

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

**Sintesi e caratterizzazione di materiali
nanostrutturati a base di ceria supportati su
zeoliti per l'ossidazione catalitica di
particolato e monossido di carbonio**



Relatori

prof. Marco Piumetti
prof. Nunzio Russo
prof. Samir Bensaid

Candidato

Mirko Giuseppe Bellomo

Dicembre 2020

Indice

1. Stato dell'arte	1
1.1. <i>Introduzione</i>	1
1.2. <i>Fonti di inquinamento</i>	3
1.3. <i>Sostanze inquinanti – Particolato carbonioso (soot)</i>	5
1.3.1. Danni del particolato alla salute dell'uomo e dell'ambiente	5
1.3.2. Problematiche legate all'ossidazione del particolato carbonioso (soot).....	6
1.4. <i>Sostanze inquinanti – Monossido di carbonio (CO)</i>	8
1.4.1. Danni del CO alla salute dell'uomo e dell'ambiente.....	8
1.4.2. Problematiche legate all'ossidazione del monossido di carbonio (CO)	8
1.5. <i>Scelta del catalizzatore</i>	11
1.5.1. Sistemi catalitici a base di ceria ed ossidi misti.....	12
1.6. <i>Applicabilità</i>	13
2. Materiali e metodi	15
2.1. <i>Sintesi del catalizzatore</i>	15
2.1.1. Reazione mediante VORTEX	15
2.1.2. Descrizione apparecchiatura.....	16
2.1.3. Preparazione soluzioni reagenti.....	16
2.2. <i>Caratterizzazione dei catalizzatori</i>	17
2.2.1. Analisi di diffrazione ai raggi X (XRD).....	18
2.2.2. Analisi di spettroscopia fotoelettronica ai raggi X (XPS)	22
2.2.3. Analisi di riduzione a temperatura programmata (H ₂ -TPR).....	23
2.2.4. Analisi di ossidazione a temperatura programmata (CO ₂ -TPD)	25
2.2.5. Analisi mediante fisisorbimento di N ₂ a 77 K (BET).....	25
2.2.6. Analisi di microscopia elettronica a scansione (FESEM)	27
2.2.7. Analisi di energia di dispersione ai raggi X (EDX).....	30
2.3. <i>Test dell'attività catalitica</i>	30
2.3.1. Test di abbattimento del particolato carbonioso (soot).....	30
2.3.2. Test di abbattimento del monossido di carbonio (CO).....	33
3. Risultati e commenti	34
3.1. <i>Risultati caratterizzazioni</i>	34
3.1.1. Analisi di diffrazione ai raggi X (XRD).....	34
3.1.2. Analisi di spettroscopia fotoelettronica ai raggi X (XPS)	36
3.1.3. Analisi di riduzione a temperatura programmata (H ₂ -TPR).....	40
3.1.4. Analisi di ossidazione a temperatura programmata (CO ₂ -TPD)	43
3.1.5. Analisi mediante fisisorbimento di N ₂ a 77 K (BET).....	44

3.1.6.	Analisi di microscopia elettronica a scansione (FESEM)	45
3.1.7.	Analisi di energia di dispersione ai raggi X (EDX).....	46
3.2.	<i>Risultati test catalitici</i>	47
3.2.1.	Risultati test di abbattimento del particolato carbonioso (soot)	47
3.2.2.	Risultati test di abbattimento del monossido di carbonio (CO).....	50
4.	Conclusioni	55
5.	Riferimenti bibliografici	58

1 Stato dell'arte

1.1 Introduzione

Da parecchi anni ormai l'inquinamento ambientale è uno dei principali problemi che affligge la popolazione mondiale, anche se viene affrontato maggiormente dai paesi più industrializzati, i quali però ne rappresentano la causa, diretta o indiretta.

L'inquinamento ambientale è dovuto alla presenza di diversi tipi di sostanze inquinanti, che possono trovarsi sia allo stato gassoso (CO_2 , CO, COV, IC, NO_x , ecc..) che allo stato solido (particolato carbonioso o soot). Queste sostanze vengono prodotte da reazioni di combustione che prendono parte in molti processi industriali, come ad esempio nelle industrie petrolchimiche, industrie termoelettriche, smaltimento rifiuti, ma anche nel settore dell'automobilismo. In particolare, ci si vuole soffermare sull'inquinamento ambientale prodotto dagli autoveicoli dotati di motore termico (o motore alternativo a combustione interna), nel quale prendono luogo reazioni di combustione tra combustibili fossili (benzina, gasolio, gpl o metano) e l'aria come comburente. Tale reazione di combustione porta alla formazione di varie sostanze inquinanti, in quantità più o meno elevate a seconda del combustibile impiegato e delle condizioni di reazione (Torres *et al.*, 2021) (Mayer, 1999) .

