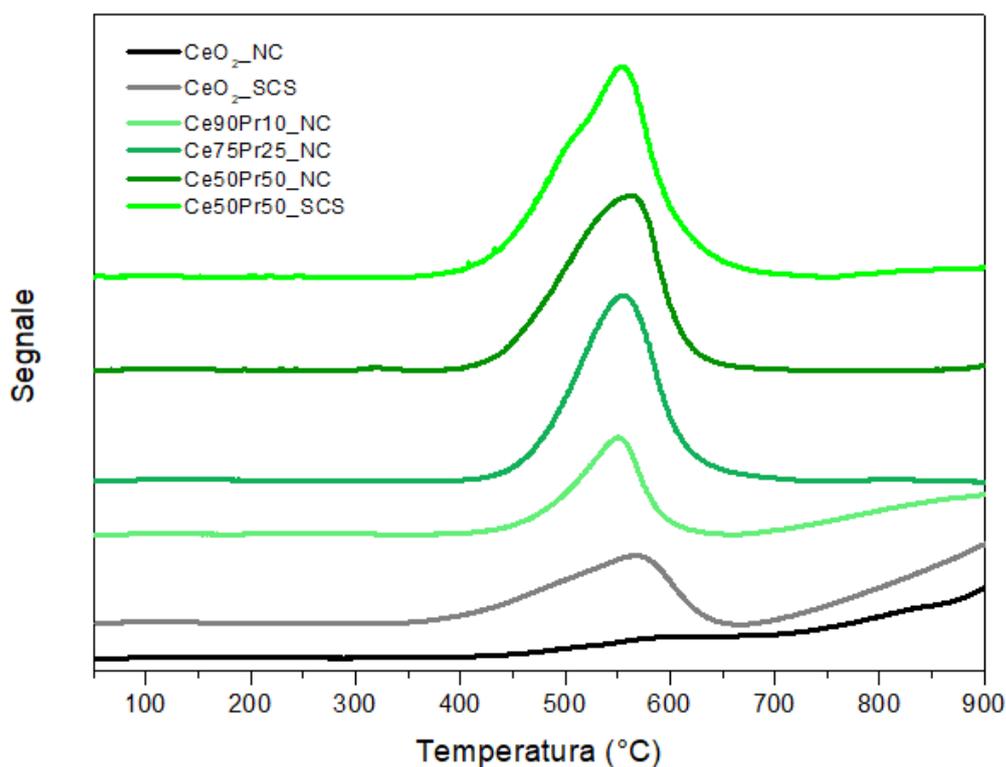


Figura 7.4: H₂-TPR per i catalizzatori senza palladio, calcinati a 650°C.

Tabella 7.7: Consumo di idrogeno espresso come mmol H₂/ g_{catalizzatore} e distinto tra consumo di O di superficie e complessivo, per i supporti senza Pd. Per CeO₂_NC non si distingue chiaramente il picco relativo alla riducibilità superficiale, che però è stimato mostrarsi tra 400°C e 650°C. Confronto della riducibilità con le aree superficiali.

Supporti	mmol H ₂ / g _{catalizzatore}		S _{BET} (m ² /g)
	Superficie	Totale	
Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS	2,15	2,28	10,8
Ce ₅₀ Pr ₅₀ _NC	1,76	1,79	13,1
Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC	1,61	1,76	7,9
Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC	0,74	1,25	6,8
CeO ₂ _SCS	0,84	1,58	31,5
CeO ₂ _NC	0,31	1,28	5,1

La calcinazione a 900°C che segue l'aggiunta di palladio, invece, sembra avere un effetto negativo sulla riducibilità testata con idrogeno, a temperature medio-alte per tutti i catalizzatori, mentre per la ceria pura e la ceria dopata con 50% di praseodimio la penalizzazione è evidente nell'intero range da 50°C a 900°C, come mostrato in Figura 7.5 e 7.6, traducendosi in un appiattimento delle curve. Il fenomeno è particolarmente evidente per i campioni contenenti il 50% di praseodimio. Certamente la diminuzione di area superficiale con l'impregnazione/calcinazione può penalizzare la riducibilità, ma la situazione è più complessa e l'influenza del palladio va presa in considerazione.

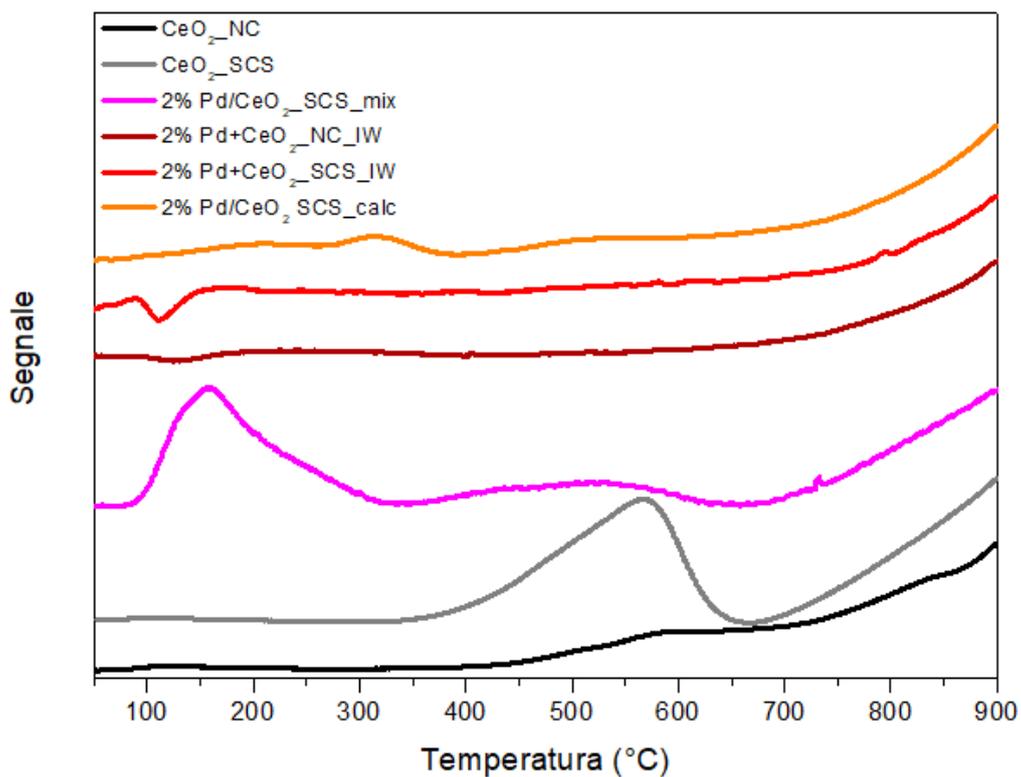


Figura 7.5: H₂-TPR per campioni a base ceria

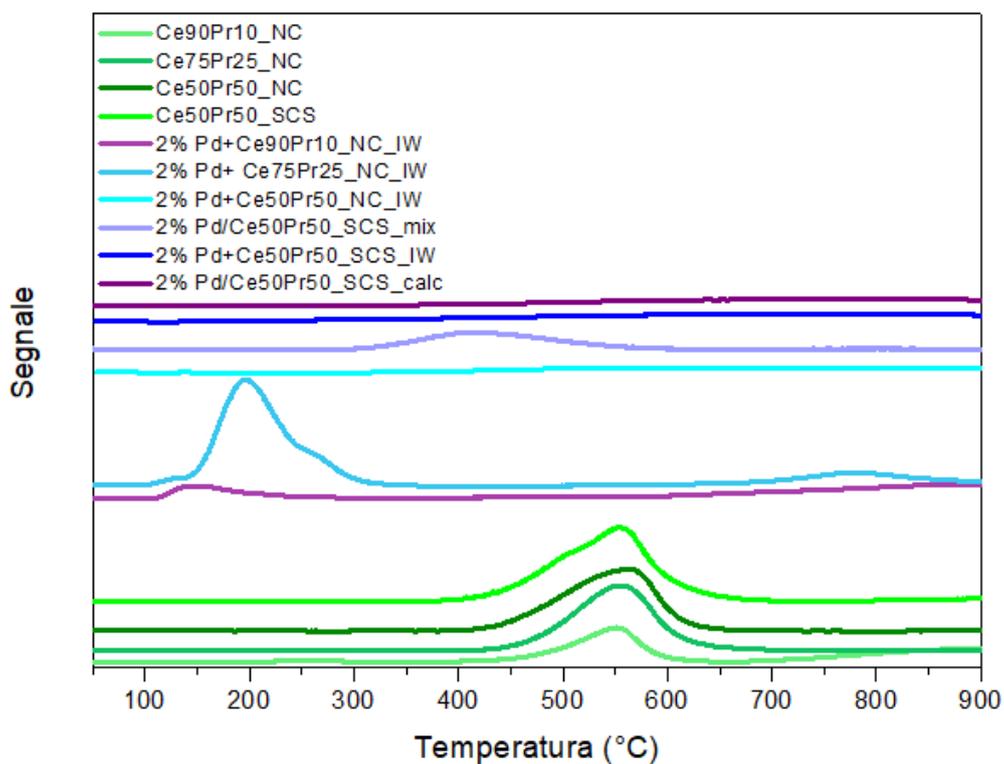


Figura 7.6: H₂-TPR per campioni a base ceria dopata con praseodimio.

Per comprendere l'effetto dell'aggiunta del palladio si studiano i risultati delle analisi di H₂-TPR per tutti i catalizzatori che lo contengono. Una premessa è tuttavia necessaria: come discusso nel Capitolo 6, la riduzione di specie di ossidi di palladio è generalmente osservata a temperature minori di quelle considerate in questo studio, pertanto è possibile che informazioni relative a questo tipo di fenomeno siano mancanti. Al fine di comprendere quale contributo possa dare l'ossidazione di PdO alla riduzione, si è calcolata la quantità di palladio presente per unità di catalizzatore, che risulta pari a 0,19 mmol Pd/g_{catalizzatore}; questo rappresenta il massimo apporto di PdO che può essere ridotto, eventualmente anche prima dell'inizio dell'analisi. La Figura 7.7 ha lo scopo di analizzare separatamente l'effetto dell'aggiunta del palladio e quello della calcinazione a 900°C sui supporti di ceria pura e ceria dopata con 50% di praseodimio. Si nota che la curva relativa a 2%Pd/CeO₂_SCS_calc mostra un debole picco esaurito prima dei 400°C, che potrebbe essere associato ad una riduzione parziale della ceria, eventualmente favorita da interazioni palladio-ceria particolarmente forti per questo catalizzatore [65], [95], [103], considerando che la riduzione delle specie di ossido di palladio in presenza di idrogeno avviene a partire da temperature minori rispetto a quelle di questo studio. Il catalizzatore omologo di 2%Pd/CeO₂_SCS_calc, ma calcinato a 650°C (2%Pd/CeO₂_SCS_mix), mostra d'altra parte un picco di riduzione centrato attorno a 150°C, seguito da un lieve segnale di consumo di idrogeno a temperature intermedie, prima di un segnale crescente fino a 900°C attribuito alla riduzione di O di bulk; il picco a 150°C potrebbe essere associato alla riduzione di una fase PdO [95] oppure ad un effetto positivo del palladio sulla riducibilità della ceria a bassa temperatura. Poiché l'intensità di tale picco corrisponde ad un consumo di 0,66 mmol H₂/g_{catalizzatore} e la massima quantità di ossidi di palladio riducibili a circa 0,19 mmol H₂/g_{catalizzatore}, il secondo effetto è indubbiamente prevalente, ma non si può escludere un contributo del primo. Il picco a 150°C non è invece osservato per il campione a base ceria-praseodimia preparato per SCS e calcinato a 650°C (2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_SCS_mix), per il quale si distingue in una curva pressoché piatta un debole picco centrato a circa 400°C. Ciò indica che probabilmente l'aggiunta di palladio fa diminuire la riducibilità della ceria-praseodimia calcinata a 650°C e non occorre calcinare a 900°C per osservare questo effetto negativo, al contrario dei campioni a base ceria. Poiché la riduzione in presenza di idrogeno di specie di ossidi di palladio avviene a temperature minori di quelle considerate in questo studio, un'interazione positiva tra palladio e supporto a temperature prossime a quella ambiente non può essere esclusa, tuttavia l'assenza del picco intenso a temperature intermedie suggerisce che l'aggiunta di palladio ad un campione contenente il 50% di praseodimio ne peggiori la riducibilità. Tale ipotesi trova sostegno nei valori di mmol di idrogeno consumate da 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_SCS_mix, molto inferiori rispetto a quelle del corrispettivo Ce₅₀Pr₅₀_SCS senza Pd (Tabella 7.8).

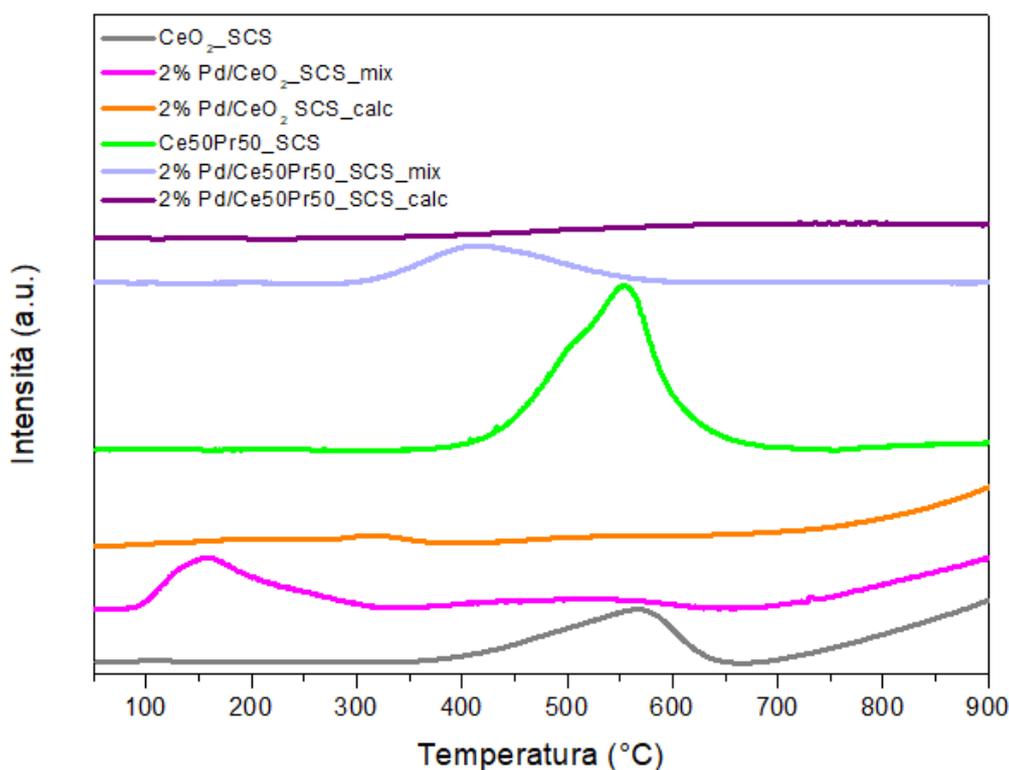


Figura 7.7: H₂-TPR per campioni a base ceria e ceria dopata con 50% di Pr preparati per SCS, con e senza palladio, calcinati a 650°C o 900°C.

Tabella 7.8: Consumo di idrogeno espresso come mmol H₂/ g_{catalizzatore} e distinto tra consumo di O a temperatura minore e complessivo per i campioni sintetizzati per SCS e calcinati a 650°C, con e senza Pd.

Catalizzatori	mmol H ₂ / g _{catalizzatore}	
	Picco a minore temperatura	Totale
CeO ₂ _SCS	0,84	1,58
2%Pd/CeO ₂ _SCS_mix	0,66	1,49
Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS	2,15	2,28
2%Pd_Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_mix	0,58	0,66

Quindi, se per i campioni a base ceria calcinati a 650°C l'aggiunta di palladio non comporta una forte diminuzione del consumo di idrogeno tra 50 e 900°C, per i catalizzatori dopati con 50% di Pr e calcinati a 650°C, invece, l'aggiunta di palladio porta ad un crollo della riducibilità non trascurabile nelle stesse condizioni. Per riuscire ad attribuire con maggiore certezza il picco centrato a 150°C di 2%Pd/CeO₂_SCS_mix in parte alla riduzione di ossidi di palladio oppure totalmente a quella della ceria favorita da un'interazione metallo-supporto, e più in generale per capire l'entità della riducibilità dovuta al palladio a bassa temperatura, sarebbe opportuno effettuare un'analisi H₂-TPR a temperature inferiori a 50°C.

L'effetto positivo del palladio a bassa temperatura è comunque osservabile nelle condizioni di analisi adottate in questo studio per il catalizzatore con il 10% e soprattutto per quello con il

25% di Pr, calcinati a 900°C. Come visibile chiaramente nella Figura 7.6 e quantificato nei valori della Tabella 7.9, 2%Pd+Ce₉₀Pr₁₀_NC e 2%Pd+Ce₇₅Pr₂₅_NC mostrano un picco di riduzione a partire da 100°C, quello del secondo di intensità addirittura maggiore rispetto alla riduzione di O superficiale per il supporto corrispondente Ce₇₅Pr₂₅_NC. Anche in questo caso, l'origine dei picchi con inizio a 100°C potrebbe essere attribuita sia alla riducibilità di O sulla superficie del supporto, favorita da forti interazioni tra questo ed il palladio, sia alla riduzione di specie Pd-O; l'intensità del picco osservato per 2%Pd+Ce₇₅Pr₂₅_NC rende inevitabile la prima ipotesi, ma non esclude il contributo della seconda.

Tabella 7.9: Consumo di idrogeno espresso come mmol H₂/ g_{catalizzatore} e distinto tra consumo di O a temperatura minore e complessivo per i campioni con 10% e 25% di Pr.

Catalizzatori	mmol H ₂ / g _{catalizzatore}	
	Picco a minore temperatura	Totale
Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC	0,74	1,25
2%Pd+Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC_IW	0,23	1,01
Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC	1,61	1,76
2%Pd+Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC	2,27	3,08

In Figura 7.8 e Tabella 7.10 sono mostrati i dati relativi alle analisi H₂-TPR per tutti i catalizzatori contenenti Pd e calcinati a 900°C con lo scopo di confrontare l'effetto dell'impregnazione/calcinazione dei vari materiali. Oltre alle caratteristiche appena discusse, è possibile notare che per questi campioni all'aumentare del contenuto di praseodimio diminuisce la riducibilità, con la notevole eccezione di 2%Pd+Ce₇₅Pr₂₅_NC, catalizzatore con la maggiore riducibilità fra tutti tra 50°C e 900°C. Di nuovo l'assenza di informazioni a temperature inferiori rende incomplete queste considerazioni.

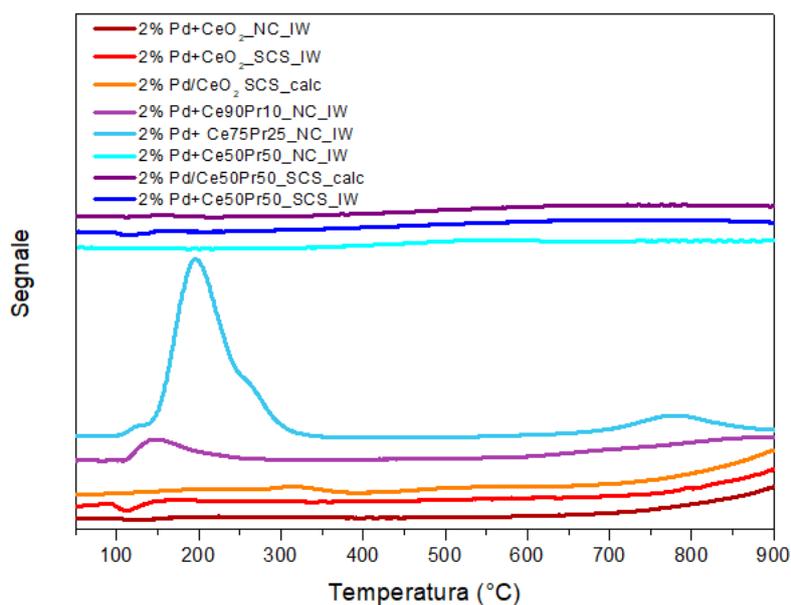


Figura 7.8: H₂-TPR per i campioni contenenti palladio e calcinati a 900°C.

Tabella 7.10: Consumo di idrogeno espresso come $\text{mmol H}_2/\text{g}_{\text{catalizzatore}}$ per i campioni contenenti palladio e calcinati a 900°C . Le linee tratteggiate separano i catalizzatori a diverso contenuto di Pr.