L'anidride carbonica o biossido di carbonio (CO_2), principale prodotto di una reazione di combustione, non è propriamente un gas inquinante, ma un gas serra. La presenza della CO_2 nell'atmosfera non è dannosa per l'uomo, anzi è indispensabile perché fa parte del ciclo vitale delle piante e permette, grazie all'effetto serra, di trattenere i raggi IR emessi dal sole mitigando il clima. Tuttavia, questo fenomeno è tanto utile quanto delicato, poiché viene regolato dalla quantità dei gas serra in atmosfera, la quale se raggiunge valori eccessivamente elevati può provocare un innalzamento della temperatura a valori tali da causare cambiamenti climatici indesiderati (United States Environmental Protection Agency, 2018).

Il monossido di carbonio (CO) e gli idrocarburi incombusti (IC), sono invece dei prodotti secondari ottenuti da una combustione parziale o incompleta quando si è in difetto di comburente in camera di combustione. Infatti, queste sostanze vengono prodotte maggiormente dai motori a benzina, i quali lavorano in condizioni ricche, ovvero eccesso di combustibile. In particolare, il monossido di carbonio è un gas altamente tossico per l'uomo in quanto, a causa della sua elevata affinità con lo ione ferro presente nell'emoglobina del sangue, instaura un fortissimo legame formando un complesso (carbossi-emoglobina) che è 300 volte più stabile di quello formato con l'ossigeno (ossi-emoglobina) ostacolando di fatto il trasporto di ossigeno nel sangue (Raub *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2011; Dey *et al.*, 2019b).

Il particolato carbonioso (soot) è una sostanza inquinante solida eterogenea, composta infatti da una frazione carboniosa a cui sono legate altre componenti, ovvero una frazione organica solubile (FOS), acqua e ceneri. Tali particelle solide vengono prodotte prevalentemente dai motori diesel, in cui la miscela impiegata (gasolio), a differenza della benzina, risulta essere più grezza a causa della presenza di composti ad un più alto peso molecolare. Quindi, durante il processo di combustione della miscela aria-combustibile all'interno della camera di combustione, in particolare nelle zone centrali del getto di combustibile, a causa dei bassi valori di ossigeno, il combustibile si ossida solo parzialmente e si ha la formazione di tali particelle (Li *et al.*, 2015; Chen and Jiang, 2020; Teles Aragão Campos *et al.*, 2020).

I composti organici volatili (COV) sono composti chimici organici allo stato liquido, ma ad elevata volatilità, le cui molecole hanno gruppi funzionali diversi e quindi presentano comportamenti chimico-fisici differenti. Tali inquinanti possono essere prodotti inoltre dall'evaporazione di combustibili, dall'utilizzo di prodotti contenenti solventi ed una volta immessi in atmosfera subiscono una serie di reazioni chimiche complesse portando alla formazione di contaminanti molto dannosi per l'ambiente e soprattutto per la salute umana, perché possono avere azione teratogena mutagena o cancerogena (Cong Ge *et al.*, 2018).

Gli ossidi di azoto (NO_x) sono sostanze inquinanti che si formano in qualunque processo di combustione ad elevata temperatura in cui sono coinvolti ossigeno ed azoto (presenti nell'aria), i quali reagendo tra di loro portano alla formazione di monossido di azoto (NO) e piccole quantità di diossido di azoto (NO_2). In atmosfera, il monossido di azoto può ossidarsi completamente in biossido di azoto, il quale però ha effetti irritanti sulle vie respiratorie e può provocare gravi danni ai polmoni (Latza, Gerdes and Baur, 2009). In presenza di luce solare, gli ossidi di azoto possono prendere parte ad una serie di reazioni radicaliche, ad opera dei raggi ultravioletti, portando alla formazione di ozono e specie radicaliche; tale fenomeno è noto come inquinamento fotochimico. Tali reazioni possono portare anche alla formazione di protossido di azoto N_2O , un composto non tossico, ma inquinante in quanto è un potente gas serra (Chen *et al.*, 2012; Carugno *et al.*, 2016).

Gli ossidi di zolfo (SO_x) sono sostanze inquinanti prodotte in ogni processo di combustione che coinvolge combustibili fossili, i quali contengono zolfo in quantità più o meno rilevanti. Durante il processo di combustione, quindi, lo zolfo presente nel combustibile viene ossidato prevalentemente in anidride solforosa (SO_2), la quale in atmosfera può ossidarsi ulteriormente ad anidride solforica (SO_3), che a sua volta può reagire con l'acqua presente nell'umidità dell'aria portando alla formazione di acido solforico (H_2SO_4). La presenza di acido solforico in atmosfera causa il fenomeno delle piogge acide, le quali hanno un effetto irritante e corrosivo sull'apparato respiratorio (Chen *et al.*, 2012).

Nel corso degli anni le emissioni degli inquinanti ambientali sono diventate un argomento sempre più discusso e a tal proposito sono state emanate normative antinquinamento sempre più stringenti, le quali prevedono valori di soglia ben precisi al di sotto dei quali bisogna mantenersi, altrimenti le industrie e le case automobilistiche andrebbero incontro a ingenti penali (ACI, 2020; Consiglio dell'Unione europea, 2020).