Catalizzatori	$\text{mmol H}_2/\text{g}_{\text{catalizzatore}}$
2%Pd_Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_calc	0,74
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_IW	0,77
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ _NC_IW	0,50
2%Pd+Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC	3,08
2%Pd+Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC_IW	1,01
2%Pd/CeO ₂ _SCS_calc	1,25
2%Pd+CeO ₂ _SCS_IW	1,26
2%Pd+CeO ₂ _NC_IW	1,28

Aspetto caratteristico dei catalizzatori contenenti palladio e calcinati a 900°C è la presenza di un picco negativo individuabile per alcuni campioni a temperature poco maggiori di 100°C . Come discusso nel Capitolo 6, tale picco può essere attribuito alla decomposizione di idruri di palladio precedentemente formati [65], [80], [86], [95]. La Figura 7.9 raccoglie i profili H_2 -TPR registrati per i catalizzatori calcinati a 900°C a base di ceria pura o ceria dopata con 50% di praseodimio. L'effetto del palladio è distinguibile solo nella zona a bassa temperatura, dove appunto sono presenti i picchi negativi. Analisi simili presenti in letteratura attribuiscono la riduzione di specie di ossido di palladio e la formazione di idruri di palladio a picchi positivi nella regione a bassa temperatura e la decomposizione di idruri di palladio ad un picco negativo in questa zona [65], [80], [86], [95], tuttavia è da precisare ancora una volta che tali fenomeni iniziano a mostrarsi a temperature inferiori a quelle considerate in questo studio, pertanto i profili qui presentati sono insufficienti a descrivere esaustivamente la riduzione delle fasi di ossido di palladio.

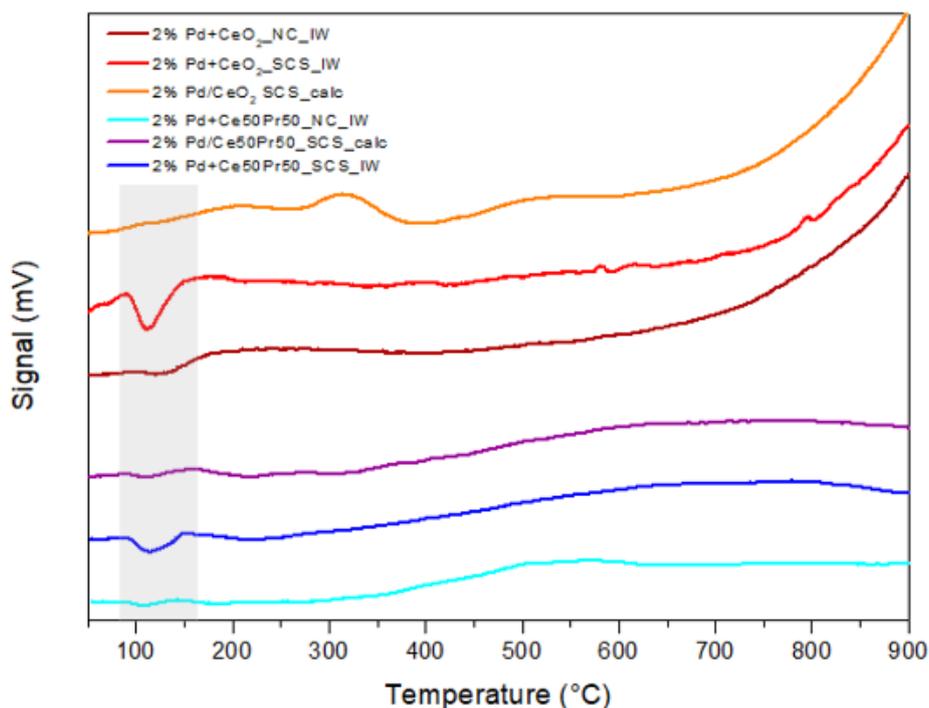


Figura 7.9: H₂-TPR per i campioni contenenti palladio e calcinati a 900°C, supportati su ceria e ceria dopata con 50% di praseodimio. La zona evidenziata in grigio chiaro corrisponde ai picchi negativi osservati ed attribuiti alla decomposizione di idruri di palladio.

Complessivamente, i risultati delle presenti analisi H₂-TPR confermano le tendenze di riducibilità dei supporti attese, ma si rivelano incomplete rispetto ai fenomeni di riduzione del palladio che avvengono a temperature inferiori a quelle considerate, inoltre le curve mostrate nelle Figure 7.5-7.9 sono generalmente penalizzate dalla calcinazione a 900°C, con l'eccezione di 2%Pd+Ce₇₅Pr₂₅_NC.

7.2.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

Immagini FESEM dei campioni a base ceria e a base ceria dopata con il 50% di praseodimio consentono di avere un quadro generale sulla morfologia di questi catalizzatori. In Figura 7.10 è mostrato il confronto tra la morfologia risultante dalla sintesi SCS e da quella idrotermale. Nel caso di SCS il rilascio di gas durante la combustione grazie a cui si ottiene il materiale desiderato porta alla formazione di un'area superficiale elevata e la morfologia risultante è spugnosa; nessuna differenza rilevante si osserva in assenza o presenza di praseodimio. Per quanto riguarda la sintesi idrotermale, invece, la morfologia ottenuta è ben definita, con la presenza di nano-cubi misti a nano-rods; al crescere del contenuto di praseodimio aumenta la frazione di nano-rods rispetto a quella di nano-cubi.

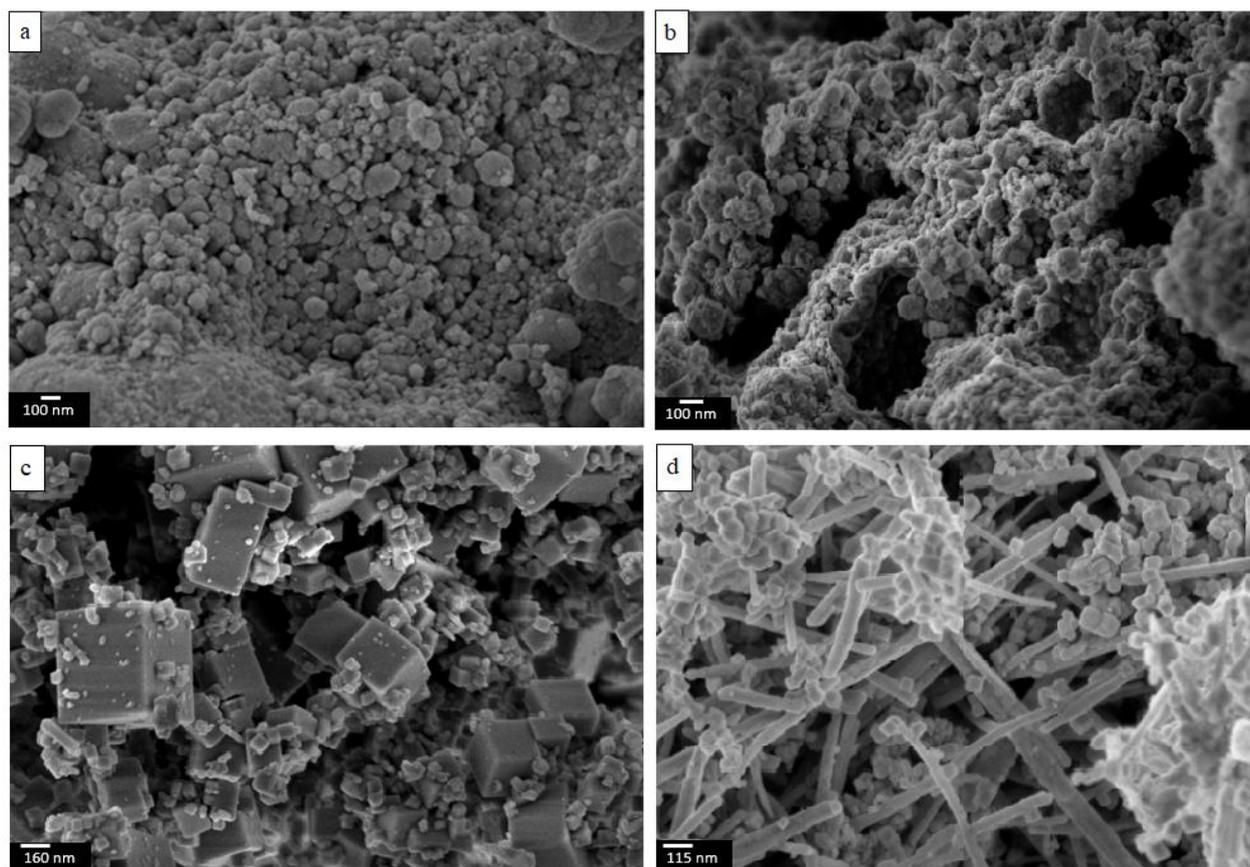


Figura 7.10: Immagini FESEM per i campioni: a) $\text{CeO}_2\text{-SCS}$, b) $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-SCS}$, c) $\text{CeO}_2\text{-NC}$, d) $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-NC}$.

L'effetto dell'aggiunta di palladio e della calcinazione a 900°C è mostrato in Figura 7.11 e 7.12: per tutti i catalizzatori si verifica uno smussamento degli angoli delle superfici e sembra che alcune strutture più piccole presenti nei campioni calcinati a 650°C siano invece assenti in quelli calcinati a 900°C , probabilmente a causa della tendenza di alcune particelle ad agglomerarsi secondo il fenomeno della sinterizzazione.

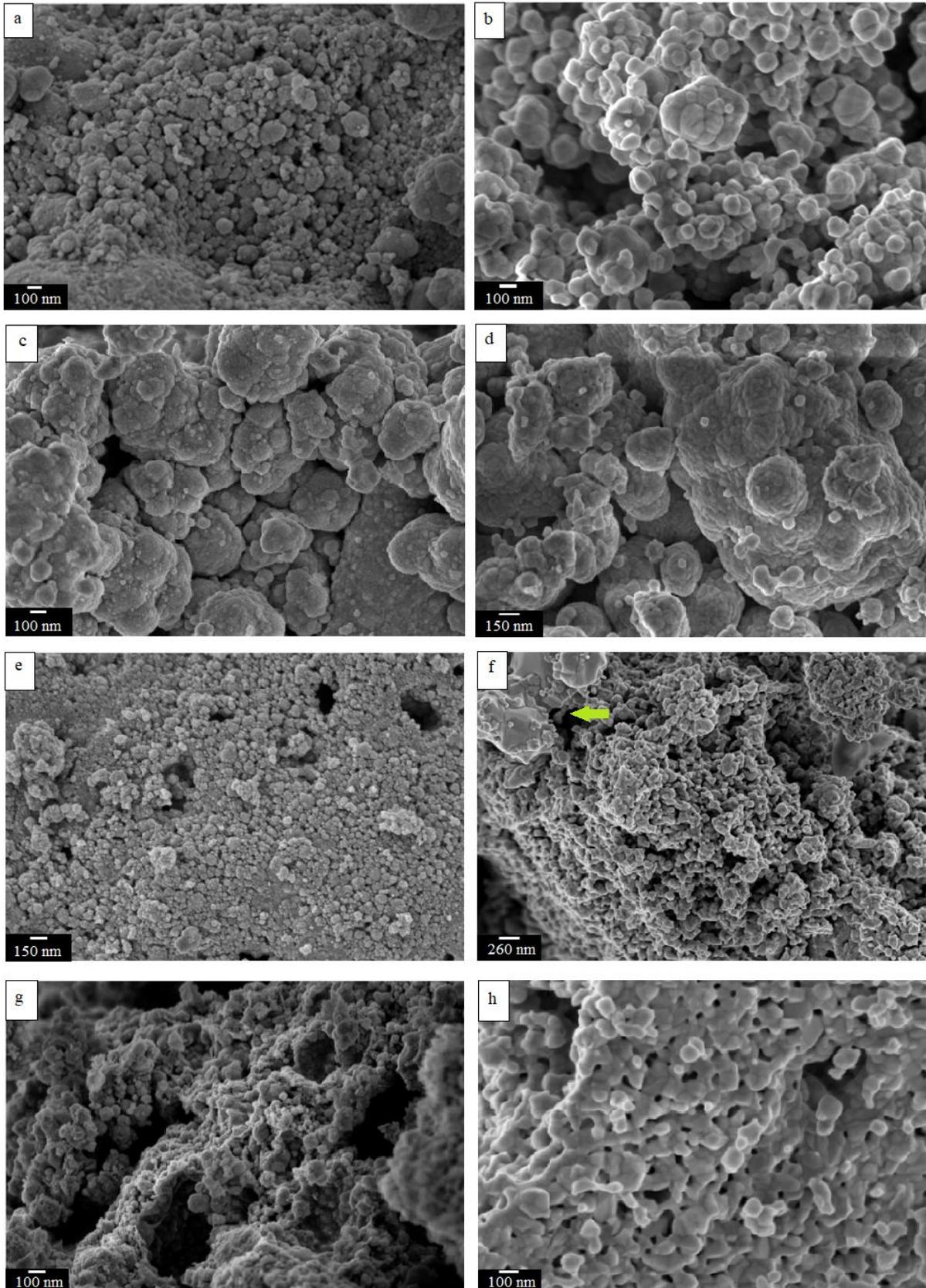


Figura 7.11: Immagini FESEM per i campioni preparati per sintesi SCS calcinati a 650°C: a) $\text{CeO}_2\text{-SCS}$, c) $2\%\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-SCS_mix}$, e) $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-SCS}$, g) $2\%\text{Pd}/\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-SCS_mix}$; e per quelli calcinati a 900°C: b) $2\%\text{Pd}+\text{CeO}_2\text{-SCS_IW}$, d) $2\%\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-SCS_calc}$, f) $2\%\text{Pd}+\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-SCS_IW}$, h) $2\%\text{Pd}/\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-SCS_calc}$.

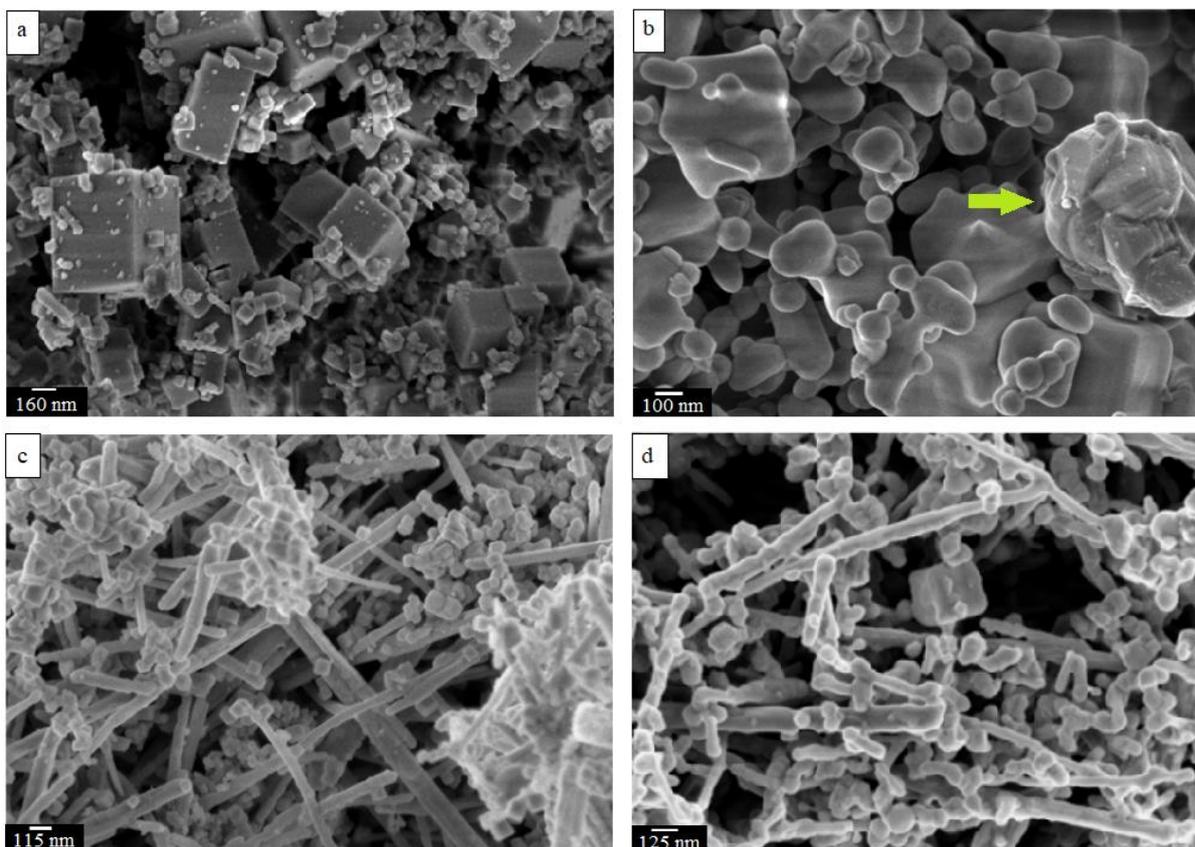


Figura 7.12: Immagini FESEM per i campioni preparati per sintesi idrotermale calcinati a 650°C: a) CeO₂_NC, c) Ce₅₀Pr₅₀_NC; e per quelli calcinati a 900°C: b) 2%Pd+CeO₂_NC_IW, d) 2%Pd+Ce₅₀Pr₅₀_NC_IW.

È difficile osservare particelle di palladio a causa del suo basso contenuto, quindi questa analisi si rivela non idonea a stabilire con certezza se questo metallo nobile tende a rimanere in superficie oppure ad inserirsi in prevalenza nel reticolo del supporto; comunque, per quanto le informazioni a disposizione siano insufficienti per confermarlo, dalle immagini relative ai campioni 2%Pd+CeO₂_NC_IW e 2%Pd+Ce₅₀Pr₅₀_SCS_IW si osservano delle strutture particolari (indicate dalle frecce in Figura 7.11f e 7.12b), che potrebbero essere eventualmente associate a cluster di palladio in superficie. La concomitante analisi EDX offre uno strumento, seppure con i limiti associati a questa tecnica, per farsi un'idea del contenuto di palladio negli strati più superficiali dei vari catalizzatori; i risultati, relativi alle medie effettuate su tre o più zone diverse di ciascun campione, sono riportati in Tabella 7.11.

Tabella 7.11: Frazione degli elementi rilevati dall'analisi EDX per i campioni contenenti palladio. In alto sono riportati i catalizzatori a base ceria, in basso quelli dopati con il 50% di praseodimio. Le linee tratteggiate separano i campioni con palladio preparati per SCS calcinati a 900°C da quelli calcinati a 650°C.

Catalizzatori	% wt			
	O	Pd	Ce	Pr
2%Pd+CeO ₂ _NC_IW	15,3%	2,2%	82,5%	-
2%Pd+CeO ₂ _SCS_IW	20,5%	3,5%	76,0%	-
2%Pd/CeO ₂ _SCS_calc	21,8%	2,3%	75,9%	-
2%Pd/CeO ₂ _SCS_mix	20,0%	2,7%	77,4%	-
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ _NC_IW	15,9%	2,1%	42,5%	39,5%
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_IW	16,0%	3,2%	36,0%	44,8%
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_calc	16,2%	1,8%	38,2%	43,7%
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_mix	15,0%	1,7%	38,7%	44,6%

Le percentuali di palladio rilevate sono in linea con il 2% previsto teoricamente dalle sintesi; i campioni preparati per SCS impregnati con palladio mostrano la quantità maggiore di questo metallo nobile, forse a causa della sua maggiore segregazione in superficie (in accordo con l'analisi XRD solamente per i campioni di ceria pura) oppure a causa dei limiti di questa tecnica. Si precisa che la morfologia di 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_SCS_IW è particolarmente eterogenea (Figura 7.11f) e che al fine del calcolo delle frazioni elementari sono stati escluse delle zone particolarmente ricche di palladio, ma dalla struttura difficilmente distinguibile nella morfologia complessiva.

Infine, per i catalizzatori contenenti palladio e calcinati a 900°C si effettuano anche alcune mappe della superficie, mostrate in Figura 7.13 e 7.14, non esaustive ma comunque interessanti.

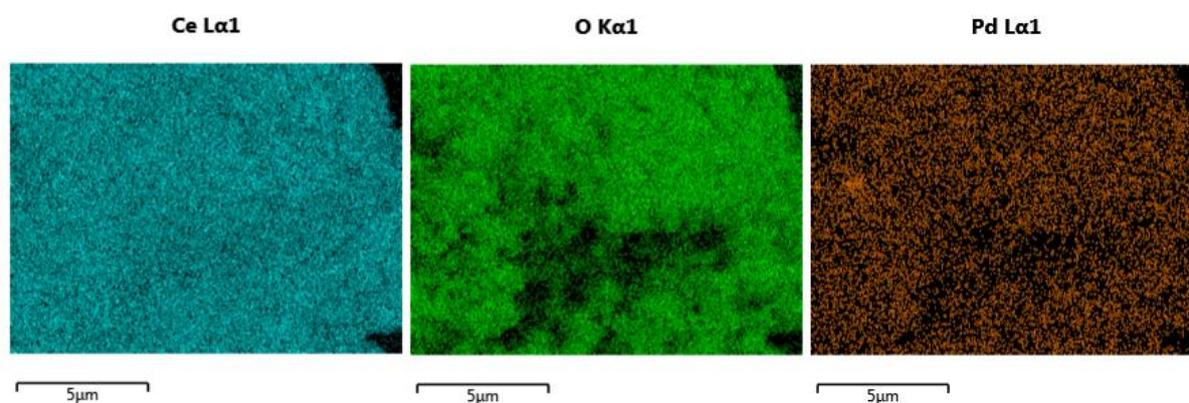


Figura 7.13: Mappa relativa a 2%Pd/CeO₂_SCS_calc.