Inizialmente sono stati intrapresi numerosi studi di ricerca volti ad individuare le tecnologie più efficaci per l'abbattimento di tali inquinanti, soprattutto nel campo della catalisi, in cui si è visto l'alternarsi di materiali più o meno costosi come il platino (Pt), il palladio (Pd) e il rodio (Rh), utilizzati prima singolarmente e poi in forma mista (Pt-Pd-Rh) con percentuali variabili a seconda del loro costo e grado di invecchiamento. Venivano utilizzati in forma mista perché è stato dimostrato che combinandoli avessero un ruolo sinergico nell'abbattimento di diversi inquinanti come il monossido di carbonio (CO) e gli idrocarburi incombusti mediante reazioni di tipo ossidativo, ma anche per la rimozione degli NO_x mediante reazioni di riduzione in presenza di una molecola riducente (Piumetti *et al.*, 2016a; Dosa *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2020).

Al tempo stesso sono stati sviluppati dei materiali con ossido di cerio (CeO_2), che si è rivelato avere una buona attività catalitica per l'abbattimento di tali inquinanti, infatti grazie al suo comportamento redox permette di rilasciare e consumare ossigeno in cicli di ossidazione e riduzione (Piumetti *et al.*, 2016a).

Inoltre, l'attività della ceria è stata migliorata nel tempo mediante l'adozione di dopaggi con inserimento di diversi dopanti metallici nel reticolo dell'ossido di cerio, creando di fatto delle lacune di ossigeno che permettono la migrazione dello stesso attraverso il materiale o comunque dei difetti strutturali che ne migliorano le proprietà catalitiche (Piumetti *et al.*, 2016a).

In questo lavoro di tesi ci si propone di ottenere, mediante una nuova tecnica di sintesi, nota come *multi inlet vortex reactor* (MIVR), dei nuovi materiali nanostrutturati a base di ceria (CeO_2), con diversi dopaggi di rame (Cu) in varie percentuali atomiche. Verranno svolte, inoltre, diverse tecniche di analisi per la caratterizzazione delle proprietà chimico-fisiche dei vari materiali, quali: Microscopia Elettronica a Scansione con Emissione di Campo; Energia di Dispersione a raggi X; Fisisorbimento di azoto a -196°C ; Diffrazione a raggi X; Spettroscopia Fotoelettronica a raggi X; Riduzione a Temperatura Programmata e Desorbimento a Temperatura Programmata. Infine, verranno effettuati dei test catalitici per valutare efficienza di rimozione dei due inquinanti del nostro caso studio (soot, CO), nonché la temperatura di esercizio ottimale, la selettività e il grado di sinterizzazione.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è volto ad individuare il materiale che più si presta all'abbattimento di tali inquinanti.

1.2 Fonti di inquinamento

L'inquinamento ambientale è dovuto alla presenza di sostanze inquinanti nell'ambiente (aria, acqua e suolo), che ne alterano le caratteristiche naturali e possono avere effetti negativi sulla salute degli esseri viventi (Sonibare *et al.*, 2010). Tali sostanze inquinanti, che possono trovarsi sia allo stato gassoso (CO_2 , CO, COV, IC, NO_x , ecc..) che allo stato solido (particolato carbonioso o soot), possono essere prodotte da eventi naturali, come incendi o eruzioni vulcaniche, ma le vere cause di inquinamento sono dovute a fonti antropiche (Mayer, 1999).

Le principali fonti antropiche sono: il riscaldamento degli edifici, i trasporti, la produzione e l'utilizzo dell'energia, le attività industriali, l'agricoltura e lo smaltimento dei rifiuti (Almanza, Molina and Sosa, 2012). Tutti questi settori prevedono, ancora oggi, l'utilizzo combustibili fossili, i cui processi di combustione causano un impatto ambientale più o meno gravoso (MacKay, 2008).

Si stima che nel 2011 il petrolio greggio fornisca il 52,8% dell'energia mondiale, con petrolio e gas naturale che rappresentano rispettivamente il 31,5% e il 21,3% (Fawole, Cai and Mackenzie, 2016). La dipendenza umana dal petrolio e dal gas come fonte di energia provoca un enorme impatto sull'ambiente, non soltanto durante i processi di combustione, ma anche durante la produzione, la quale prevede fuoriuscite e perdite di petrolio, sfiato e smaltimento fanghi (Sonibare *et al.*, 2010; Almanza, Molina and Sosa, 2012). Anche l'impatto post-produzione di petrolio e gas sull'ambiente è una delle principali fonti di preoccupazione. Il *gas flaring* è spesso un'attività quotidiana di routine nei giacimenti petroliferi di tutto il mondo, in particolare nelle regioni del mondo ricche di petrolio dove non sono disponibili le infrastrutture per catturare, immagazzinare e utilizzare il gas prodotto (Fawole, Cai and Mackenzie, 2016).

La combustione di biomasse è stata riscontrata in tutto il mondo a causa di incendi agricoli, disboscamento e come risposta naturale alla siccità (Levine, 2003; Malhi *et al.*, 2008). A causa della natura incompleta della combustione della biomassa, contribuisce a una frazione significativa della fonte globale totale di emissioni di monossido di carbonio (CO) (Crutzen and Andreae, 2016; Lin *et al.*, 2020).

L'inquinamento atmosferico nelle aree urbane è un grave problema ambientale, non soltanto nei paesi più industrializzati, ma anche nei paesi in via di sviluppo. Il percorso dell'inquinamento atmosferico nel contesto urbano è costituito dall'emissione e dalla trasmissione di inquinanti con conseguente inquinamento atmosferico e ogni parte del percorso è influenzata da diversi fattori (Mayer, 1999). La popolazione nelle città, in particolare nelle grandi città, può generare intense attività sociali ed economiche umane che si traducono in

inquinamento ambientale urbano. Il processo di urbanizzazione è sempre in forte aumento, con una maggiore motorizzazione della popolazione urbana e una maggiore combustione domestica di combustibili solidi. Infatti, le fonti di inquinamento che impattano maggiormente le aree urbane sono il riscaldamento degli edifici e il settore automobilistico (Orellano *et al.*, 2018; Torres *et al.*, 2021).

Secondo l'OMS è preoccupante anche l'inquinamento generato in casa, poiché il fumo proveniente dai combustibili solidi bruciati in casa è uno dei principali rischi per le persone che vivono nei paesi in via di sviluppo. L'uso di questi combustibili contribuisce ad alti tassi di malattie respiratorie acute e croniche (Cerdeira and García, 2010). Queste emissioni generano anche impatti ambientali per le popolazioni circostanti, sia per gli utenti che per i non utilizzatori di combustibili solidi, che sono persino disposti a pagare per misure di controllo ambientale o certificazione della legna da ardere (Torres *et al.*, 2021).

Le emissioni del traffico automobilistico sono un gruppo di fonti molto importante in tutto il mondo. Durante la trasmissione, gli inquinanti atmosferici vengono dispersi, diluiti e soggetti a reazioni fotochimiche. Inoltre, l'inquinamento atmosferico mostra variabilità temporale e spaziale (Mayer, 1999).

Per far fronte al crescente problema dell'inquinamento ambientale, a partire dagli anni '70 diverse nazioni hanno iniziato ad imporre dei limiti di emissione per alcune sostanze inquinanti mediante delle normative antinquinamento. Questi limiti riguardano anche il settore automobilistico, che costituisce una tra le principali fonti di inquinamento nelle aree urbane e con il passare del tempo queste normative sono diventate sempre più stringenti (ACI, 2020; Consiglio dell'Unione europea, 2020).

Tabella 1.1: Tabella 1.2: Andamento dei limiti europei di emissione per autovetture alimentate a benzina (Newsauto, 2020)

Normativa	Anno di applicazione	CO	IC + NO_x	IC	NO_x	PM	Particelle
		[g/km]	[g/km]	[g/km]	[g/km]	[g/km]	[particelle/km]
EURO I	1992	2,72	0,97	-	-	-	-
EURO II	1996	2,2	0,5	-	-	-	-
EURO III	2000	2,3	-	0,2	0,15	-	-
EURO IV	2005	1,0	-	0,1	0,08	-	-
EURO V	2009	1,0	-	0,1	0,06	0,005	-
EURO VI	2014	1,0	-	0,1	0,06	0,005	6 x 10 ¹¹

Tabella 1.3: Andamento dei limiti europei di emissione per autovetture alimentate a gasolio (Newsauto, 2020)

Normativa	Anno di applicazione	CO	IC + NO _x	NO _x	PM	Particelle
		[g/km]	[g/km]	[g/km]	[g/km]	[particelle/km]
EURO I	1992	2,72	0,97	-	0,14	-
EURO II	1996	1,0	0,7	-	0,08	-
EURO III	2000	0,64	0,56	0,5	0,05	-
EURO IV	2005	0,5	0,3	0,25	0,025	-
EURO V	2009	0,5	0,23	0,18	0,005	6 x 10 ¹¹
EURO VI	2014	0,5	0,17	0,08	0,005	6 x 10 ¹¹

Tra tutte le fonti di inquinamenti sopra elencate il presente lavoro di tesi è volto allo studio degli inquinanti ambientali emessi dallo scarico degli autoveicoli con motore termico alimentati a combustibili fossili. Gli inquinanti ambientali presi in esame sono il particolato carbonioso (soot) e il monossido di carbonio (CO).