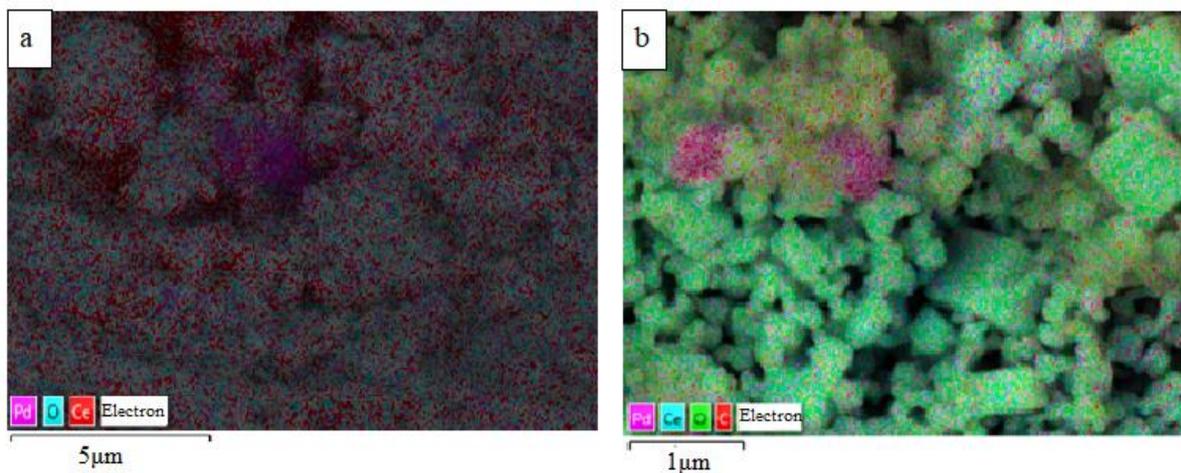


Figura 7.14: Mappe relative a: a) 2%Pd+CeO₂_SCS_IW, b) 2%Pd+CeO₂_NC_IW.

Se per 2%Pd/CeO₂_SCS_calc la superficie appare omogenea, per 2%Pd+CeO₂_NC_IW e 2%Pd+CeO₂_SCS_IW si identificano degli spot di palladio, confermando la presenza di fasi di palladio segregate, come evidenziato dai picchi di PdO osservati con l'analisi XRD per i due campioni.

7.2.5 Test catalitici

Dopo aver presentato la caratterizzazione dei catalizzatori sintetizzati, si mostrano i risultati dei test catalitici condotti inviando 150 ml/min di una miscela costituita da 0,3% di metano e 1,2% di ossigeno in azoto a 50 mg di catalizzatore diluiti con 150 mg SiC. I dettagli sulle condizioni dei test sono descritti in Appendice. I campioni sono testati con uno o due cicli di riscaldamento e raffreddamento, con lo scopo di valutare l'effetto dell'aggiunta di Pr e di Pd.

Si testano in primo luogo i catalizzatori contenenti palladio e calcinati a 900°C a base ceria e quelli dopati con 50% di praseodimio. Il confronto tra le relative curve di riscaldamento evidenzia un comportamento interessante, mostrato in Figura 7.15.

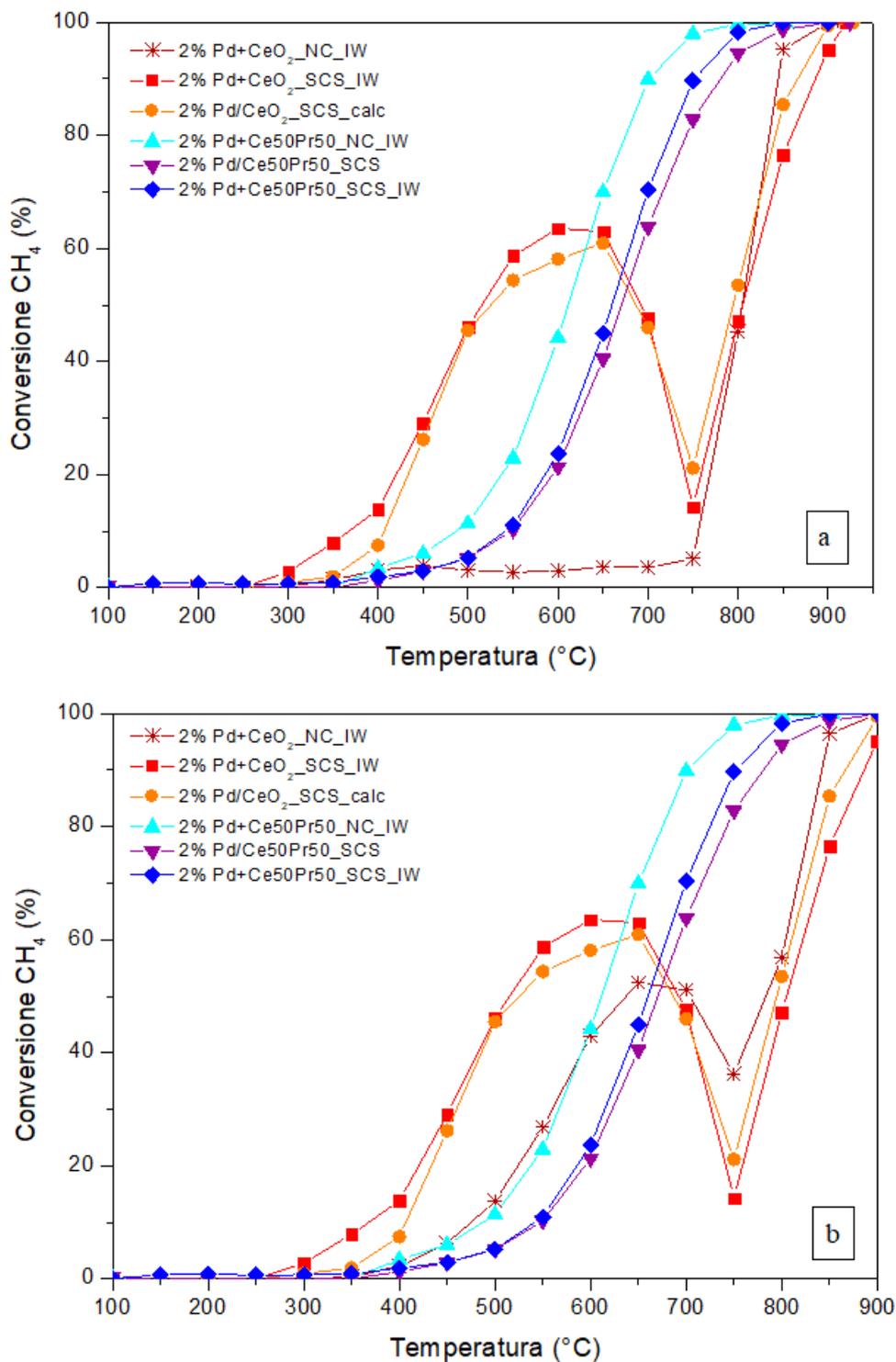


Figura 7.15: Curve di riscaldamento dei test catalitici effettuati sui campioni calcinati a 900°C: effetto del doping con 50% di praseodimio. a) primi cicli; b) primi cicli, tranne che per 2%Pd+CeO₂_NC_IW per cui si mostra il secondo ciclo.

La Figura 7.15b differisce dalla Figura 7.15a solamente per la curva relativa a 2%Pd+CeO₂_NC_IW: il confronto per questo catalizzatore fra primo (Figura 7.15a) e secondo ciclo (Figura 7.15b) suggerisce che tale campione necessita di almeno un ciclo prima di poter essere considerato attivo, per questo motivo il secondo ciclo è scelto come indicativo

del suo comportamento nelle considerazioni che seguono. Si nota che i campioni a base ceria sono più attivi per la reazione in quanto iniziano a convertire il metano a temperature generalmente inferiori rispetto ai campioni dopati con praseodimio, ma presentano una perdita di attività ad alta temperatura, a partire da 600-650°C e con un minimo locale della conversione a 750°C. La sintesi idrotermale sposta la conversione a temperature più basse in presenza di praseodimio ma non per i catalizzatori con supporto di sola ceria, per i quali tuttavia limita la perdita di attività osservata; non si riscontra una particolare differenza, invece, tra i due tipi di sintesi SCS (con il palladio aggiunto direttamente come precursore oppure per successiva impregnazione). Si avanza l'ipotesi che la perdita di attività osservata per i campioni a base ceria possa essere attribuita alla trasformazione reversibile della fase PdO, tendenzialmente più attiva, in Pd metallico, come suggerito dalle discussioni nei Capitoli 3 e 6 [65]. Il doping con praseodimio potrebbe invece rendere il catalizzatore più stabile mantenendo il palladio maggiormente ossidato. Non si ritiene che l'eventuale effetto negativo dell'acqua possa essere identificato in questi test, in quanto l'inibizione è considerata significativa a temperature generalmente minori (come detto nel Capitolo 4) e la sinterizzazione ad alta temperatura indotta dall'acqua prodotta non appare un'ipotesi probabile.

Interessante è anche la curva di raffreddamento del primo ciclo catalitico per i campioni testati. In particolare, il comportamento dei campioni a base ceria preparati per SCS risulta caratteristico ed è mostrato nelle Figure 7.16 e 7.17.

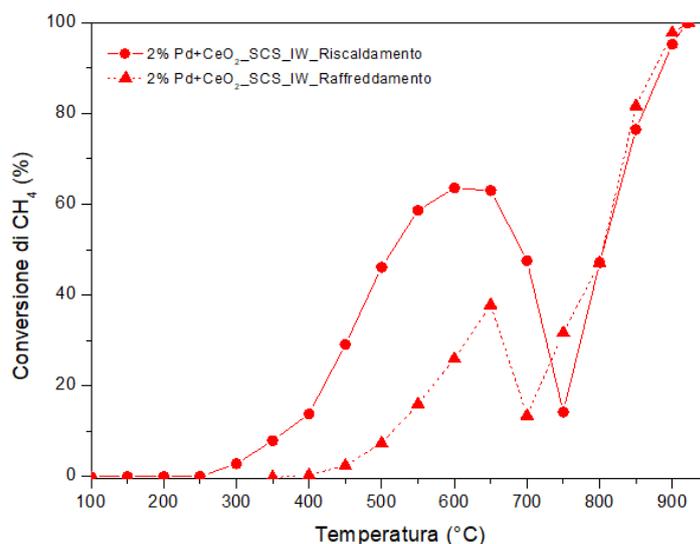


Figura 7.16: ciclo catalitico completo (riscaldamento e raffreddamento) per il catalizzatore con supporto di ceria pura preparato per SCS impregnato con palladio e calcinato a 900°C.

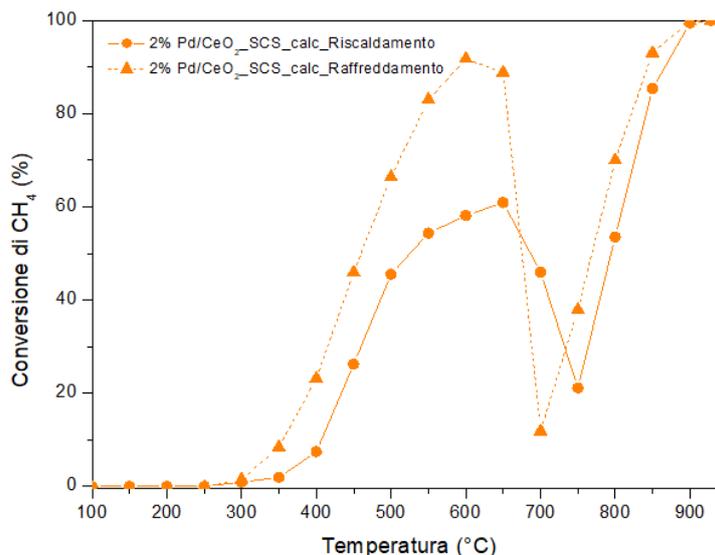


Figura 7.17: ciclo catalitico completo (riscaldamento e raffreddamento) per il catalizzatore con ceria e palladio preparato per SCS e calcinato a 900°C.

Il due catalizzatori mostrano nella prima fase di raffreddamento una conversione simile, a tratti migliore, rispetto al riscaldamento; tuttavia, se dopo il minimo locale a circa 700°C il catalizzatore 2%Pd/CeO₂_SCS_calc esibisce un miglioramento della conversione rispetto al riscaldamento, 2%Pd/CeO₂_SCS_IW subisce invece una perdita di attività. Ulteriori cicli catalitici ed approfondimenti sono necessari per spiegare queste peculiarità, mostrate proprio da quei catalizzatori per i quali con l'analisi XRD si osservano i picchi relativi alla fase PdO segregata.

Per i campioni dopati con praseodimio, invece, le precedenti osservazioni sulla stabilità ad elevata temperatura sono rinforzate da una stabilità esibita anche in fase di raffreddamento rispetto al riscaldamento, come mostrato nelle Figure 7.18 e 7.19.

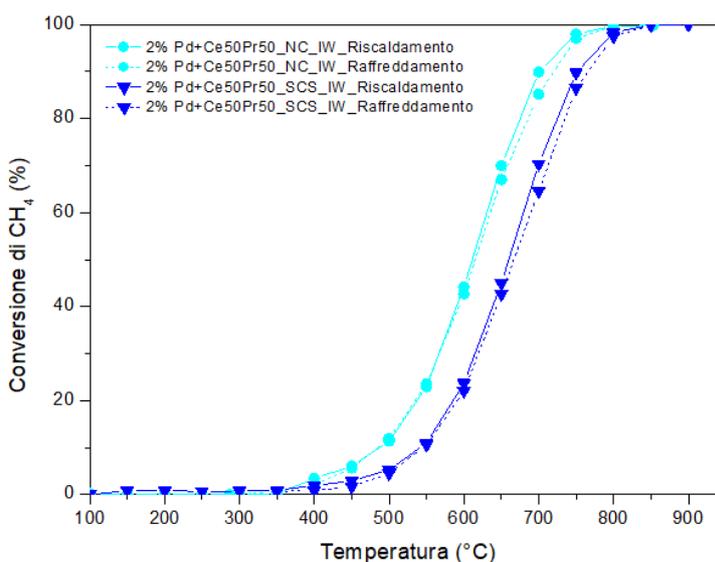


Figura 7.18: ciclo catalitico completo (riscaldamento e raffreddamento) per i catalizzatori con ceria e praseodimia (50%) impregnati con palladio e calcinati a 900°C.

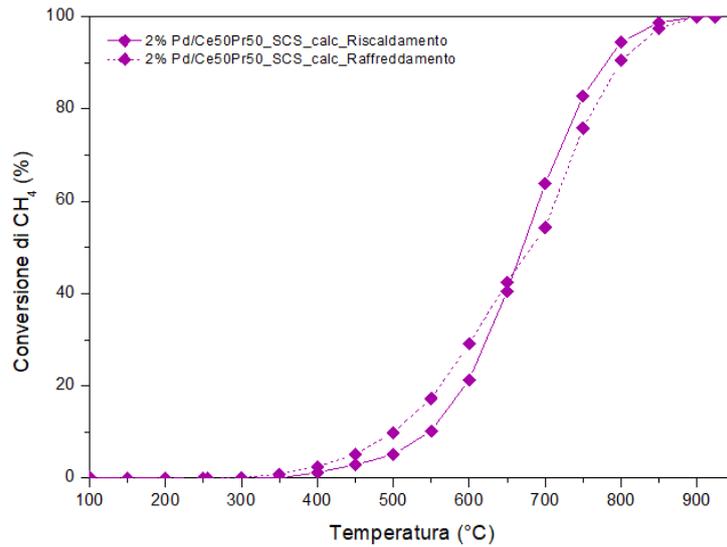


Figura 7.19: ciclo catalitico completo (riscaldamento e raffreddamento) per il catalizzatore con ceria, praseodimia (50%) e palladio preparato per SCS e calcinato a 900°C.

Per 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_SCS_IW e 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_NC_IW, in particolare, la curva di riscaldamento e quella di raffreddamento risultano praticamente sovrapposte, mentre 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_SCS_calc mostra durante il raffreddamento una conversione leggermente peggiore rispetto al riscaldamento fino a circa 650°C, temperatura sotto la quale il trend si inverte ed il raffreddamento è associato ad una maggiore conversione.

Il peculiare comportamento in fase di raffreddamento, esibito soprattutto dai catalizzatori a base ceria, fa nascere la curiosità verso i secondi cicli di riscaldamento/raffreddamento, che talvolta sono considerati rappresentativi in letteratura [65], [100]. Si decide di testare preferenzialmente 2%Pd/CeO₂_SCS_calc, in quanto la sua attività migliora durante il primo raffreddamento, e 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_NC_IW il più attivo tra i catalizzatori con palladio contenenti il 50% di Pr. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 7.20 e 7.21.

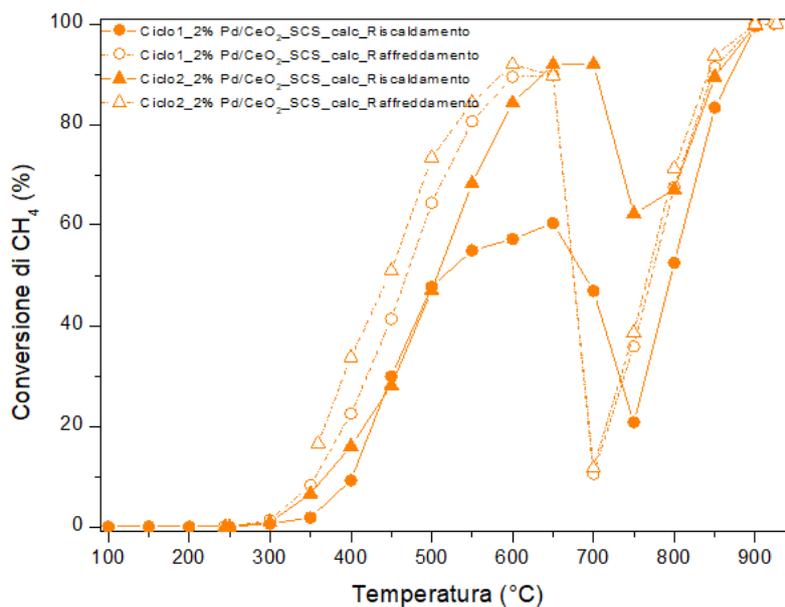


Figura 7.20: Cicli catalitici per 2%Pd/CeO₂_SCS_calc.

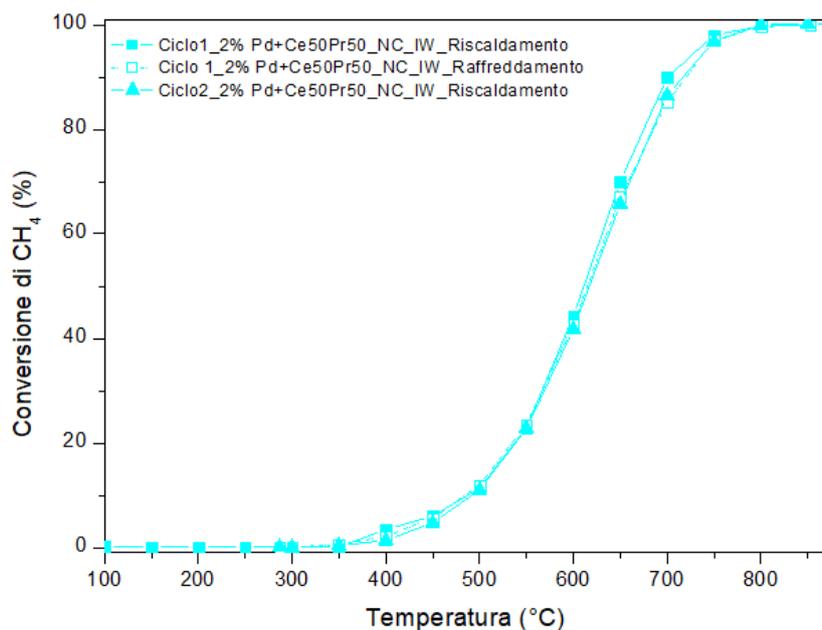


Figura 7.21: Cicli catalitici per 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_NC_IW.

Mentre, come atteso visto il primo raffreddamento, 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_NC_IW si rivela stabile nel corso di due cicli, 2%Pd/CeO₂_SCS_calc è protagonista di un'attivazione riscontrabile già nel primo raffreddamento e confermata dal secondo ciclo; le temperature rappresentative dell'attività sono riportate in Tabella 7.12.

Tabella 7.12: Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% della conversione per 2%Pd/CeO₂_SCS_calc. I numeri in parentesi si riferiscono alle temperature alle quali si raggiunge per la seconda o terza volta una data % di conversione, a causa della perdita di attività e del successivo recupero.