1.3 Sostanze inquinanti – Particolato carbonioso (soot)

Il particolato carbonioso (PC) è un insieme di varie sostanze che costituiscono polveri sottili sospese in aria e oggi rappresenta un notevole problema nelle città. Si definisce PM₁₀ la frazione di particelle con dimensione inferiore a 10 µm, che sono in grado di penetrare all'interno dell'apparato respiratorio. Ancor più critico è il PM_{2,5}, costituito dalla frazione di particelle con dimensione di 2,5 µm, le quali possono arrivare agli alveoli polmonari e favoriscono l'insorgere di patologie cardiovascolari, respiratorie e di tumori (Valavanidis, Fiotakis and Vlachogianni, 2008; Ma *et al.*, 2011; Pardo *et al.*, 2016).

Durante i processi di combustione si possono formare una serie di composti policiclici aromatici, i quali accrescendosi possono dare vita a dei nuclei carboniosi, noti come soot. Inoltre, sulla superficie di tali particelle si possono adsorbire alcuni idrocarburi (frazione organica solubile, FOS) oltre a solfati e metalli (van Setten, Makkee and Moulijn, 2001; Fino, 2007).

1.3.1 Danni del particolato alla salute dell'uomo e dell'ambiente

Il particolato carbonioso aerodisperso, sebbene abbia alcuni utilizzi industriali, generalmente è un componente "indesiderato" dei processi con fiamma, dal punto di vista tecnologico, da quello ambientale e quello relativo alla salute umana, in quanto riconosciuto come forte agente inquinante oltre che come collettore di diversi composti cancerogeni su di esso adsorbiti (Chen

and Jiang, 2020). Sono proprio questi composti adsorbiti i maggiori responsabili dei danni causati dal particolato quando viene respirato (Valavanidis, Fiotakis and Vlachogianni, 2008) (Pardo *et al.*, 2016).

È da considerare inoltre che la dimensione tipica di tale particolato (dell'ordine del micron) lo pone al di sotto della "soglia di inalabilità", convenzionalmente posta a 10 μm (PM₁₀), rivelandole così anche come causa di disturbi degli apparati cardiovascolare e respiratorio (Shen *et al.*, 2012).

1.3.2 Problematiche legate all'ossidazione del particolato carbonioso (soot)

È noto che la combustione di combustibili fossili è il principale contributore all'emissione di particolato. Sebbene sia stato dimostrato che il contenuto di ossigeno nella camera di combustione ha una grande influenza sulla produzione di particolato, quando il contenuto di ossigeno nel carburante ha raggiunto il 25-30% in massa, tutte le emissioni di particolato sono praticamente scomparse, i meccanismi chimici coinvolti nel processo di riduzione del particolato non sono ben compresi a causa della complessa struttura molecolare del carburante e della mancanza di studi cinetici approfonditi. Comprendere il meccanismo di formazione del particolato e quindi ridurre le emissioni di particolato dai dispositivi di combustione è sempre stata una sfida. È riconosciuto che la nucleazione del particolato definita come la transizione dai precursori molecolari gassosi alla materia condensata, che produce nanoparticelle carboniose, è un passaggio chiave ma per lo più sconosciuto (Chen and Jiang, 2020).

Tra le varie strategie di controllo avanzate e le tecniche di combustione sviluppate per ridurre le emissioni di particolato dalla combustione di combustibili fossili, ha attirato particolare attenzione la modifica della composizione del carburante miscelandolo con additivi ossigenati rinnovabili per affrontare il problema sia ecologicamente che economicamente (Chen and Jiang, 2020).

Per rispettare i limiti di emissione imposti dalle attuali normative, è necessario dotare tutti i veicoli di sistemi di post-trattamento dei gas di scarico. Inoltre, per aumentare l'efficienza di abbattimento sono stati sviluppati dei sistemi catalitici molto efficienti che prevedono la combinazione di un convertitore catalitico a tre vie (*three way catalyst*, TWC) (Figura 1.1:) e di un filtro antiparticolato (FAP) (Figura 1.2:). Nel convertitore catalitico è presente una sezione in grado di promuovere reazioni di ossidazione completa del monossido di carbonio ed idrocarburi incombusti in anidride carbonica in presenza di un agente ossidante, una sezione deputata alla riduzione degli ossidi di azoto ad azoto molecolare in presenza di un agente con potere riducente e un filtro antiparticolato (FAP) in grado di trattenere le polveri sottili. Il diametro relativamente elevato del particolato (da 10 a 100 nm) ne limita la penetrazione nei catalizzatori microporosi, oltre al fatto che bisognerebbe valutare la reattività per migliorarne le prestazioni (Teles Aragão Campos *et al.*, 2020).