	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Ciclo 1	402	515 (688) (795)	870
Ciclo 2	368	507	637 (704) (853)

Nonostante la perdita di attività attribuita alla trasformazione reversibile di PdO in Pd sia sempre notevole, per il secondo riscaldamento questa è di entità minore e si manifesta solo una volta superato il 90% di conversione. Il raffreddamento è caratterizzato da una perdita di attività e da un conseguente recupero sotto i 700°C notevoli, quello del primo ciclo quasi sovrapposto a quello del secondo; nella fase finale, tuttavia, il raffreddamento del secondo ciclo sembra corrispondere ad una attività lievemente maggiore rispetto a quello del primo e ciò desta l'interesse verso un eventuale terzo ciclo. Ai fini di questo studio il secondo ciclo è assunto come rappresentativo.

Poiché l'aggiunta del 50% di praseodimio sembra stabilizzare i catalizzatori a base ceria, probabilmente mantenendo il palladio più ossidato, ma non aumentarne l'attività a bassa temperatura (nonostante la maggiore area superficiale), è interessante, oltre che utile per comprendere meglio l'effetto di questo doping, testare cataliticamente campioni a minore contenuto di praseodimio, alla ricerca di un catalizzatore quanto più attivo e stabile. Si è

scelto di preparare i campioni a contenuto variabile di Pr per sintesi idrotermale perché questo metodo porta alle migliori prestazioni tra i catalizzatori con il 50% di praseodimio. I test catalitici (due cicli) sono mostrati in Figura 7.22 e 7.23.

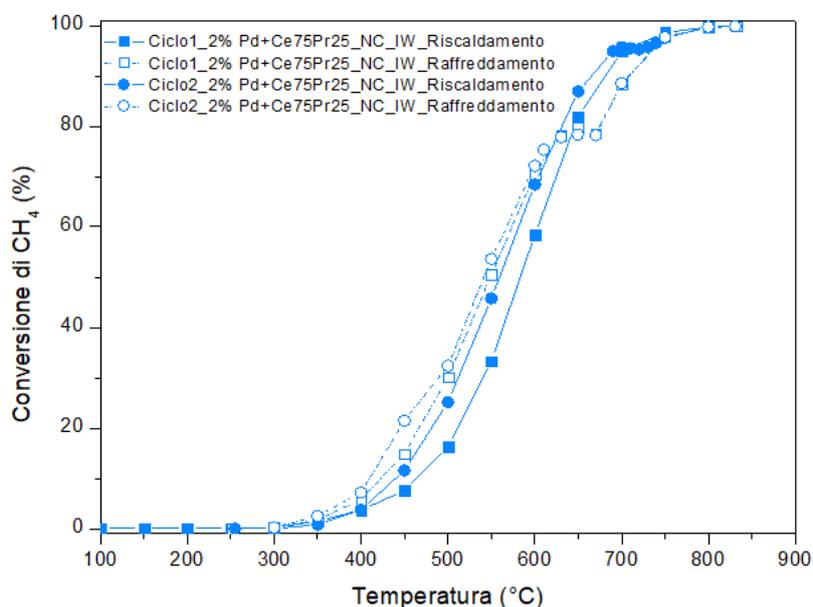


Figura 7.22: Cicli catalitici per 2%Pd/Ce₇₅Pr₂₅_NC_IW.

Al contrario di 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_NC_IW, 2%Pd/Ce₇₅Pr₂₅_NC_IW non è stabile nel corso di due cicli catalitici, ma mostra un'attivazione a partire dal primo raffreddamento che si traduce in una migliore conversione durante il secondo ciclo. Nonostante i due raffreddamenti siano quasi sovrapposti, non si può escludere un'ulteriore variazione, nonché completamento dell'attivazione, in un eventuale terzo ciclo (l'ultimo tratto del secondo raffreddamento mostra un'attività leggermente superiore a quella del primo). Se per i campioni contenenti il 50% di Pr nessun segno della trasformazione reversibile tra PdO e Pd è visibile, 2%Pd/Ce₇₅Pr₂₅_NC_IW mostra un comportamento nei raffreddamenti e nel secondo riscaldamento che potrebbe essere associato a questo effetto. Scendendo fino a 650°C in fase di raffreddamento, infatti, si osserva una perdita di attività rispetto al riscaldamento, indice della formazione di Pd, mentre sotto ai 600°C è possibile che si formi una fase più attiva comprendente PdO, che porta ad un recupero nella conversione del metano. Per temperature inferiori a 600°C le curve di raffreddamento e quella del secondo riscaldamento sono quasi sovrapponibili, mentre a temperature maggiori il comportamento risulta diversificato: per il secondo riscaldamento si ha una lieve perdita di attività sopra al 90% di conversione, mentre per i raffreddamenti l'effetto penalizzante è osservabile dal 90% all'80% di conversione. Ciò potrebbe trovare un'efficace spiegazione nell'isteresi termica tra la riduzione di PdO e la sua ri-ossidazione; rispetto alla ceria, i campioni contenenti praseodimio presentano diverse temperature di disattivazione e ri-attivazione. In Tabella 7.13 sono mostrati i parametri di temperatura rappresentativi dell'attività di 2%Pd/Ce₇₅Pr₂₅_NC_IW durante i due riscaldamenti, con lo scopo di evidenziare l'attivazione in corrispondenza del secondo ciclo.

Tabella 7.13: Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% della conversione per 2%Pd/Ce₇₅Pr₂₅_NC_IW.

	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Ciclo 1	464	583	681
Ciclo 2	440	559	665

Per quanto riguarda il catalizzatore contenente il 10% di praseodimio, invece, nessuna perdita di attività viene osservata prima di raggiungere il 100% di conversione: si tratta del campione più attivo tra quelli testati, che mostra anche un'ottima stabilità. Come mostrato in Figura 7.23, si decide di proseguire il test oltre alla conversione del 100% per raggiungere temperature più elevate, in corrispondenza delle quali dovrebbe manifestarsi la disattivazione reversibile dovuta alla trasformazione di PdO in Pd. I risultati confermano effettivamente questo comportamento: si è trovato quindi il contenuto di praseodimio ottimale tra i catalizzatori sintetizzati, attivo a bassa temperatura e stabile fino alle temperature necessarie a raggiungere il 100% di conversione.

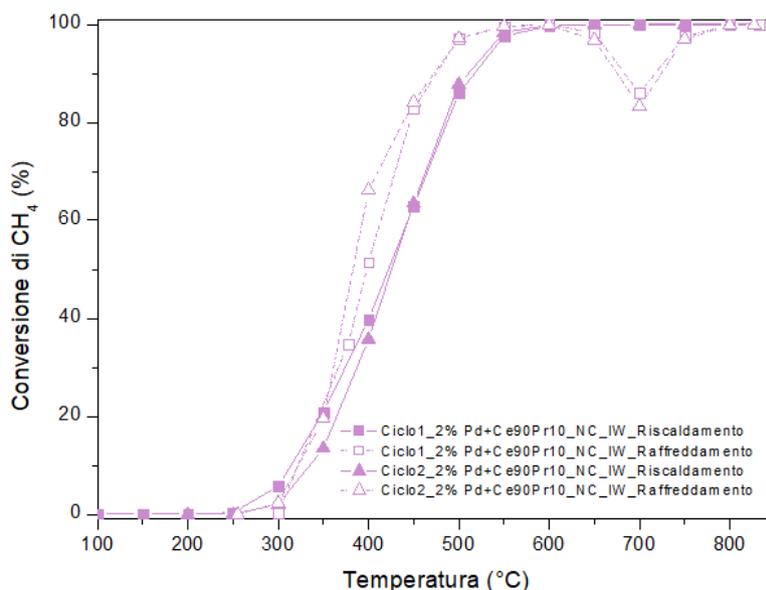


Figura 7.16: Cicli catalitici per 2%Pd/Ce₉₀Pr₁₀_NC_IW.

In Tabella 7.14 sono riportate le temperature indice di prestazione per l'attività di questo catalizzatore.

Tabella 7.14: Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% della conversione per 2%Pd/Ce₉₀Pr₁₀_NC_IW.

	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Ciclo 1	315	422	517,5
Ciclo 2	335	426	511

Per comprendere meglio l'effetto dell'aggiunta di palladio e della calcinazione per i diversi catalizzatori, si sottopongono a test catalitici i vari supporti preparati per sintesi idrotermale. I cicli per il catalizzatore di ceria pura sono mostrati in Figura 7.24: attorno agli 800°C del primo riscaldamento si osserva una perdita di attività che sembra irreversibile, data la sovrapposizione dei successivi raffreddamenti e riscaldamento. Essendo il catalizzatore calcinato a 650°C, è possibile che l'esposizione ad elevate temperature porti a sinterizzazione o ad un altro fenomeno di disattivazione.

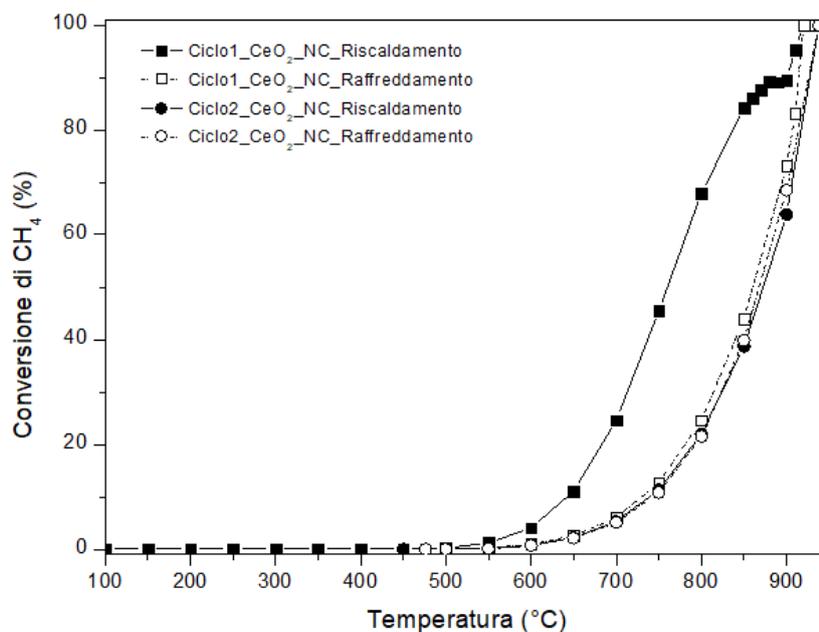


Figura 7.24: Cicli catalitici per CeO₂_NC.

È interessante confrontare i secondi cicli (scelti come rappresentativi dell'attività) per i catalizzatori a base ceria preparati per sintesi idrotermale in assenza ed in presenza di palladio (Figura 7.25 e Tabella 7.15). Si conclude che l'aggiunta di palladio al supporto di ceria pura favorisce l'attività catalitica, soprattutto a temperature inferiori a 700°C, cioè prima della perdita di attività esibita da 2%Pd/ CeO₂_NC. Poiché in assenza di palladio non si manifesta tale perdita reversibile nella conversione, si ottiene una conferma della corrispondenza con la trasformazione reversibile di PdO in Pd.

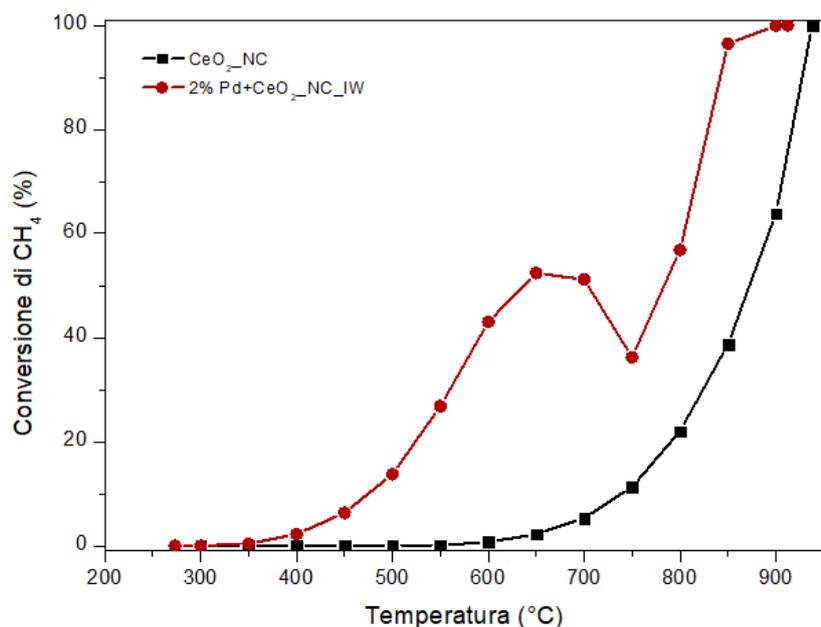


Figura 7.25: Riscaldamento del secondo ciclo per CeO₂_NC e 2%Pd/ CeO₂_NC.

Tabella 7.15: Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% della conversione per CeO₂_NC e 2%Pd/ CeO₂_NC durante il riscaldamento del secondo ciclo catalitico. I numeri in parentesi si riferiscono alle temperature alle quali si raggiunge per la seconda o terza volta una data % di conversione, a causa della perdita di attività e del successivo recupero.

	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
CeO ₂ _NC	739	872	928
2%Pd/ CeO ₂ _NC	475	637 (704) (783)	842

Per quanto riguarda i campioni dopati con il 50% di praseodimio, invece, il comportamento catalitico in assenza e presenza di palladio è messo a confronto attraverso la Figura 7.26 e la Figura 7.27.

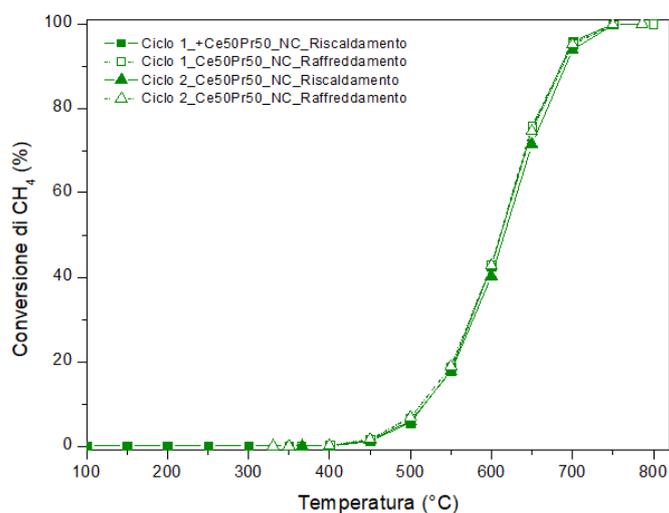


Figura 7.26: Cicli catalitici per Ce₅₀Pr₅₀_NC.

Come nel caso con palladio (Figura 7.21), anche la ceria-praseodimia con il 50% di dopante si rivela stabile nel corso di due cicli catalitici.

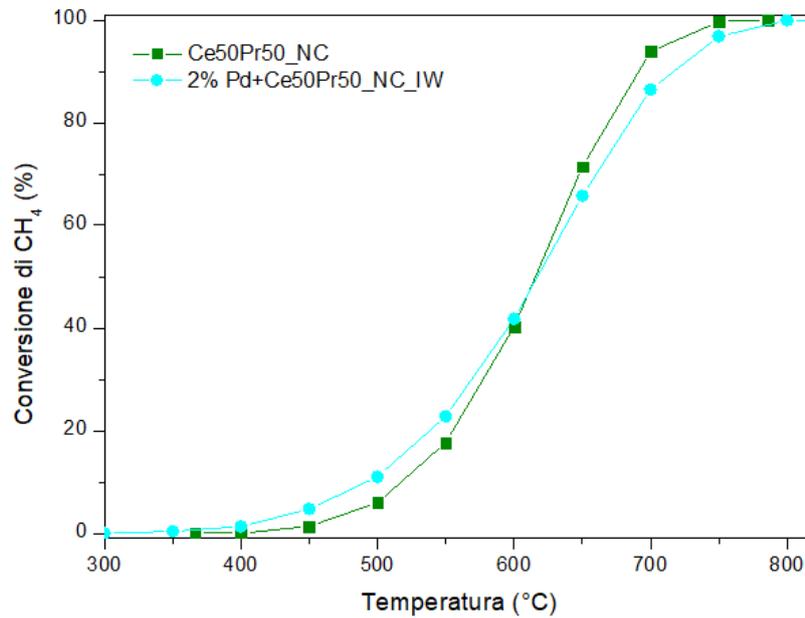


Figura 7.27: Riscaldamenti dei secondi cicli catalitici per Ce₅₀Pr₅₀_NC e 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_NC_IW.

Informazione fondamentale è quella illustrata in Figura 7.27: l'aggiunta di palladio non è favorevole per il supporto di ceria dopato con il 50% di Pr. Dalla Figura 7.28 si evince inoltre che i supporti dopati con praseodimio sono molto più attivi rispetto a quello di ceria pura, in assenza di palladio. Interessante è anche l'osservazione che l'ordine per l'attività per i supporti dopati con praseodimio è quello inverso rispetto ai corrispondenti impregnati con palladio: se in presenza di palladio l'attività risulta maggiore per il campione contenente il 10% di praseodimio e peggiore per quello con il 50%, in assenza di palladio l'attività migliore è mostrata dal catalizzatore al 50% di praseodimio e quella peggiore da quello dopato al 10%.

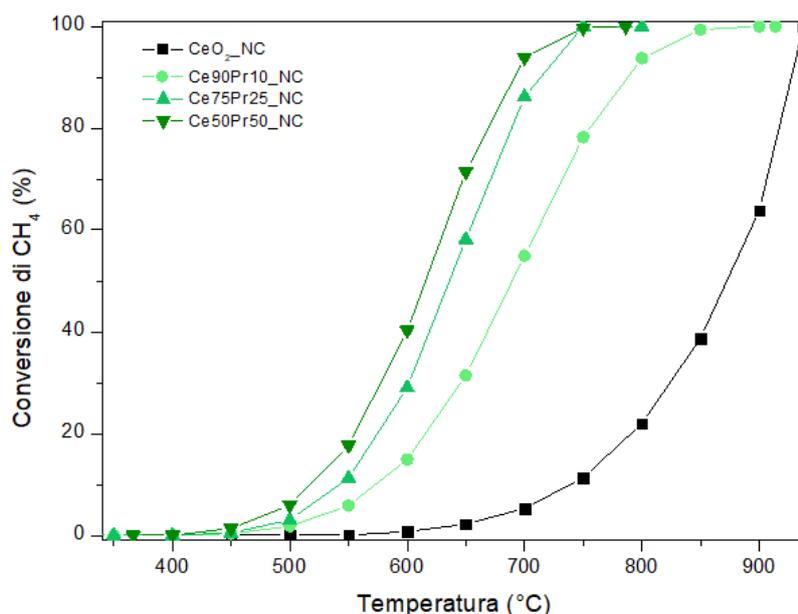


Figura 7.28: Riscaldamenti dei secondi cicli catalitici per Ce₅₀Pr₅₀_NC e CeO₂_NC.

Si conclude quindi che l'aggiunta di praseodimio al supporto di ceria favorisce l'attività, ma quando si effettua un'impregnazione con palladio le interazioni metallo-supporto risultano positive ai fini dell'attività con un contenuto di praseodimio basso. Si conferma quanto suggerito dai primi test (Figura 7.15): la ceria fornisce un'elevata stabilità ed il praseodimio contribuisce alla stabilità; il miglior compromesso fra le due tendenze si trova per un contenuto di praseodimio pari al 10%.

Si decide di testare il campione a base ceria-praseodimia (50% di dopante) contenente palladio ma calcinato a 650°C, per investigare l'entità dell'effetto dell'aggiunta di palladio rispetto a quella della temperatura di calcinazione. Per tale campione si ha una perdita di attività irreversibile a seguito del primo riscaldamento, causata probabilmente dalla sinterizzazione ad alte temperature. Il confronto con gli altri catalizzatori dopati con praseodimio (Figura 7.29) porta a qualche osservazione interessante.