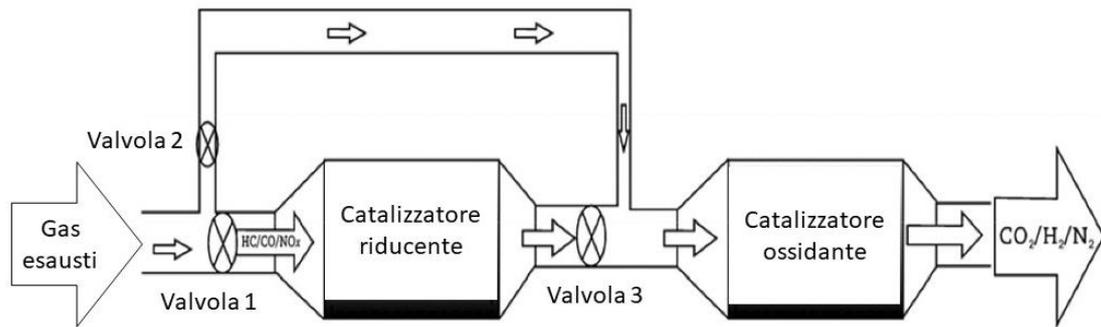


Figura 1.1: Convertitore catalitico a tre vie (Dey et al., 2019b)

Il filtro antiparticolato (FAP) è generalmente costituito da un monolite ceramico a nido d'ape a canali ciechi tappati alternativamente. Tale struttura forza il gas ad attraversare le pareti porose tra i canali, che trattengono le particelle carboniose (Van Setten, Makkee and Moulijn, 2001) (Fino, 2007). Il monolite è costituito da carburo di silicio (SiC) e viene alloggiato in un involucro metallico utilizzando un materassino di vermiculite (Adler, 2005).

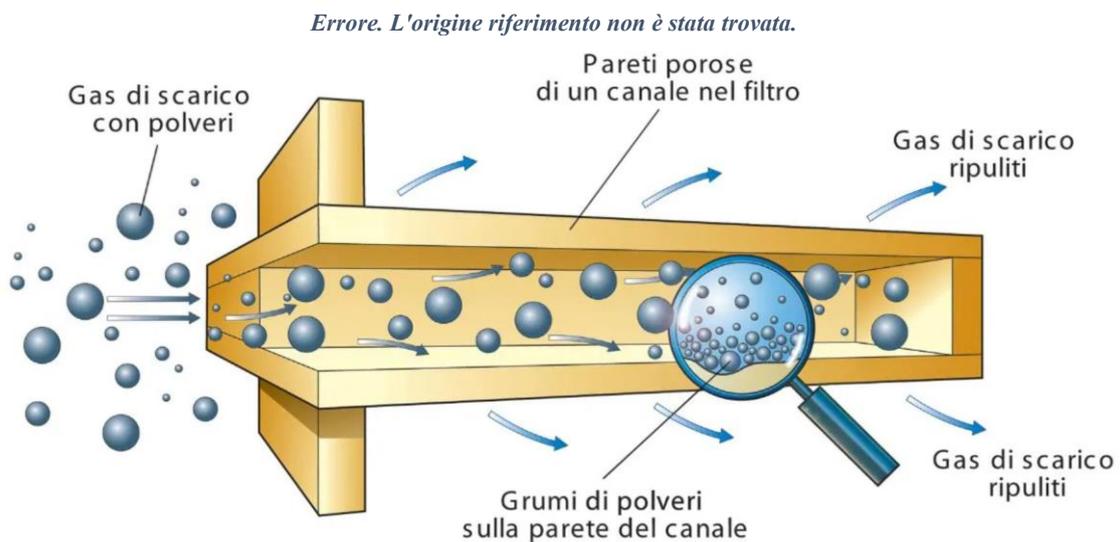


Figura 1.2: Filtro antiparticolato (FAP) (Quattroruote, 2020)

Con il depositarsi del particolato sulle pareti dei canali si crea uno strato di particolato via via sempre più spesso (cake), il quale inizialmente contribuisce a migliorare il potere filtrante, ma una volta raggiunto uno spessore troppo elevato provoca un aumento delle perdite di carico con conseguente perdita di prestazioni del motore. A tal proposito risulta necessaria la rigenerazione del filtro che viene effettuata automaticamente del sistema catalitico in maniera periodica o non appena la centralina rileva delle eccessive perdite di carico. La rigenerazione consiste nella combustione delle particelle carboniose trattenute, le quali per bruciare necessitano di una temperatura di circa 600°C, mentre la temperatura dei gas di scarico è ben più bassa di tale valore. Per ovviare a questo problema viene iniettato un po' di combustibile aggiuntivo nel motore subito prima dell'espulsione dei gas esausti. Questo combustibile viene bruciato nel convertitore catalitico e genera il calore necessario a incrementare la temperatura nel FAP, facilitando la rigenerazione. Inoltre, l'utilizzo di catalizzatori dispersi sul filtro

permette di abbassare la temperatura di rigenerazione a 450°C, riducendo lo shock termico dei materiali e il consumo di carburante (Van Setten, Makkee and Moulijn, 2001; Di Sarli *et al.*, 2017).