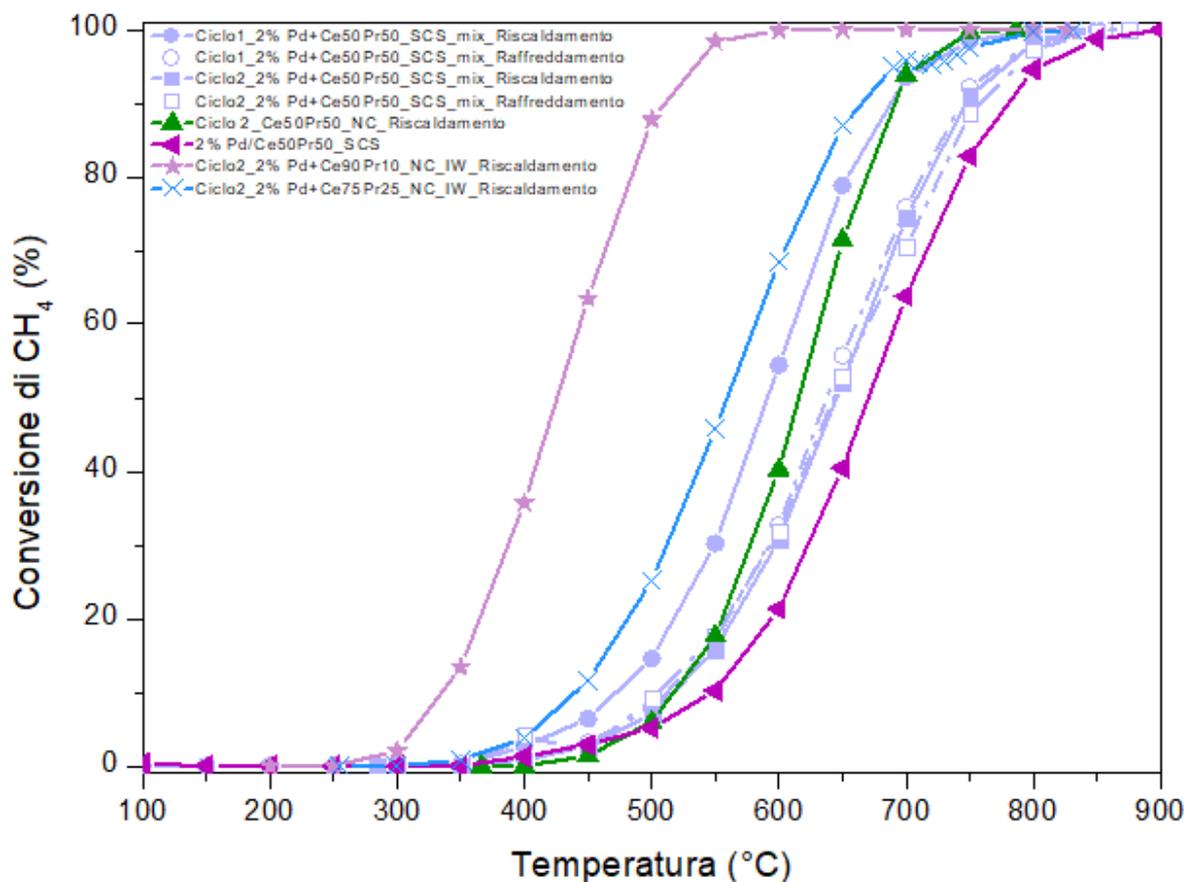


Figura 7.29: Cicli catalitici per 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_SCS_mix. Primo riscaldamento per per 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_SCS_calc e secondo riscaldamento per Ce₅₀Pr₅₀_NC (sovrapponibile a quello di 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_NC_IW), per 2%Pd/Ce₇₅Pr₂₅_NC_IW e 2%Pd/Ce₉₀Pr₁₀_NC_IW.

Se da un lato il primo riscaldamento di 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_SCS_mix ha un profilo di conversione leggermente migliore rispetto a Ce₅₀Pr₅₀_NC, suggerendo un effetto positivo del palladio, tale osservazione perde ogni validità a partire dal primo raffreddamento. 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_SCS_mix, calcinato a 650°C, si disattiva a temperature elevate, avvicinandosi alla curva di conversione del corrispondente catalizzatore calcinato a 900°C, 2%Pd/Ce₅₀Pr₅₀_SCS_calc. Il profilo di conversione migliore tra i catalizzatori contenenti praseodimio è mostrato da 2%Pd/Ce₉₀Pr₁₀_NC_IW, calcinato a 900°C. Sembra quindi che le differenze di attività fra i catalizzatori dopati con Pr non risiedano tanto nella temperatura di calcinazione (quindi nella diversa area superficiale), quanto piuttosto in una diversa interazione del praseodimio con la ceria ed il palladio nei diversi casi analizzati, a seconda del metodo di sintesi e del contenuto di Pr stesso. Per chiarire ulteriormente i vari effetti citati, sarebbe interessante condurre i test catalitici su tutti i campioni con e senza palladio, preparando anche catalizzatori SCS a contenuto variabile di Pr.

I risultati relativi ai test catalitici condotti sui campioni più attivi, mostrati come riscaldamenti del primo o del secondo ciclo, sono riportati rispettivamente in Figura 7.30 e Figura 7.31. In particolare, il secondo ciclo è scelto come rappresentativo: 2%Pd/Ce₉₀Pr₁₀_NC_IW è il catalizzatore migliore, mentre 2%Pd/Ce₇₅Pr₂₅_NC_IW si rivela comunque un buon catalizzatore tra quelli studiati, perché, nonostante la minore attività rispetto a 2%Pd/CeO₂_SCS_calc sotto a 650°C circa (quantificabile con temperature necessarie alla

conversione più alte di circa 50°C), non subisce in seguito un brusco calo della conversione, richiedendo temperature più basse per l'ossidazione completa del metano.

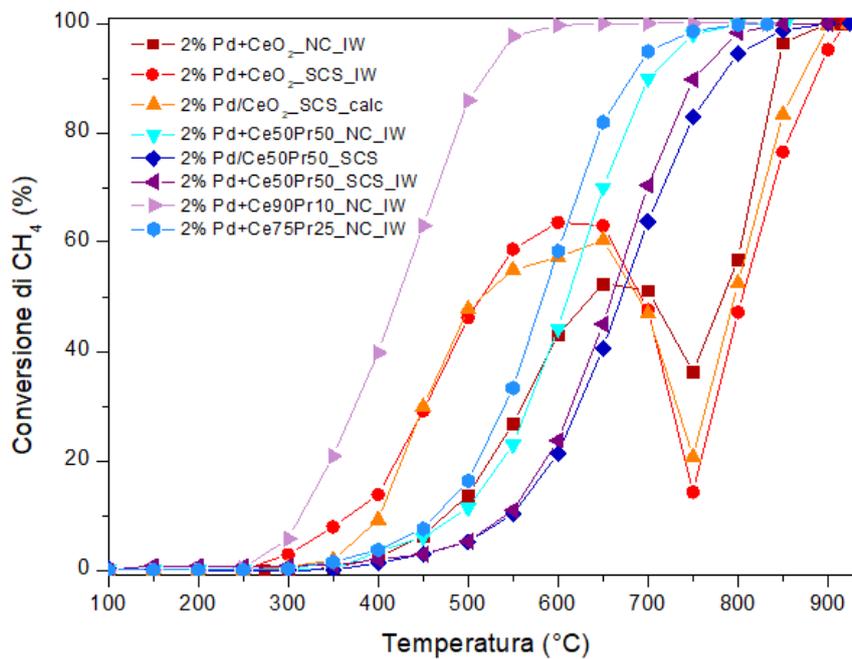


Figura 7.30: Riscaldamento del primo ciclo per vari catalizzatori.

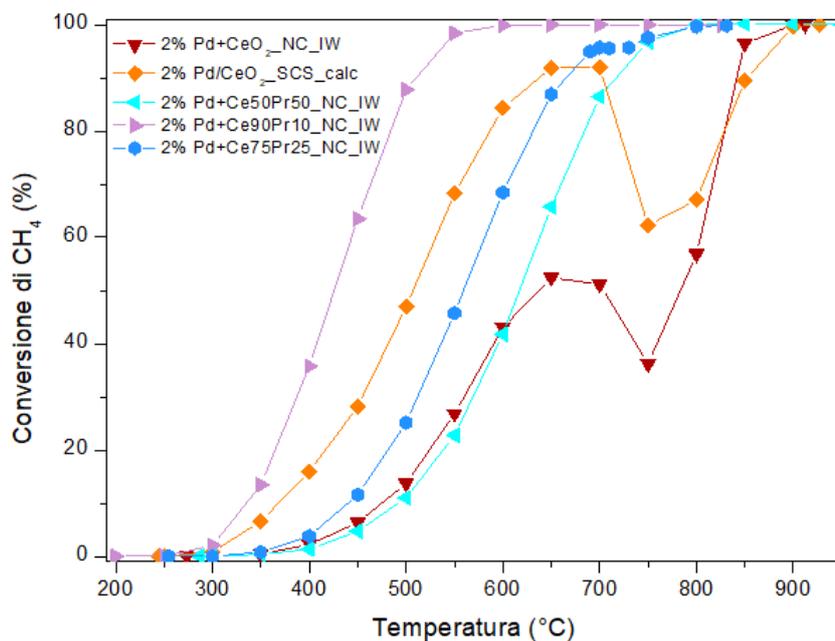


Figura 7.31 Riscaldamento del secondo ciclo per vari catalizzatori.

Oltre alle temperature in corrispondenza delle quali si ottiene una certa percentuale di conversione (riportate per i catalizzatori migliori in Tabella 7.12, Tabella 7.13 e Tabella 7.14), un parametro per valutare l'attività dei catalizzatori è la velocità di conversione ad una certa temperatura. Tale valore è calcolato ad una temperatura e conversione sufficientemente basse

da poter considerare la reazione con la cinetica controllante e non influenzata da altri fenomeni quali il trasferimento di materia: si sceglie di calcolare la velocità di conversione del metano a 350°C e tale valore può essere assunto come indice di attività a bassa temperatura. Le velocità di reazione per i catalizzatori contenenti palladio e calcinati a 900°C sono riportate in Tabella 7.16.

Tabella 7.16: Velocità di reazione a 350°C per i catalizzatori contenenti palladio e calcinati a 900°C. In alto i campioni preparati per sintesi idrotermale, in basso per SCS.

Catalizzatore	mmol CH ₄ /min/g _{catalizzatore}
2%Pd+CeO ₂ _NC_IW	5,07
2%Pd+Ce ₉₀ Pr ₁₀ _NC_IW	76,62
2%Pd+Ce ₇₅ Pr ₂₅ _NC_IW	5,50
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ _NC_IW	1,39
2%Pd+CeO ₂ _SCS_IW	29,05
2%Pd/CeO ₂ _SCS_calc	24,17
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_IW	3,26
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ _SCS_calc	no conversione

I valori di velocità a 350°C sono tendenzialmente più elevati per i campioni che si mostrano più attivi dalle curve di light-off, nonostante a basse temperature alcuni catalizzatori mostrino velocità, quindi attività, migliori rispetto ad altri complessivamente più attivi nell'intero range della conversione.

Infine, la Figura 7.32 riassume i vari aspetti discussi in questa sezione relativa ai test catalitici.

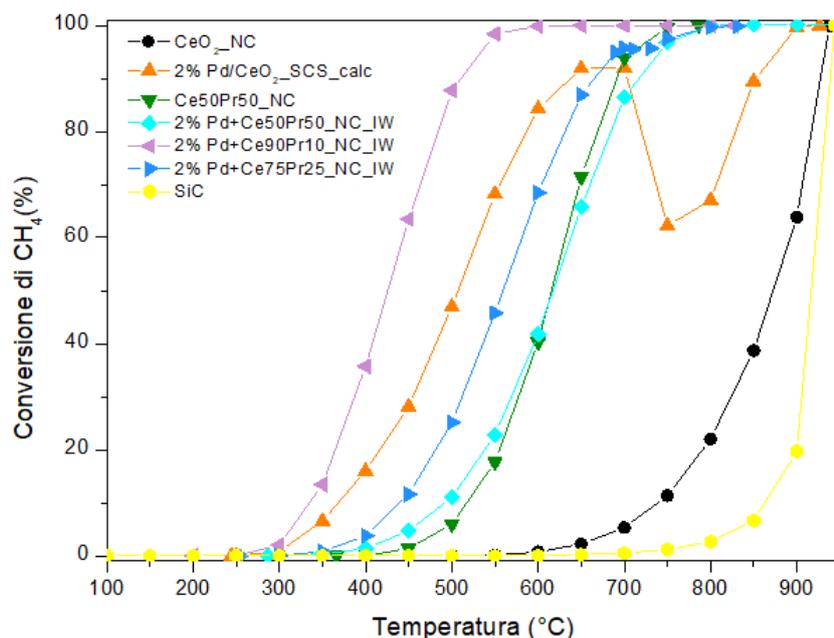


Figura 7.32: Confronto dell'attività catalitica di vari catalizzatori.

In sintesi, 2%Pd/Ce₉₀Pr₁₀_NC_IW è il catalizzatore più attivo della serie, oltre ad essere stabile nel corso di due cicli. 2%Pd/CeO₂_SCS_calc è il secondo catalizzatore più attivo fino a 650°C, 2%Pd/Ce₇₅Pr₂₅_NC_IW rappresenta invece un buon compromesso tra attività e stabilità. Il supporto preparato per sintesi idrotermale e dopato con il 50% di praseodimio è molto più attivo del corrispondente di ceria pura, a sua volta più attivo rispetto al SiC, utilizzato come diluente e considerato inerte nei confronti della reazione di ossidazione del metano.

.

8. Conclusioni

La catalisi è uno strumento promettente per l'ossidazione del metano, che interviene principalmente per abbassare la barriera energetica dell'attivazione di questa molecola (step considerato limitante) e la presenza di piccole quantità di palladio su vari supporti catalitici migliora in modo significativo le prestazioni di questa reazione. Nonostante non vi sia pieno consenso in letteratura sulla fase attiva del palladio, studi recenti dimostrano che la presenza di PdO è necessaria e che la formulazione ideale prevede una combinazione di Pd, PdO, entità ioniche di palladio Pd^{δ+}, oltre che una varietà di piani esposti. Il ruolo del palladio metallico è controverso, ma sicuramente ad alta temperatura si è osservata la sua inattività: la decomposizione di PdO a Pd, tipica del ciclo redox di tale metallo nobile, è associata ad una perdita nella conversione, reversibile, le cui caratteristiche dipendono dall'isteresi termica fra trasformazione di PdO in Pd e ri-ossidazione. La ceria appare un ottimo candidato come supporto, poiché facilita la ri-ossidazione del palladio e concorre, grazie alle sue proprietà redox, a fornire ossigeno alla reazione; inoltre è possibile la formazione di soluzioni solide ceria-palladio e si è visto che la stabilizzazione di ioni Pd²⁺ e Pd⁴⁺ all'interno del reticolo della ceria contribuisce a limitare la disattivazione per decomposizione di PdO a Pd. L'aggiunta di praseodimio alla ceria rende il supporto maggiormente riducibile e si rivela promettente per la realizzazione di sistemi quanto più attivi e stabili. Lo studio sperimentale presentato in questa Tesi si propone di confrontare una sintesi idrotermale con quella SCS in sistemi palladio-ceria-praseodimia al 50% molare (2%wt di Pd) e di osservare l'effetto della variazione della quantità di dopante in catalizzatori preparati per sintesi idrotermale, dal 50, al 25, al 10%. I campioni sono calcinati a 900°C, così da essere adatti ad applicazioni a temperature elevate.

In un primo momento si confrontano le prestazioni dei catalizzatori al palladio preparati per sintesi idrotermale e per SCS a base ceria o dopati con il 50% di praseodimio. I sistemi palladio-ceria sono attivi a basse temperature, ma presentano una significativa perdita di attività ad alta temperatura (a partire da 600-650°C e con un minimo locale della conversione a 750°C) dovuta al ciclo del palladio. L'aggiunta del 50% di praseodimio sembra stabilizzare questi catalizzatori, probabilmente mantenendo il palladio più ossidato, ma ne peggiora l'attività a bassa temperatura. Per questo motivo si decide di preparare e testare campioni a minore contenuto di praseodimio, alla ricerca di un compromesso tra attività e stabilità. La sintesi idrotermale sposta la conversione a temperature più basse in presenza di praseodimio, ma non per i catalizzatori con supporto di sola ceria, per i quali tuttavia limita la perdita di attività osservata; si decide quindi di preparare i campioni a contenuto variabile di praseodimio per via idrotermale.

Il confronto tra supporti (in assenza di palladio) preparati per sintesi idrotermale e con varie percentuali di dopante conferma, sia attraverso H₂-TPR sia con i test catalitici, che la riducibilità migliora all'aumentare della quantità di praseodimio e con essa l'attività nell'ossidazione del metano. Inoltre, sottoponendo i supporti calcinati a 650°C a temperature maggiori di 800-900°C durante i test catalitici, la ceria pura subisce una disattivazione irreversibile dovuta probabilmente a fenomeni di sinterizzazione, mentre l'aggiunta anche di una piccola percentuale di praseodimio si traduce nella stabilità nel corso di due cicli catalitici.

Nei catalizzatori contenenti palladio, invece, la relazione tra contenuto di praseodimio e riducibilità/attività non è lineare. I sistemi dopati con praseodimio sono generalmente stabili nel corso di due cicli catalitici, alcuni si rivelano più attivi e altri meno attivi rispetto ai casi di palladio-ceria pura. In particolare, con una percentuale pari al 50% non si osserva un miglioramento della conversione rispetto al caso senza palladio, ma la stabilità è ottima; il

25% di praseodimio, invece, consente al palladio di migliorare l'attività, anche se comporta una lieve disattivazione ad alta temperatura corrispondente alla trasformazione reversibile di PdO in Pd; infine, il catalizzatore con il 10% di praseodimio è estremamente attivo e stabile, l'aggiunta di palladio ha un effetto decisamente positivo e non si osserva alcuna disattivazione dovuta al ciclo redox del palladio fino alle temperature corrispondenti alla conversione totale. Il campione al palladio dopato con il 10% di praseodimio è l'unico ad essere più attivo dei sistemi palladio-ceria a bassa temperatura e rappresenta il miglior compromesso fra attività e stabilità.

Se da un lato un'analisi XRD porta a formulare l'ipotesi che il palladio riesca ad inserirsi più facilmente all'interno del reticolo del supporto all'aumentare del contenuto di praseodimio, dall'altro ulteriori caratterizzazioni sarebbero necessarie per svelare l'interazione che si crea tra questo metallo nobile e la ceria-praseodimia, che si traduce nelle migliori prestazioni ossidative da parte del catalizzatore dopato con il 10% di praseodimio. Una spiegazione di questo comportamento potrebbe risiedere nello stato di ossidazione del palladio in corrispondenza delle varie strutture, da ricercare ad esempio con un'analisi XPS. Sarebbe interessante, in futuro, condurre delle analisi *in situ* per osservare, al variare del contenuto di praseodimio, a quali temperature e secondo quale entità avvengano la decomposizione di PdO a Pd e la conseguente ri-ossidazione; un altro strumento per studiare questa dinamica è quello di analisi TPO. Un'immediata continuazione di questo studio sarebbe anche l'osservazione dell'influenza del metodo di sintesi sulle prestazioni catalitiche: per completare il confronto proposto in questa sede, si potrebbero preparare per SCS analoghi campioni con 10 e 25% di praseodimio. Infine, con lo scopo di un'applicazione a sistemi reali, sarebbe opportuno verificare la stabilità di questi catalizzatori in presenza di acqua nella miscela reagente.

9. Lista dei simboli

a	Parametro di reticolo (\AA)
A_m	Area occupata da una molecola ($\text{m}^2 \cdot \text{molecola}^{-1}$)
b	Larghezza a metà altezza di un picco XRD (rad)
d	Distanza tra due piani del reticolo (\AA)
D_c	Dimensione caratteristica di un cristallo (nm)
ΔG	Energia libera di reazione ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), (eV)
ΔH_T	Entalpia di reazione alla temperatura T ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔS	Entropia di una trasformazione ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
E_a	Energia di attivazione ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), (eV)
E_b	Energia di legame (eV)
E_F	Energia dello stato finale (eV)
E_I	Energia dello stato iniziale (eV)
$GHSV$	Velocità spaziale oraria di un gas (h^{-1})
λ	Lunghezza d'onda di una radiazione (\AA^{-1})
m	massa di catalizzatore (g)
N_A	Numero di Avogadro ($\text{molecole} \cdot \text{mol}^{-1}$)
n_m	moli consumate per grammo di catalizzatore ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
P^0	Pressione di saturazione (atm)
p_x	Pressione parziale del gas x (atm)
R	Costante universale dei gas ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
S_{BET}	Area superficiale specifica determinata con il metodo BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
T_{10}	Temperatura a cui si raggiunge il 10% di conversione ($^{\circ}\text{C}$)
T_{50}	Temperatura a cui si raggiunge il 50% di conversione ($^{\circ}\text{C}$)
T_{90}	Temperatura a cui si raggiunge il 90% di conversione ($^{\circ}\text{C}$)
T_D	Temperatura di decomposizione di PdO a Pd ($^{\circ}\text{C}$)
T_R	Temperatura di ri-ossidazione di Pd a PdO ($^{\circ}\text{C}$)
TOF	Turn Over Frequency (s^{-1})
\tilde{V}	Volume molare ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
V_a	Volume adsorbito (m^3)
V_m	Volume di gas adsorbito da un monolayer (m^3)
V_p	Volume dei pori ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

10. Riferimenti bibliografici

- [1] United Nations, “The Paris Agreement | UNFCCC,” *United Nations Framework Convention on Climate Change*, 2018. <https://unfccc.int/process/the-paris-agreement/what-is-the-paris-agreement> (accessed Aug. 12, 2020).
- [2] F.-Y. Liang, M. Ryvak, S. Sayeed, and N. Zhao, “The role of natural gas as a primary fuel in the near future, including comparisons of acquisition, transmission and waste handling costs of as with competitive alternatives,” *Chem. Cent. J.*, vol. 6, no. S1, p. S4, 2012, doi: 10.1186/1752-153x-6-s1-s4.
- [3] H. M. Cho and B. Q. He, “Spark ignition natural gas engines-A review,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 2, pp. 608–618, 2007, doi: 10.1016/j.enconman.2006.05.023.
- [4] International Energy Agency (IEA), “World Energy Outlook 2019 – Analysis - IEA,” *World Energy Outlook 2019*, 2019. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019> (accessed Aug. 12, 2020).
- [5] J. Huang, B. Mendoza, J. S. Daniel, C. J. Nielsen, L. Rotstayn, and O. Wild, “Anthropogenic and natural radiative forcing,” *Clim. Chang. 2013 Phys. Sci. Basis Work. Gr. I Contrib. to Fifth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.*, vol. 9781107057, pp. 659–740, 2013, doi: 10.1017/CBO9781107415324.018.
- [6] P. Gélin and M. Primet, “Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–37, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00076-0.
- [7] D. Ciuparu, M. R. Lyubovsky, E. Altman, L. D. Pfefferle, and A. Datye, “Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts,” *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 44, no. 4, pp. 593–649, 2002, doi: 10.1081/CR-120015482.
- [8] M. Monai, T. Montini, R. J. Gorte, and P. Fornasiero, “Catalytic Oxidation of Methane: Pd and Beyond,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 25, pp. 2884–2893, 2018, doi: 10.1002/ejic.201800326.
- [9] R. J. Farrauto, M. C. Hobson, T. Kennelly, and E. M. Waterman, “Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane,” *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 81, no. 2, pp. 227–237, 1992, doi: 10.1016/0926-860X(92)80095-T.
- [10] S. Colussi, P. Fornasiero, and A. Trovarelli, “Structure-activity relationship in Pd/CeO₂ methane oxidation catalysts,” *Chinese J. Catal.*, vol. 41, no. 6, pp. 938–950, 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63510-2.
- [11] A. Trovarelli and J. Llorca, “Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 7, pp. 4716–4735, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01246.
- [12] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, and R. Pirone, “Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 197, pp. 125–137, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.12.030.
- [13] M. Luo, Z. L. Yan, L. Jin, “Structure and redox properties of Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} mixed oxides and their catalytic activities for CO, CH₃OH and CH₄ combustion,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 260, no. 1–2, pp. 157–162, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2006.07.012.

- [14] T. Andana *et al.*, “Nanostructured equimolar ceria-praseodymia for NO_x-assisted soot oxidation: Insight into Pr dominance over Pt nanoparticles and metal–support interaction,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 226, no. x, pp. 147–161, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.12.048.
- [15] R. O. Fuentes *et al.*, “Physicochemical properties of nanostructured Pd/lanthanide-doped ceria spheres with high catalytic activity for CH₄ combustion,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 17, pp. 7488–7499, 2018, doi: 10.1039/c8ta00203g.
- [16] C. Huang, W. Shan, Z. Lian, Y. Zhang, and H. He, “Recent advances in three-way catalysts of natural gas vehicles,” *Catal. Sci. Technol.*, 2020, doi: 10.1039/d0cy01320j.
- [17] “Carbon Dioxide Emissions Factor, kg CO₂ per MWh,” *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*. <https://ourworldindata.org/grapher/carbon-dioxide-emissions-factor-year-latest> (accessed Oct. 30, 2020).
- [18] A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, “Carbon Capture and Utilization Update,” *Energy Technol.*, vol. 5, no. 6, pp. 834–849, 2017, doi: 10.1002/ente.201600747.
- [19] I. Translation, “World Energy Outlook 2019 Italian Translation,” 2019. www.iea.org/t&c/ (accessed Aug. 12, 2020).
- [20] IEA, “World Energy Outlook 2018 - Scenarios,” 2018. <https://www.iea.org/weo/> (accessed Aug. 12, 2020).
- [21] H. Chen, J. He, and X. Zhong, “Engine combustion and emission fuelled with natural gas: A review,” *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 4, pp. 1123–1136, 2019, doi: 10.1016/j.joei.2018.06.005.
- [22] Agencia Internacional de la Energía, “Gas - Fuels & Technologies - IEA,” *Gas - Fuels & Technologies*, 2019. <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/gas> (accessed Oct. 30, 2020).
- [23] R. W. Howarth, “A bridge to nowhere: Methane emissions and the greenhouse gas footprint of natural gas,” *Energy Sci. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 47–60, 2014, doi: 10.1002/ese3.35.
- [24] M. Danielis, “Pd/CeO₂ Methane Abatement Catalysts Prepared by Solvent-free Mechano-chemical Synthesis,” Università degli studi di Udine, 2020.
- [25] “Methane emissions by sectors.” <https://ourworldindata.org/grapher/methane-emissions-by-sector-time-earliest-latest> (accessed Oct. 30, 2020).
- [26] Climate and Clean Air Coalition, “Reducing methane emissions across the natural gas value chain: Guiding Principles,” 2017. <https://ccacoalition.org/en/resources/reducing-methane-emissions-across-natural-gas-value-chain-guiding-principles> (accessed Aug. 12, 2020).
- [27] R. B. Jackson, E. I. Solomon, J. G. Canadell, M. Cargnello, and C. B. Field, “Methane removal and atmospheric restoration,” *Nat. Sustain.*, vol. 2, no. 6, pp. 436–438, 2019, doi: 10.1038/s41893-019-0299-x.
- [28] M. S. Kamal, S. A. Razzak, and M. M. Hossain, “Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review,” *Atmos. Environ.*, vol. 140, pp. 117–134, 2016, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.05.031.
- [29] M. Khader, M. J. Al-Marri, S. Ali, and A. Abdelmoneim, “Active and stable methane oxidation nano-catalyst with highly-ionized palladium species prepared by solution

- combustion synthesis,” *Catalysts*, vol. 8, no. 2, 2018, doi: 10.3390/catal8020066.
- [30] M. Cargnello *et al.*, “Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO₂ subunits on functionalized Al₂O₃,” *Science (80-.)*, vol. 337, no. 6095, pp. 713–717, 2012, doi: 10.1126/science.1222887.
- [31] R. J. Farrauto, “Low-Temperature Oxidation of Methane,” *Science (80-.)*, vol. 337, no. August, pp. 659–660, 2012, doi: 10.1007/s12239.
- [32] A. Raj, “Methane emission control,” *Johnson Matthey Technol. Rev.*, vol. 60, no. 4, pp. 228–235, 2016, doi: 10.1595/205651316X692554.
- [33] P. Einewall, P. Tunestal, and B. Johansson, “Lean burn natural gas operation vs. stoichiometric operation with egr and a three way catalyst,” *SAE Tech. Pap.*, 2005, doi: 10.4271/2005-01-0250.
- [34] CRM Alliance, “Critical Raw Materials – CRM Alliance,” 2014. <http://criticalrawmaterials.org/critical-raw-materials/> (accessed Aug. 12, 2020).
- [35] H. Huang, Y. Xu, Q. Feng, and D. Y. C. Leung, “Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 2649–2669, 2015, doi: 10.1039/c4cy01733a.
- [36] G. Ertl, H. Knozinger, and J. Weitkamp, *Environmental Catalysis*. 2008.
- [37] APMEX, “Live USD Palladium Price Charts & Historical Data | APMEX®,” 2020. <https://www.apmex.com/palladium-price> (accessed Aug. 12, 2020).
- [38] R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Feenan, and L. J. E. Hofer, “Catalytic Oxidation of Methane,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 53, no. 10, pp. 809–812, 1961, doi: 10.1021/ie50622a024.
- [39] B. Mead and M. Earl, “United States Patent (19),” no. 19, 1990.
- [40] R. J. Farrauto, J. K. Lampert, M. C. Hobson, and E. M. Waterman, “Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects,” *Appl. Catal. B, Environ.*, vol. 6, no. 3, pp. 263–270, 1995, doi: 10.1016/0926-3373(95)00015-1.
- [41] S. Colussi, A. Trovarelli, G. Groppi, and J. Llorca, “The effect of CeO₂ on the dynamics of Pd-PdO transformation over Pd/Al₂O₃ combustion catalysts,” *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 8, pp. 1263–1266, 2007, doi: 10.1016/j.catcom.2006.11.020.
- [42] G. Bayer and H. G. Wiedemann, “Formation, dissociation and expansion behavior of platinum group metal oxides (PdO, RuO₂, IrO₂),” *Thermochim. Acta*, vol. 11, no. 1, pp. 79–88, 1975, doi: 10.1016/0040-6031(75)80040-2.
- [43] S. Colussi *et al.*, “Structure and morphology of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ combustion catalysts in Pd-PdO transformation hysteresis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 390, no. 1–2, pp. 1–10, 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.09.033.
- [44] A. K. Datye, J. Bravo, T. R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky, and L. Pfefferle, “Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd↔PdO transformation on alumina supports,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 198, no. 1–2, pp. 179–196, 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(99)00512-8.
- [45] K. I. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, and E. Iglesia, “Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperatures,” *J. Catal.*, vol. 179, no. 2, pp. 431–442, 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2178.

- [46] R. Burch, D. J. Crittle, and M. J. Hayes, "C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts," *Catal. Today*, vol. 47, no. 1–4, pp. 229–234, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00303-4.
- [47] D. Ciuparu, F. Bozon-Verduraz, and L. Pfefferle, "Oxygen exchange between palladium and oxide supports in combustion catalysts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 13, pp. 3434–3442, 2002, doi: 10.1021/jp013577r.
- [48] J. Au-Yeung, K. Chen, A. T. Bell, and E. Iglesia, "Isotopic studies of methane oxidation pathways on PdO catalysts," *J. Catal.*, vol. 188, no. 1, pp. 132–139, 1999, doi: 10.1006/jcat.1999.2643.
- [49] D. Ciuparu and L. Pfefferle, "Support and water effects on palladium based methane combustion catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 209, no. 1–2, pp. 415–428, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00783-3.
- [50] J. C. Van Giezen, F. R. Van Den Berg, J. L. Kleinen, A. J. Van Dillen, and J. W. Geus, "The effect of water on the activity of supported palladium catalysts in the catalytic combustion of methane," *Catal. Today*, vol. 47, no. 1–4, pp. 287–293, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00309-5.
- [51] W. R. Schwartz and L. D. Pfefferle, "Combustion of methane over palladium-based catalysts: Support interactions," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 15, pp. 8571–8578, 2012, doi: 10.1021/jp2119668.
- [52] A. D. Mayernick and M. J. Janik, "Methane oxidation on Pd-Ceria: A DFT study of the mechanism over Pd_xCe_{1-x}O₂, Pd, and PdO," *J. Catal.*, vol. 278, no. 1, pp. 16–25, 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2010.11.006.
- [53] D. Knapp and T. Ziegler, "Methane dissociation on the ceria (111) surface," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 44, pp. 17311–17318, 2008, doi: 10.1021/jp8039862.
- [54] F. Arosio, S. Colussi, A. Trovarelli, and G. Groppi, "Effect of alternate CH₄-reducing/lean combustion treatments on the reactivity of fresh and S-poisoned Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 80, no. 3–4, pp. 335–342, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.11.030.
- [55] R. Burch and M. J. Hayes, "CH bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 100, no. 1–3, pp. 13–33, 1995, doi: 10.1016/1381-1169(95)00133-6.
- [56] S. Colussi *et al.*, "Nanofaceted Pd-O sites in Pd-Ce surface superstructures: Enhanced activity in catalytic combustion of methane," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 45, pp. 8481–8484, 2009, doi: 10.1002/anie.200903581.
- [57] Y. Q. Su, I. A. W. Filot, J. X. Liu, and E. J. M. Hensen, "Stable Pd-Doped Ceria Structures for CH₄ Activation and CO Oxidation," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 1, pp. 75–80, 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b03295.
- [58] A. Hellman *et al.*, "The active phase of palladium during methane oxidation," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 6, pp. 678–682, 2012, doi: 10.1021/jz300069s.
- [59] Y. H. Chin, C. Buda, M. Neurock, and E. Iglesia, "Consequences of metal-oxide interconversion for C-H bond activation during CH₄ reactions on Pd catalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 41, pp. 15425–15442, 2013, doi: 10.1021/ja405004m.
- [60] E. D. Goodman *et al.*, "Palladium oxidation leads to methane combustion activity: Effects of particle size and alloying with platinum," *J. Chem. Phys.*, vol. 151, no. 15,

- 2019, doi: 10.1063/1.5126219.
- [61] K. Murata *et al.*, “Exploiting Metal-Support Interactions to Tune the Redox Properties of Supported Pd Catalysts for Methane Combustion,” *ACS Catal.*, vol. 10, no. 2, pp. 1381–1387, 2020, doi: 10.1021/acscatal.9b04524.
- [62] H. Yoshida, T. Nakajima, Y. Yazawa, and T. Hattori, “Support effect on methane combustion over palladium catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 71, no. 1–2, pp. 70–79, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.08.010.
- [63] Y. Cao, R. Ran, X. Wu, B. Zhao, J. Wan, and D. Weng, “Comparative study of ageing condition effects on Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and Pd/Al₂O₃ catalysts: Catalytic activity, palladium nanoparticle structure and Pd-support interaction,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 457, pp. 52–61, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.03.002.
- [64] T. Guo, J. Du, J. Wu, S. Wang, and J. Li, “Structure and kinetic investigations of surface-stepped CeO₂-supported Pd catalysts for low-concentration methane oxidation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 306, pp. 745–753, 2016, doi: 10.1016/j.ccej.2016.08.020.
- [65] A. Toso, S. Colussi, S. Padigapaty, C. de Leitenburg, and A. Trovarelli, “High stability and activity of solution combustion synthesized Pd-based catalysts for methane combustion in presence of water,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 230, no. February, pp. 237–245, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.02.049.
- [66] R. Gholami, M. Alyani, and K. J. Smith, *Deactivation of Pd catalysts by water during low temperature methane oxidation relevant to natural gas vehicle converters*, vol. 5, no. 2. 2015.
- [67] M. Monai, T. Montini, C. Chen, E. Fonda, R. J. Gorte, and P. Fornasiero, “Methane Catalytic Combustion over Hierarchical Pd@CeO₂/Si-Al₂O₃: Effect of the Presence of Water,” *ChemCatChem*, vol. 7, no. 14, pp. 2038–2046, 2015, doi: 10.1002/cctc.201402717.
- [68] W. R. Schwartz, D. Ciuparu, and L. D. Pfefferle, “Combustion of methane over palladium-based catalysts: Catalytic deactivation and role of the support,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 15, pp. 8587–8593, 2012, doi: 10.1021/jp212236e.
- [69] J. J. Willis *et al.*, “Systematic Structure-Property Relationship Studies in Palladium-Catalyzed Methane Complete Combustion,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 11, pp. 7810–7821, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02414.
- [70] D. Ciuparu, E. Perkins, and L. Pfefferle, “In situ DR-FTIR investigation of surface hydroxyls on γ -Al₂O₃ supported PdO catalysts during methane combustion,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 263, no. 2, pp. 145–153, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2003.12.006.
- [71] K. Persson, L. D. Pfefferle, W. Schwartz, A. Ersson, and S. G. Järås, “Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 74, no. 3–4, pp. 242–250, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.02.015.
- [72] D. Ciuparu and L. Pfefferle, “Contributions of lattice oxygen to the overall oxygen balance during methane combustion over PdO-based catalysts,” *Catal. Today*, vol. 77, no. 3, pp. 167–179, 2002, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00243-2.
- [73] G. Cai *et al.*, “Synthesis of a Highly Stable Pd@CeO₂ Catalyst for Methane Combustion with the Synergistic Effect of Urea and Citric Acid,” *ACS Omega*, vol. 3,

- no. 12, pp. 16769–16776, 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b02556.
- [74] K. Eguchi and H. Arai, “Low temperature oxidation of methane over Pd-based catalysts — effect of support oxide on the combustion activity,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 222, no. 1–2, pp. 359–367, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00843-2.
- [75] C. Chen, Y. H. Yeh, M. Cargnello, C. B. Murray, P. Fornasiero, and R. J. Gorte, “Methane oxidation on Pd@ZrO₂/Si-Al₂O₃ is enhanced by surface reduction of ZrO₂,” *ACS Catal.*, vol. 4, no. 11, pp. 3902–3909, 2014, doi: 10.1021/cs501146u.
- [76] D. Pi, W. Z. Li, Q. Z. Lin, Q. F. Huang, H. Q. Hu, and C. Y. Shao, “Highly Active and Thermally Stable Supported Pd@SiO₂ Core–Shell Catalyst for Catalytic Methane Combustion,” *Energy Technol.*, vol. 4, no. 8, pp. 943–949, 2016, doi: 10.1002/ente.201600006.
- [77] A. W. Petrov, D. Ferri, F. Krumeich, M. Nachtegaal, J. A. Van Bokhoven, and O. Kröcher, “Stable complete methane oxidation over palladium based zeolite catalysts,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04748-x.
- [78] Britannica, “Rare-earth element.” <https://www.britannica.com/science/rare-earth-element/Abundance-occurrence-and-reserves> (accessed Aug. 12, 2020).
- [79] A. Trovarelli, “Catalytic properties of ceria and CeO₂-Containing materials,” *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 38, no. 4, pp. 439–520, 1996, doi: 10.1080/01614949608006464.
- [80] J. Ma *et al.*, “The relationship between the chemical state of Pd species and the catalytic activity for methane combustion on Pd/CeO₂,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 10, pp. 2567–2577, 2018, doi: 10.1039/c8cy00208h.
- [81] H. C. Yao and Y. F. Y. Yao, “Ceria in automotive exhaust catalysts. I. Oxygen storage,” *J. Catal.*, vol. 86, no. 2, pp. 254–265, 1984, doi: 10.1016/0021-9517(84)90371-3.
- [82] M. Haneda, T. Mizushima, and N. Kakuta, “Synergistic effect between Pd and nonstoichiometric cerium oxide for oxygen activation in methane oxidation,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 34, pp. 6579–6587, 1998, doi: 10.1021/jp9819285.
- [83] E. Sartoretti *et al.*, “In situ Raman analyses of the soot oxidation reaction over nanostructured ceria-based catalysts,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 9–13, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-39105-5.
- [84] P. Fornasiero *et al.*, “Modification of the Redox Behaviour of CeO₂ Induced by Structural Doping with ZrO₂. The Reaction Mechanism of C₆ Hydrocarbons over Acid–Base Bifunctional Catalysts, TiO₂–ZrO₂,” *J. Catal.*, vol. 164, no. 0373, pp. 173–183, 1996.
- [85] A. Primavera, A. Trovarelli, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, and J. Llorca, “Reactivity and characterization of Pd-containing ceria-zirconia catalysts for methane combustion”, vol. 119. Elsevier Masson SAS, 1998.
- [86] D. Kaya, D. Singh, S. Kincal, and D. Uner, “Facilitating role of Pd for hydrogen, oxygen and water adsorption/desorption processes from bulk CeO₂ and CeO₂/γ-Al₂O₃,” *Catal. Today*, vol. 323, no. February 2018, pp. 141–147, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.063.
- [87] M. Melchionna and P. Fornasiero, “The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications,” *Mater. Today*, vol. 17, no. 7, pp. 349–357, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.05.005.

- [88] H. X. Mai *et al.*, “Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 51, pp. 24380–24385, 2005, doi: 10.1021/jp055584b.
- [89] M. Cargnello *et al.*, “Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts,” *Science (80-.)*, vol. 341, no. 6147, pp. 771–773, 2013, doi: 10.1126/science.1240148.
- [90] X. F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, and T. Zhang, “Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 8, pp. 1740–1748, 2013, doi: 10.1021/ar300361m.
- [91] G. Spezzati *et al.*, “Atomically dispersed Pd-O species on CeO₂(111) as highly active sites for low-temperature CO oxidation,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 10, pp. 6887–6891, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02001.
- [92] M. Chrzan *et al.*, “Towards Methane Combustion Mechanism on Metal Oxides Supported Catalysts: Ceria Supported Palladium Catalysts,” *Top. Catal.*, vol. 62, no. 1–4, pp. 403–412, 2019, doi: 10.1007/s11244-019-01143-8.
- [93] A. D. Mayernick and M. J. Janik, “Methane activation and oxygen vacancy formation over CeO₂ and Zr, Pd substituted CeO₂ surfaces,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 38, pp. 14955–14964, 2008, doi: 10.1021/jp805134s.
- [94] L. Meng *et al.*, “Identification of active sites for CO and CH₄ oxidation over PdO/Ce_{1-x}Pd_xO_{2-δ} catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 119–120, pp. 117–122, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.02.036.
- [95] T. P. O. Mkhwanazi, M. D. Farahani, A. S. Mahomed, S. Singh, and H. B. Friedrich, “Engineering of catalytic sites of Pd_x-Ce_{1-x}O_{2-δ} for dehydrogenation, oxygen insertion and reverse water gas shift reactions during methane combustion,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 275, no. March, p. 119118, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119118.
- [96] T. P. Senftle, A. C. T. Van Duin, and M. J. Janik, “Methane Activation at the Pd/CeO₂ Interface,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 1, pp. 327–332, 2017, doi: 10.1021/acscatal.6b02447.
- [97] T. P. Senftle, A. C. T. Van Duin, and M. J. Janik, “Role of Site Stability in Methane Activation on Pd_xCe_{1-x}O_δ Surfaces,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 10, pp. 6187–6199, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00741.
- [98] C. I. Hiley, J. M. Fisher, D. Thompsett, R. J. Kashtiban, J. Sloan, and R. I. Walton, “Incorporation of square-planar Pd²⁺ in fluorite CeO₂: Hydrothermal preparation, local structure, redox properties and stability,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 24, pp. 13072–13079, 2015, doi: 10.1039/c5ta02007g.
- [99] R.D.Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Cryst.*, vol. A, no. 32, pp. 751–767, 1976, doi: 10.1023/A:1018927109487.
- [100] M. Danielis, S. Colussi, C. de Leitenburg, L. Soler, J. Llorca, and A. Trovarelli, “Outstanding Methane Oxidation Performance of Palladium-Embedded Ceria Catalysts Prepared by a One-Step Dry Ball-Milling Method,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 57, no. 32, pp. 10212–10216, 2018, doi: 10.1002/anie.201805929.
- [101] M. Cargnello *et al.*, “Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts,” *Science (80-.)*, vol. 341, no. 6147, pp. 771–773, 2013, doi:

10.1126/science.1240148.

- [102] L. H. Xiao, K. P. Sun, X. L. Xu, and X. N. Li, “Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO₂ prepared by deposition-precipitation method,” *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 12, pp. 796–801, 2005, doi: 10.1016/j.catcom.2005.07.015.
- [103] S. Colussi, A. Gayen, M. Boaro, J. Llorca, and A. Trovarelli, “Influence of Different Palladium Precursors on the Properties of Solution-Combustion-Synthesized Palladium/Ceria Catalysts for Methane Combustion,” *ChemCatChem*, vol. 7, no. 14, pp. 2222–2229, 2015, doi: 10.1002/cctc.201500390.
- [104] S. Specchia, E. Finocchio, G. Busca, P. Palmisano, and V. Specchia, “Surface chemistry and reactivity of ceria-zirconia-supported palladium oxide catalysts for natural gas combustion,” *J. Catal.*, vol. 263, no. 1, pp. 134–145, 2009, doi: 10.1016/j.jcat.2009.02.002.
- [105] S. Colussi, A. Gayen, J. Llorca, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, “Catalytic performance of solution combustion synthesized alumina- and ceria-supported Pt and Pd nanoparticles for the combustion of propane and dimethyl ether (DME),” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 22, pp. 7510–7517, 2012, doi: 10.1021/ie2016625.
- [106] F. Zamar, A. Trovarelli, C. De Leitenburg, and G. Dolcetti, “CeO₂-based solid solutions with the fluorite structure as novel and effective catalysts for methane combustion,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 02, no. 9, pp. 965–966, 1995, doi: 10.1039/C39950000965.
- [107] C. De Leitenburg, A. Trovarelli, F. Zamar, S. Maschio, G. Dolcetti, and J. Llorca, “A novel and simple route to catalysts with a high oxygen storage capacity: The direct room-temperature synthesis of CeO₂-ZrO₂ solid solutions,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 02, no. 21, pp. 2181–2182, 1995, doi: 10.1039/C39950002181.
- [108] M. Piumetti, S. Bensaid, D. Fino, and N. Russo, “Nanostructured ceria-zirconia catalysts for CO oxidation: Study on surface properties and reactivity,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 197, pp. 35–46, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.02.023.
- [109] N. Hickey, P. Fornasiero, J. Kašpar, J. M. Gatica, and S. Bernal, “Effects of the nature of the reducing agent on the transient redox behavior of NM/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ (NM = Pt, Pd, and Rh),” *J. Catal.*, vol. 200, no. 1, pp. 181–193, 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3201.
- [110] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, and D. Fino, “Heterogeneous mechanism of NO_x-assisted soot oxidation in the passive regeneration of a bench-scale diesel particulate filter catalyzed with nanostructured equimolar ceria-praseodymia,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 583, no. x, p. 117136, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.117136.
- [111] N. Guill, J. Gim, C. Mart, A. Bueno, and A. Garc, “Applied Catalysis A , General Study of Ce / Pr ratio in ceria-praseodymia catalysts for soot combustion under different atmospheres,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 590, no. July 2019, p. 117339, 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2019.117339.

11. Appendice: Metodologie per lo studio sperimentale di catalizzatori al palladio su ceria-praseodimia

Questa sezione è stata pensata con lo scopo di descrivere le procedure e le apparecchiature utilizzate in laboratorio durante lo studio sperimentale esposto nel Capitolo 7 della Tesi, dalla sintesi dei catalizzatori alle tecniche di caratterizzazione e al sistema dei test catalitici.

11.1 Sintesi dei catalizzatori

Due tipologie di sintesi sono state adottate nel lavoro sperimentale per realizzare catalizzatori a base ceria oppure ceria-praseodimia: la Solution Combustion Synthesis (SCS) e la sintesi idrotermale. Il palladio è aggiunto direttamente come precursore con SCS oppure per incipient wetness impregnation. I principali catalizzatori caratterizzati nello studio sono dodici, a base ceria oppure 50% ceria e 50% praseodimia (su base molare), con e senza palladio. In particolare, si sintetizzano i supporti sia per SCS sia per sintesi idrotermale e li si sottopone in seguito ad impregnazione con palladio e calcinazione a 900°C; inoltre, si preparano due campioni (uno a base ceria, l'altro ceria-praseodimia) per SCS già contenenti palladio come precursore e si calcinano a 900°C. A questi dodici catalizzatori, riassunti in Tabella 11.1, si aggiungono i quattro campioni riportati in Tabella 11.2, con e senza palladio, a base ceria-praseodimia ottenuti per sintesi idrotermale (ed eventuale impregnazione), ma secondo proporzioni variate: 10% e 25% di praseodimia.

Tabella 11.1: Catalizzatori sintetizzati a base ceria e a base ceria dopata con 50% su base molare di praseodimia, con e senza palladio.

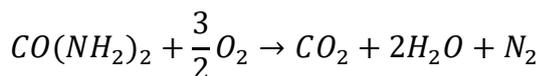
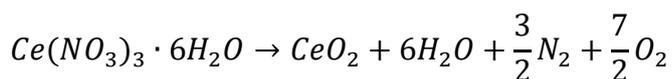
Campione	Sintesi	Aging	Calcinazione
CeO ₂ -SCS	SCS	-	650 °C - 20 min - 10 °C/min
2%Pd/CeO ₂ -SCS-mix	SCS	-	650 °C - 20 min - 10 °C/min
CeO ₂ -NC	Idrotermale	180 °C - 8M - 24h	650 °C - 4h - 10 °C/min
2%Pd+CeO ₂ -SCS-IW	IWI	Piastra a 150°C	900 °C - 4h - 5 °C/min
2%Pd/CeO ₂ -SCS-calc	SCS + calcinazione	-	900 °C - 4h - 5 °C/min
2%Pd+CeO ₂ -NC-IW	IWI	Piastra a 150°C	900 °C - 4h - 5 °C/min
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS	SCS	-	650 °C - 20 min - 10 °C/min
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS-mix	SCS	-	650 °C - 20 min - 10 °C/min
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -NC	Idrotermale	180 °C - 8M - 24h	650 °C - 4h - 10 °C/min
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS-IW	IWI	Piastra a 150°C	900 °C - 4h - 5 °C/min
2%Pd/Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS-calc	SCS + calcinazione	-	900 °C - 4h - 5 °C/min
2%Pd+Ce ₅₀ Pr ₅₀ -NC-IW	IWI	Piastra a 150°C	900 °C - 4h - 5 °C/min

Tabella 11.2: Catalizzatori sintetizzati variando il contenuto di praseodimio, con e senza palladio.

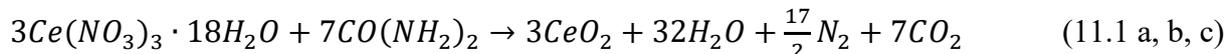
Campione	Sintesi	Aging	Calcinazione
Ce ₉₀ Pr ₁₀ -NC	Idrotermale	180 °C - 8M - 24h	650 °C - 4h - 10 °C/min
2%Pd+ Ce ₉₀ Pr ₁₀ -NC-IW	IWI	Piastra a 150°C	900 °C - 4h - 5 °C/min
Ce ₇₅ Pr ₂₅ -NC	Idrotermale	180 °C - 8M - 24h	650 °C - 4h - 10 °C/min
2%Pd+ Ce ₇₅ Pr ₂₅ -NC-IW	IWI	Piastra a 150°C	900 °C - 4h - 5 °C/min

11.1.1 Solution Combustion Synthesis

Questa tecnica consente di ottenere una polvere catalitica spugnosa, costituita da agglomerati di nanoparticelle, con conseguente area superficiale elevata. Tale struttura è generata per combustione dei precursori, con raggiungimento di temperature molto elevate e formazione di gas, il quale costituisce un volano termico e fa abbassare le temperature, prevenendo la sinterizzazione. Per questo lavoro si è scelto di utilizzare urea come combustibile e nitrati esaidrati di cerio e praseodimio quali precursori. Le reazioni coinvolte nella sintesi di campioni a base ceria sono:



cioè complessivamente



La sintesi è operata per avere 8,8 mmol di cationi di Ce coinvolti (quindi, secondo la stechiometria, 8,8 mmol del suo nitrato) ed un eccesso di urea del 30% rispetto allo stechiometrico della (11.1). Si impiegano quindi 3,8 g di $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e 1,6 g di $CO(NH_2)_2$ (urea). La preparazione prevede di aggiungere ai precursori 60 ml di acqua deionizzata, agitare fino a completa dissoluzione e scaldare la soluzione a 650°C, raggiunti con una rampa di 10°C/min, per 20 min.

Si sintetizzano in modo analogo campioni a base ceria-praseodimia in proporzioni del 50% molare, a partire dai nitrati esaidrati di cerio ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) e praseodimio ($Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), così da coinvolgere 4,4 mmol di cationi di Ce e 4,4 mmol di cationi di Pr; in questo caso si impiegano 1,9 g di $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e 1,9 g di $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Sia per i campioni a base ceria sia per quelli dopati con praseodimia, si decide di raddoppiare le quantità prodotte, per poter impregnare con il palladio la metà dei grammi ottenuti. Una porzione pari alla metà dei vari campioni prodotti è quindi prelavata e sottoposta ad impregnazione, tramite incipient wetness impregnation, per ottenere un contenuto finale di 2%wt di palladio, quindi calcinata a 900°C.

Infine, si decide di operare una sintesi SCS aggiungendo insieme ai nitrati precursori di praseodimia e/o ceria il nitrato scelto come precursore del palladio ($Pd(NO_3)_2$). Secondo una reazione analoga alla (11.1a), per ottenere il 2%wt di palladio sul catalizzatore finale e coinvolgere 17,6 mmol di cationi complessivi di Ce e/o Pr, si utilizzano 130 mg di $Pd(NO_3)_2$ 7,4g complessivi di nitrati di cerio e/o praseodimio, nelle apposite proporzioni, utilizzando urea come combustibile. Anche in questo caso si sottopone la metà della quantità ottenuta dei due catalizzatori (a base ceria e a base ceria-praseodimia) a calcinazione a 900°C per 4 ore.

11.1.2 Sintesi idrotermale

Questo tipo di sintesi permette di ottenere nano-strutture, a seconda dei valori di alcuni parametri quali pH, temperatura di aging e composizione della soluzione dei nitrati precursori. Le condizioni impiegate per questo lavoro sono tali da produrre nano-cubi per i catalizzatori di ceria pura, nano-cubi misti a nano-rods per quelli dopati con praseodimio. La preparazione prevede la precipitazione in soluzione basica dei sali nitrati precursori di ceria e/o praseodimia mediante aging a 180°C per 24 ore, lavaggi con etanolo e acqua, quindi essiccamento. A tale scopo, si decide di coinvolgere in ogni sintesi 20 mmol di cationi di Ce e/o Pr, suddivise tra i due elementi in modo da avere in un caso 100% ceria, negli altri 10, 25 o 50% di praseodimia, su base molare. Considerando la stechiometria 1:1 tra gli ossidi di cerio e di praseodimio ed i nitrati esaidrati scelti come precursori (secondo la 11.1 a), si pesano per le quattro sintesi quantità appropriate dei nitrati per avere 20 mmol di cationi e le si disciolgono in un becher contenente 9 ml di acqua deionizzata, agitandolo. A parte, si prepara una soluzione basica 8M, aggiungendo 48 g di NaOH in 90 ml di acqua deionizzata e agitando (con agitatore magnetico) fino ad avvenuta dissoluzione. La soluzione dei nitrati è aggiunta goccia a goccia a quella di NaOH, continuando ad agitare; la soluzione opaca così ottenuta è mantenuta agitata per 1 ora a temperatura ambiente. Si procede trasferendo la soluzione in un'autoclave di Teflon per il trattamento di aging, effettuato a 180°C, raggiunti con una rampa di 3°C/min, per 24 ore. Il precipitato ottenuto è separato tramite centrifugazione e lavato dall'idrossido di sodio residuo dapprima con etanolo, quindi con acqua; dopo ogni lavaggio si centrifuga il campione. A questo punto, il precipitato è lasciato essiccare per una notte a 70°C, per ottenere una polvere che viene pestata in un mortaio e calcinata a 650°C (raggiunti con una rampa di 10°C/min) per 4 ore. Per ogni catalizzatore, si preleva la metà della polvere prodotta e la si sottopone ad impregnazione con palladio e calcinazione a 900°C, in modo analogo a quanto effettuato per i campioni SCS.

11.1.3 Impregnazione con palladio

Il palladio viene aggiunto per incipient wetness impregnation, in modo da avere catalizzatori con un contenuto finale di palladio pari a circa 2%wt. Si prepara una soluzione contenente per ogni grammo di catalizzatore circa 10 ml di acqua deionizzata e 45 mg di $Pd(NO_3)_2$. Per i campioni di ceria pura si impregna 1g di catalizzatore con una soluzione di 45 mg di $Pd(NO_3)_2$ in 10 ml di acqua, mentre per quelli a base ceria-praseodimia si impregnano 1,5g di catalizzatore con una soluzione contenente 66 mg di $Pd(NO_3)_2$ in 15 ml di acqua. La procedura di impregnazione si realizza in un piccolo crogiolo contenente il campione, posizionato su una piastra riscaldata a 150°C, aggiungendo goccia a goccia la soluzione. Dopo aver ricoperto l'intera superficie del catalizzatore con uno strato di gocce di soluzione, si lascia asciugare il campione, in modo da saturarlo quanto possibile, quindi si procede in modo analogo fino all'esaurimento della soluzione. I campioni contenenti palladio sono calcinati a 900°C per 4 ore (rampa di 5°C/min).

11.2 Tecniche di caratterizzazione

Le principali proprietà chimico-fisiche dei vari catalizzatori sintetizzati sono studiate grazie alle tecniche di caratterizzazione spiegate in questa sezione.

11.2.1 Fisisorbimento di azoto

L'area superficiale è una proprietà rilevante per un catalizzatore al fine della sua attività, perché correlata al numero di siti attivi esposti, e la porosità di un materiale ne aumenta la superficie effettiva. Uno degli esperimenti più comuni adottato per determinare l'area superficiale specifica ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{catalizzatore}}$), il volume dei pori (V_p) e la loro dimensione (D_p) è il fisisorbimento di azoto: si inviano quantità note di gas (corrispondenti a determinate pressioni parziali) a quantità note di catalizzatore, a temperatura costante; il volume di gas adsorbito a ciascun valore di pressione genera un'isoterma, da cui è possibile calcolare la quantità necessaria per formare un monolayer di molecole di gas, correlata all'area superficiale. In particolare, se si esprime la quantità di azoto adsorbita in un monolayer come $\text{moli}_{\text{azoto}}/\text{g}_{\text{catalizzatore}}$ (n_m), essendo nota l'area occupata da una molecola di azoto (A_m) è possibile calcolare l'area superficiale come:

$$S = n_m \cdot N_A \cdot A_m = \frac{V_m}{m\tilde{V}} \cdot N_A \cdot A_m \quad (11.2)$$

dove S è l'area superficiale specifica espressa come $\text{m}^2/\text{g}_{\text{catalizzatore}}$, N_A il numero di Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ molecole/mole), V_m il volume di gas adsorbito nel monolayer (m^3), m la massa del catalizzatore (g) e \tilde{V} il volume molare del gas ($\text{m}^3/\text{moli}_{\text{azoto}}$)

Essendo il fisisorbimento un fenomeno che prevede la formazione di interazioni deboli tra il gas sonda e il solido, indipendenti dalla composizione del materiale stesso in quanto non si instaurano legami di tipo chimico, questa tecnica risulta efficace e molto versatile; si inviano quindi quantità crescenti di azoto alla sua temperatura di liquefazione (-196 °C) e si misura il volume di gas adsorbito, funzione della pressione di equilibrio secondo l'isoterma di adsorbimento espressa dalla (11.3):

$$V_a = f\left(\frac{P}{P^0}\right)_T \quad (11.3)$$

dove V_a è il volume di gas adsorbito, P la pressione variabile dell'adsorbato e P^0 la pressione di saturazione del liquido corrispondente. Un esempio di isoterme di adsorbimento ottenute in un'analisi effettuata per questo lavoro di Tesi è riportato in Figura 11.1.

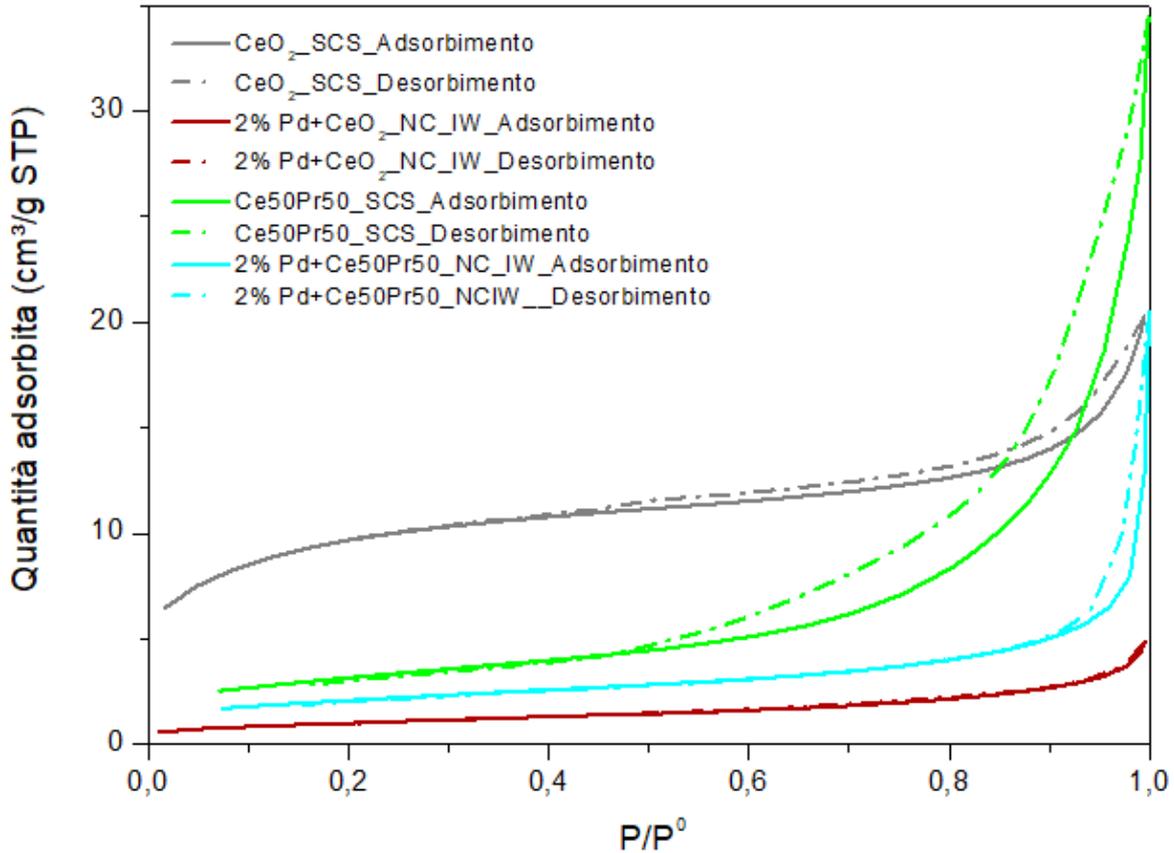


Figura 11.1: Isotherme di adsorbimento e desorbimento ottenute per una varietà di catalizzatori, dopati e non dopati con praseodimio, con e senza palladio.

In base alle proprietà del solido si possono ottenere diversi tipi di isoterme di adsorbimento; di solito, come mostrato in Figura 1.1, si registra anche il comportamento in fase di desorbimento, quando la pressione di azoto viene gradualmente diminuita. A causa della difficoltà nel far desorbire il gas condensato nei capillari, si osserva un'isteresi tra l'isoterma di adsorbimento e quella di desorbimento, di entità diversa a seconda della forma e del tipo dei pori, nonché della loro eterogeneità.

Il calcolo dell'area superficiale secondo la (11.2) richiede la conoscenza del volume di azoto adsorbito come monolayer, tuttavia il fisisorbimento avviene con formazione di multistrati di molecole sulla superficie, per questo è opportuno utilizzare un modello di isoterme di adsorbimento che consideri questa differenza. Uno dei modelli più utilizzati è quello BET (Brunauer-Emmett-Teller), con cui poter calcolare l'area superficiale specifica S_{BET} ; si tratta di un'estensione del modello di Langmuir che invece si riferisce ad isoterme di adsorbimento secondo un monolayer. Il modello BET considera la formazione di multistrati come sommatoria di monolayer infiniti che si accumulano l'uno sull'altro senza alcuna interazione; il primo layer ha un'entalpia di adsorbimento costante e maggiore rispetto a quella degli strati successivi, per i quali assume sempre lo stesso valore, pari a quello dell'entalpia di liquefazione. Secondo questo modello, l'isoterma di adsorbimento può essere espressa come:

$$\frac{P}{V_a(P-P^0)} = \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{P}{P^0} + \frac{1}{V_m c} \quad (11.4)$$

dove V_a è il volume di gas adsorbito, P la pressione di equilibrio dell'adsorbato, P^0 la pressione di saturazione del liquido corrispondente alla temperatura considerata, c una

costante che dipende dalle entalpie di adsorbimento del primo layer e degli altri strati, V_m il volume occupato dal monolayer di gas. L'isoterma in questa forma è l'equazione di una retta costruita sperimentalmente al variare della pressione P dell'azoto, misurando il volume di gas adsorbito V_a : dai valori della pendenza e dell'intercetta si possono determinare la costante c e, soprattutto, V_m , da inserire nella (11.2) per il calcolo di S_{BET} . Il volume dei pori V_p è determinato a partire dalla quantità di gas adsorbito.

La curva mostrata in Figura 11.1 è tipica dei solidi mesoporosi (con diametri delle particelle comprese tra i 2 e i 50 nm) e, come detto, l'isteresi osservata può fornire indicazioni sulla forma dei pori. Per misurare il diametro dei pori e la distribuzione delle porosità si applica l'algoritmo BJH (Barret-Joyner-Halenda) alla curva di desorbimento; le porosità sono assunte cilindriche. Questo metodo sfrutta il fenomeno di condensazione capillare espresso dall'equazione di Kelvin, per cui nei pori di un materiale un gas condensa a pressioni P inferiori rispetto alla tensione di vapore (di saturazione) P^0 :

$$\ln \frac{P}{P^0} = \frac{2\gamma\tilde{V}_L}{rRT} \quad (11.5)$$

dove γ è la tensione superficiale del liquido, \tilde{V}_L il volume molare del liquido, r il raggio del poro, R la costante universale dei gas e T la temperatura.

In questo lavoro di Tesi si è determinata l'area superficiale dei vari catalizzatori sintetizzati tramite fisisorbimento di azoto nello strumento Micromeritics TRISTAR 3020. Prima dell'analisi i campioni sono stati pretrattati con azoto per 2 ore in condizioni di vuoto a 200°C, in modo da rimuovere eventuali impurità adsorbite sulla superficie, come l'umidità. Si procede quindi con l'invio graduale di azoto a -196°C, che inizia a condensare nei pori del materiale. Grazie al modello BET descritto in precedenza sono stati ricavati i valori dell'area superficiale specifica S_{BET} e del volume dei pori V_p . Nonostante la disponibilità delle informazioni di dimensione dei pori e distribuzione degli stessi, questi valori non sono stati ritenuti significativi per i materiali sintetizzati, in quanto le porosità per i catalizzatori a base ceria si riferiscono sostanzialmente ai vuoti tra particelle diverse, e non tanto a pori intraparticellari caratteristici.

11.2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)

Per identificare le fasi cristalline dei campioni sintetizzati si è utilizzata la tecnica di diffrazione dei raggi X (XRD). Si tratta di una tecnica non surface-sensitive, che permette di ottenere informazioni sulla struttura di bulk di materiali cristallini, nei quali gli atomi sono disposti secondo un reticolo ordinato. Il funzionamento di questa analisi si basa sull'invio al campione di un fascio di raggi X, che ha lunghezze d'onda nell'ordine di grandezza degli Å, compatibile con quello delle distanze interatomiche; parte del fascio subisce una diffrazione, correlata alla struttura cristallina del solido. L'analisi si realizza mediante lo schema illustrato in Figura 11.2: il campione viene mantenuto fermo ed è colpito da un fascio di raggi X proveniente da una sorgente mobile, mentre un detector rileva il fascio diffratto. Il movimento simultaneo di sorgente e detector è tale da formare un angolo θ tra sorgente e campione pari alla metà dell'angolo 2θ tra sorgente e detector. Tale movimento consente di spaziare tra tutti i possibili angoli ed osservare quando avviene la diffrazione.

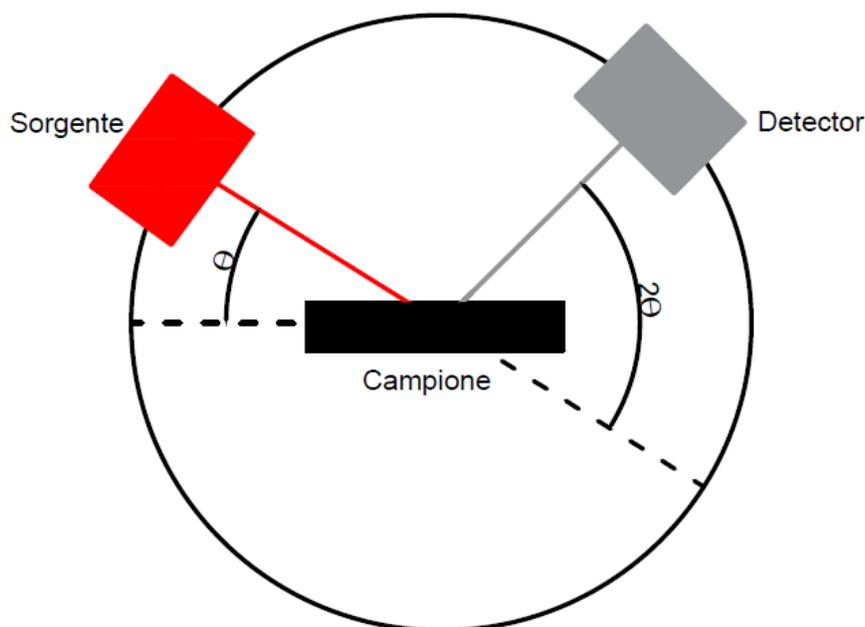


Figura 11.2: Schema di funzionamento di un diffrattometro a raggi X.

Si ha diffrazione costruttiva quando è soddisfatta la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (11.6)$$

in cui n è un numero intero positivo, λ la lunghezza d'onda della radiazione e d la distanza tra due piani cristallini, secondo quanto schematizzato in Figura 11.3. $2d\sin\theta$ rappresenta la differenza di cammino ottico tra due raggi incidenti su due piani cristallini adiacenti e paralleli, distanti d .

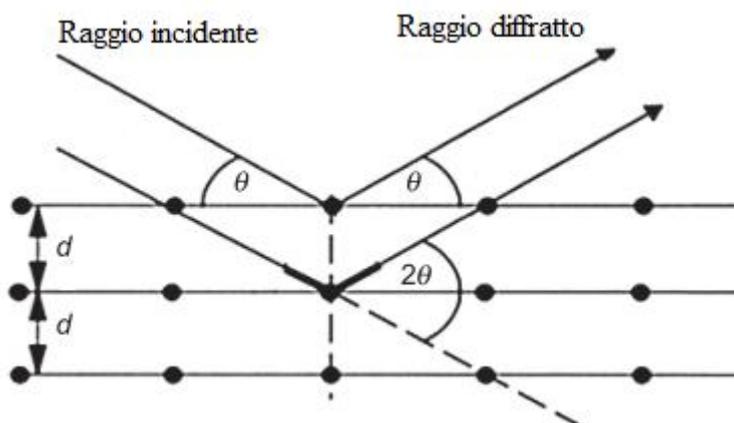


Figura 11.3: Immagine tratta da 'J. Epp, *X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization*. Elsevier Ltd, 2016'. Raggi X incidenti e diffratti da due piani distanti d di un materiale cristallino.

I diffrattogrammi ottenuti mostrano l'intensità della radiazione rilevata al variare dell'angolo 2θ : i picchi osservati corrispondono ad una certa distanza interplanare d , cioè a piani cristallini ben definiti, e ad ognuno di essi è associata una terna di indici di Miller, cioè una

precisa orientazione nello spazio. Grazie al confronto dei diffrattogrammi con il database ICDD (International Center for Diffraction Data) è possibile identificare le fasi cristalline presenti nel campione analizzato.

Per il lavoro di questa Tesi si effettuano analisi con un diffrattometro X'Pert Philips PW3040 facendo variare l'angolo 2θ tra 20° e 80° , con uno step di 0.013° ed utilizzando una radiazione Cu K α . A partire dai risultati dell'analisi XRD si effettua anche una valutazione quantitativa della dimensione media dei cristalliti D_c e del parametro di reticolo a . La dimensione media dei cristalli è determinata grazie all'equazione di Scherrer:

$$D_c = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \quad (11.7)$$

dove K è un fattore geometrico che dipende dalla forma delle particelle ed è assunto pari a 0,9 considerandole sfere, λ è la lunghezza d'onda dei raggi ($1,540598 \text{ \AA}$ con lo strumento utilizzato), b la larghezza a metà altezza del picco (corretta confrontandola con uno standard di esaboruro di lantanio). Da questa correlazione appare evidente che i cristalli più grandi mostrano picchi stretti e viceversa. Il parametro di reticolo a , invece, indica la distanza tra le celle unitarie del reticolo cristallino e per il picco i -esimo è espresso dal prodotto:

$$a_i = d_i \cdot \alpha_i \quad (11.8)$$

dove per il picco i -esimo d_i è la distanza tra i piani lungo la direzione della cella considerata e α_i un fattore geometrico. Il valore di a complessivo per un campione (e non riferito al singolo picco) può essere ottenuto grazie all'estrapolazione di Nelson-Riley: a è rappresentato dall'intercetta della retta costituita dalle coppie di valori $(a_i, f(\theta_i))$, con $f(\theta_i)$ espressa dalla (11.9).

$$f(\theta_i) = \frac{\cos^2\theta_i}{\sin\theta_i} + \frac{\cos^2\theta_i}{\theta_i} \quad (11.9)$$

con θ_i angolo corrispondente al picco i -esimo del diffrattogramma.

11.2.3 Riduzione in temperatura programmata con idrogeno (H₂-TPR)

Per valutare il comportamento dei catalizzatori in condizioni riducenti al variare della temperatura, si decide di effettuare una misura di riduzione in temperatura programmata con idrogeno (H₂-TPR): la temperatura a cui le specie contenute nel catalizzatore si riducono è inversamente proporzionale alla reattività del materiale nelle reazioni di riduzione. Lo strumento utilizzato è un Thermo Scientific TPDRO 1100. Nel corso dell'analisi l'idrogeno inviato reagisce con gli atomi di ossigeno contenuti nel catalizzatore (nel caso in esame si tratta di O relativo agli ossidi di cerio, praseodimio, palladio), formando acqua, e si registra il segnale relativo al consumo/rilascio di idrogeno stesso. La composizione del gas uscente è monitorata grazie ad un detector TCD, costituito da un filamento metallico conduttivo: quando la composizione del gas in cui è immerso il filamento cambia, si ha una variazione di conducibilità del gas stesso che si traduce in un cambiamento di conduttività elettrica, rilevato grazie a misure di tensione. Per poter osservare la variazione di composizione è quindi necessario utilizzare un gas di trasporto (carrier) che abbia una significativa differenza di conducibilità rispetto al gas di interesse (idrogeno). Negli esperimenti effettuati in questo lavoro di Tesi si invia una miscela costituita da 5% di H₂ in Ar. L'analisi è preceduta da un pretrattamento del campione così articolato: si inviano 20 ccm/min di elio per 5 min, quindi si mandano 20 ccm/min di ossigeno e si scalda il campione con una rampa di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 550°C , condizione mantenuta per 1 ora; si stoppa il flusso di ossigeno e si mandano nuovamente 20 ccm/min di elio, rimanendo a 550°C per 20 min, infine si interrompe il riscaldamento e si continua ad inviare elio per 10 minuti, prima di terminare il pretrattamento

a 50°C. L'analisi vera e propria, invece, consiste nell'inviare 20 ccm/min del gas contenente 5% di idrogeno in argon, a partire da 50°C e riscaldando con una rampa di 10°C/min fino a 900°C, condizione mantenuta per 30 minuti.

Dalle curve 'tempo-segnale' o 'temperatura-segnale' così ottenute, si decide di quantificare l'area sottesa, suddivisa tra i vari picchi e di convertirla in mmol H₂/g_{catalizzatore}. A questo proposito si calcola numericamente l'integrale di una curva (o di un tratto di curva) nel dominio del tempo attraverso la formula dei trapezi; essendo il segnale espresso in mV ed il tempo in s, il risultato è nell'unità di mV·s. Grazie al fattore di calibrazione dello strumento pari a 1,54434·10⁻⁸ mmol H₂/mV/s, si riesce quindi a quantificare il consumo di idrogeno avvenuto nel corso dell'analisi, che viene riferito poi alla quantità di catalizzatore utilizzato, circa 50 mg. Al fine di distinguere il contributo del palladio alla riduzione (operazione non facile poiché l'analisi è priva delle informazioni riguardanti la sua probabile riduzione a temperature inferiori a 50°C), si calcola la massima quantità di idrogeno che può essere consumata dal palladio presente. Poiché ogni catalizzatore è preparato per avere il 2%wt di palladio, per ogni grammo di catalizzatore se ne hanno 0,02 di palladio, cioè 0,19 mmol Pd/g_{catalizzatore}. Nel caso si ipotizzi come reazione prevalente la riduzione di PdO secondo la stechiometria



possono quindi essere consumate 0,19 mmol H₂/g_{catalizzatore}. Nonostante la situazione reale possa coinvolgere la riduzione di altre specie di ossido di palladio, il massimo contributo del palladio alla riduzione non si discosterà tanto da questo valore.

11.2.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

Una tecnica utile per lo studio delle superfici dei materiali e delle morfologie corrispondenti è la microscopia elettronica a scansione (Field Emission Scanning Electron Microscopy), grazie alla quale si ottengono immagini ad alta risoluzione. Questa prevede la scansione del campione con un fascio di elettroni primari con energia bassa (che non riesce a penetrare in profondità nel solido), compresa tra 0,5 e 30 kV, la cui interazione con la superficie genera elettroni secondari, con un'intensità correlata alla topografia della superficie, dalla quale è possibile ricostruire un'immagine della superficie stessa. L'analisi è condotta in vuoto ed il microscopio impiegato è di tipo Zeiss MERLIN, con colonna Gemini-II. È possibile effettuare in concomitanza un'analisi elementare EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) grazie al detector Oxford X-ACT, che sfrutta l'emissione dei raggi X generati dal fascio elettronico per acquisire uno spettro, nel quale picchi a determinate energie corrispondono ai singoli elementi, consentendo la loro identificazione in modo semi-quantitativo.

11.3 Test catalitici

Obiettivo dello studio sperimentale è valutare l'attività catalitica dei vari catalizzatori nei confronti dell'ossidazione del metano. A questo scopo, si effettuano dei test in eccesso di ossigeno in un reattore a letto fisso costituito da un tubo di quarzo a U di diametro interno pari a 4 mm. Il letto, depositato su lana di quarzo, è realizzato diluendo 50 mg di catalizzatore in 150 mg di carburo di silicio SiC: la scelta della diluizione con un inerte è dovuta all'elevato incremento di temperatura adiabatico derivante dalla combustione del metano ($\Delta T_{ad} \sim 80^\circ\text{C}$), che rende opportuno l'impiego di questo materiale in grado di dissipare il calore prodotto, grazie all'elevata conducibilità termica. All'interno del reattore e con la punta in prossimità del letto catalitico è inserita una termocoppia di tipo K. Il tubo a U è posto all'interno di un

forno con controllore di temperatura PID, la miscela di gas è analizzata grazie agli strumenti ABB AO2020, con i quali la misura di CH₄, CO₂ e CO avviene tramite valutazione dell'assorbimento in uno spettro infrarosso e quella di O₂ tramite un misuratore paramagnetico.

I test catalitici sono preceduti da un pretrattamento volto a rimuovere l'umidità, effettuato inviando 150 ml/min di aria e riscaldando con una rampa di 10°C/min fino a 100°C, condizione mantenuta per 30 min. Il test vero e proprio prevede l'invio di 150 ml/min di una miscela costituita da 0,3% di metano, 1,2% di ossigeno in azoto e la realizzazione di cicli di riscaldamento e raffreddamento fluendo tali gas. In particolare, si effettuano con rampe di 5°C/min un riscaldamento da 100°C fino alla temperatura di conversione totale del metano (attorno ai 900°C, a seconda dei campioni) ed un raffreddamento fino al recupero totale della concentrazione iniziale del metano (che avviene attorno ai 350°C, variabile a seconda del catalizzatore). Nel caso in cui la conversione sia completata a temperature medio-basse, si procede al riscaldamento almeno fino ad 800-850°C, per valutare l'effetto della permanenza a temperatura elevata; per alcuni campioni si procede con un secondo ciclo di riscaldamento/raffreddamento. Le altezze del letto variano tra 8 e 13 mm per i diversi campioni e le GHSV risultanti si aggirano tra 60 000 e 80 000 h⁻¹. I segnali registrati dagli analizzatori presentano un andamento coerente di CH₄, O₂ e CO₂, nelle varie prove la selettività a CO₂ è prossima all'unità. La conversione è quindi calcolata come:

$$\text{Conversione} = \frac{\text{Concentrazione di CH}_4 \text{ iniziale} - \text{Concentrazione di CH}_4 \text{ attuale}}{\text{Concentrazione di CH}_4 \text{ iniziale}} \quad (11.11)$$

Oltre alle curve di light-off realizzate, relative alla conversione di metano, si ricavano le temperature corrispondenti al 10, 50, 90% della conversione, come indice dell'attività. Si decide anche di calcolare la velocità di reazione a 350°C, temperatura sufficientemente alta per avere conversione per la maggior parte dei campioni, ma abbastanza bassa da mantenersi in condizioni per le quali la cinetica è limitante e non intervengono limitazioni dovute, ad esempio, al trasferimento di materia. Le velocità sono espresse come μmol CH₄ convertite/min/g_{catalizzatore}: dei 150 ml/min di miscela reagente inviata, che corrispondono in condizioni standard a 6,13 mmol/min, il metano costituisce lo 0,3%, pari a 18,4 μmol/min; la conversione registrata a 350°C rappresenta la percentuale della portata molare di metano convertita, da cui si ricavano le μmol CH₄ convertite/min, da dividere per i 50 mg di catalizzatore utilizzato.

12. Ringraziamenti

Per la disponibilità ed il costante stimolo nella ricerca ringrazio i professori che mi hanno dato l'opportunità di realizzare questo lavoro. Grazie a Enrico per i preziosi consigli e la cura negli insegnamenti e a Sabrina per il sostegno di questi mesi. Grazie anche a Chiara Novara per il gentile contributo con la realizzazione delle analisi FESEM.

Grazie agli amici che mi hanno accompagnata fino ad oggi, a Sara per avermi sopportata quotidianamente per quattro anni, a Claudia per la condivisione di tanto e per il pizzico di ironia che dà alle mie giornate. Grazie Francesca, per essere oltre che una cugina una vera amica. Grazie a tutti gli amici insieme ai quali sono cresciuta e in compagnia dei quali continuo ad arricchirmi, ma che non riesco ad elencare tutti.

Grazie Matteo per essermi sempre accanto, anche nei momenti più difficili, e per aiutarmi a guardare all'orizzonte. Oggi insieme a te è tutto più bello.

Un ringraziamento speciale va anche alla mia famiglia, che mi inonda di un affetto e di un supporto costanti. Grazie babbo, senza di te non sarei la persona di oggi. Grazie Andrea per il tuo modo di essere, averti come fratello mi aiuta a sorridere sempre un po' di più. Ringrazio i miei nonni Franca e Pino che fanno sempre il tifo per me, e mia nonna Edda per le nostre chiacchierate. Grazie Roberta, per il sostegno silenzioso. Ringrazio tutti i miei zii e i miei cugini, ognuno a modo suo è importante per me. Grazie a chi vorrei ancora accanto per festeggiare questo traguardo, ma che purtroppo non potrà esserci. Grazie mamma per tutto ciò che mi hai trasmesso, oggi sento la tua mancanza, ma sorrido immaginandoti fiera di me.