1.4 Sostanze inquinanti – Monossido di carbonio (CO)

Il monossido di carbonio (CO) è un gas incolore, inodore, leggermente meno denso dell'aria ed è molto velenoso, infatti a causa della sua elevata affinità con l'emoglobina, risulta essere un gas molto tossico per l'uomo e per gli animali. Il monossido di carbonio è un'emotossina, perché legandosi saldamente allo ione del ferro nell'emoglobina del sangue forma un complesso (chiamato carbossiemoglobina) 300 volte più stabile di quello formato dall'ossigeno (chiamato ossiemoglobina), ostacolando così il trasporto di ossigeno nel sangue (Raub *et al.*, 2000; Dey *et al.*, 2019b).

1.4.1 Danni del CO alla salute dell'uomo e dell'ambiente

L'esposizione ad elevate concentrazioni di monossido di carbonio può causare confusione, sonnolenza e persino la morte (Raub *et al.*, 2000). Inoltre, la presenza di monossido di carbonio nell'aria in concentrazioni tollerabili, ma significative è associata all'aumento di mortalità per malattie cardiovascolari (Chen *et al.*, 2011). Il monossido di carbonio risulta essere anche un precursore dell'ozono troposferico, contribuendo ad innescare gravi problemi respiratori.

La concentrazione naturale di CO nell'aria è di circa 0,2 parti per milione (ppm), tale quantità colpisce non solo gli esseri umani ma anche la vegetazione tramite l'interfaccia con la respirazione delle piante e la fissazione dell'azoto (Ghaffari *et al.*, 2008). La CO è profondamente influenzata sul sistema cardiovascolare del corpo umano e animale e combinata con l'emoglobina presente nelle cellule del sangue e convertita in carbossiemoglobina (CoHb), che riduce la capacità di trasporto dell'ossigeno di un corpo umano (Pulkrabek, 2004). L'effetto cronico dell'avvelenamento da CO sulla salute umana aumenta la frequenza cardiaca, l'insufficienza del sistema respiratorio, i riflessi neurologici, il mal di testa e le vertigini. Dopo l'esposizione a CO, si verificheranno aritmie, attacchi di angina e aumento del livello degli enzimi cardiaci (Yanowitz and McCormick, 2009; POLICY, 2016).

1.4.2 Problematiche legate all'ossidazione del monossido di carbonio (CO)

Risulta interessante ricordare che il monossido di carbonio non è molto solubile in acqua, ciò impedisce una sua rimozione mediante trattamenti acquosi. Di conseguenza un'ottima soluzione per l'abbattimento del CO nei trattamenti di disinquinamento risulta essere l'ossidazione in CO₂ (Piumetti *et al.*, 2016b).

Con l'aumento del numero di veicoli sulle strade, le concentrazioni di CO hanno raggiunto un livello allarmante nelle aree urbane. Una stima ha dimostrato che i gas di scarico delle

automobili contribuiscono per circa il 64% all'inquinamento da CO nei paesi urbanizzati (Chen *et al.*, 2018) (Faure and Alphonse, 2015). Molti sforzi sono stati sviluppati per migliorare la qualità della combustione nel motore e ridurre al minimo la quantità di gas di scarico nell'aria (Teles Aragão Campos *et al.*, 2020).

I veicoli con motore a benzina producono più CO nell'ambiente rispetto ai motori diesel. In particolare, la CO si forma da una reazione intermedia di combustione, ovvero quando nel motore a combustione interna, in cui bruciano combustibili fossili (benzina o diesel), si ha una combustione incompleta del combustibile a causa di una miscela troppo ricca, quindi eccesso di combustibile e difetto di comburente, rispetto alle condizioni stechiometriche. Il rapporto aria / carburante (A / C) gioca un ruolo importante nell'efficienza del processo di combustione. Quando un motore a combustione interna brucia una miscela stechiometrica di A : C = 14,7 : 1, emette una quantità minima di inquinanti nell'atmosfera (Ismaila *et al.*, 2013).

Le elevate emissioni dallo scarico (60–80% di CO e IC) si verificherebbero da un veicolo a motore anche dotato di un convertitore catalitico a tre vie (*three way catalyst*, TWC) entro i primi minuti o circa i primi chilometri dopo l'avvio del veicolo. Questo periodo è chiamato condizione di avviamento a freddo e le elevate emissioni generate durante questo periodo sono dovute ai seguenti motivi:

1. La bassa temperatura e l'alta pressione nel cilindro del motore rendono difficile la vaporizzazione del carburante. Quindi, i motori richiedono una miscela arricchita per garantire che una quantità adeguata di carburante sia vaporizzata per ottenere una miscela combustibile. La miscela ricca di carburante porta a una combustione incompleta, con conseguente carburante parzialmente bruciato (emissioni di CO) e carburante incombusto.
2. L'avviamento a freddo richiede tempi di funzionamento a regime del motore più lunghi che sarebbero necessari per raggiungere temperature più elevate. Ciò si aggiunge all'emissione di prodotti di combustione incompleta.
3. L'attrito interno nel motore e nella trasmissione è maggiore di quello a temperature più elevate, richiedendo una maggiore potenza dal motore durante il riscaldamento.
4. Durante i primi minuti di funzionamento il catalizzatore è freddo, quindi non è efficace.
5. Su molti veicoli, l'iniezione di aria al catalizzatore viene ritardata da un timer mentre il veicolo si riscalda. L'iniezione di aria con livelli elevati di carburante incombusto o non completamente bruciato che entra nel catalizzatore (come avviene tipicamente durante il riscaldamento dei motori freddi) può causare un aumento della temperatura del catalizzatore e possibilmente danneggiare il catalizzatore. Questo ritardo è in genere compreso tra 5 e 15 min.

I valori di emissione degli inquinanti regolamentati, disponibili per la fase fredda e calda del ciclo di guida, dipendono principalmente dallo schema velocità-tempo. In queste fasi è necessario un arricchimento della miscela aria-carburante, che influisce sull'efficienza di conversione del catalizzatore. La differenza tra le emissioni durante le fasi di avviamento a freddo e di avviamento a caldo è che con motore caldo e catalizzatore completamente funzionante, i fattori di emissione di CO e IC erano circa 3-4 volte inferiori a quelli osservati in condizioni di motore caldo. Durante l'avviamento a freddo, il motore e il convertitore catalitico non sono nelle loro condizioni operative ottimali, il che causa un'influenza notevole

su vari fattori (Iodice and Senatore, 2012; Dey *et al.*, 2019a; Yusuf, Engineering and 2019, 2019).

Innanzitutto, il motore freddo richiede una miscela ricca per compensare il carburante che non contribuisce alla combustione perché condensa nelle parti interne fredde del motore per il carburante che non è ancora vaporizzato. In secondo luogo, il catalizzatore deve riscaldarsi durante il periodo di avviamento a freddo, quindi l'efficienza del catalizzatore non è elevata, anche se aumenta rapidamente durante i primi momenti dopo un avviamento a freddo (Gao *et al.*, 2019; Jiaqiang *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2019). Il carburante che non viene bruciato o parzialmente bruciato, passa attraverso il catalizzatore sotto forma di IC e CO. Oggigiorno, il catalizzatore che migliora la parte più importante dell'emissione totale durante un veicolo in marcia avviene nelle fasi fredde. In un convertitore catalitico, il controllo della miscela e le emissioni di avviamento a freddo svolgono un ruolo importante negli inquinamenti degli scarichi delle automobili (Mirzaei *et al.*, 2003; Iodice and Senatore, 2016; Aspromonte, Engineering and 2019, 2019).

- La “prima fase” del transitorio freddo è caratterizzata dalle più elevate emissioni da avviamento a freddo dovute al maggior arricchimento del rapporto aria-carburante e alle minori temperature di motore, lubrificante e catalizzatore.
- Durante la “seconda fase” del transitorio con avviamento a freddo, le emissioni diminuiscono per il progressivo aumento della temperatura del catalizzatore e del motore e per minori arricchimenti del rapporto di miscela aria-carburante.
- La “terza fase” è stata caratterizzata dalle più basse emissioni da avviamento a freddo perché le temperature di esercizio sono raggiunte e i valori della miscela aria-carburante sono molto vicini al rapporto stechiometrico (Iodice *et al.*, 2016).

Le scarse prestazioni dell'avviamento a freddo comportano un elevato consumo di carburante, invece le prestazioni a regime dei motori a combustione interna sono notevolmente migliorate nel corso degli anni, sia in termini di consumo di carburante che di qualità delle emissioni. Durante la fase di avviamento a freddo, appena il 9% dell'energia nel carburante viene convertita in lavoro efficace, in quanto componenti e fluidi sono al di sotto delle loro temperature ottimali. L'energia trasferita alle pareti del cilindro provoca il riscaldamento del liquido di raffreddamento, del lubrificante e della struttura metallica (inclusi blocco e albero motore). Nel bilancio energetico, il dissipatore di calore del motore di un'automobile ha rilevato che il 60% dell'energia è stato utilizzato per riscaldare le parti strutturali, con circa il 20% assorbito dal liquido di raffreddamento e il 10% dal lubrificante (Roberts *et al.*, 2014; Iodice and Senatore, 2015; Ryou *et al.*, 2019).

In questa situazione è iniziata la condizione di emissioni per avviamento a freddo, infatti, a 20 ° C solo il 10-30% della benzina vaporizza effettivamente quando viene iniettata nella camera di combustione. Ciò significa che il 70-90% del carburante rimane nella fase liquida. Pertanto, viene iniettata 8-15 volte la quantità stechiometrica di carburante aggiuntivo per produrre vapori sufficienti per una perfetta accensione (Patrick *et al.*, 2004; Zhou *et al.*, 2019). Il carburante non vaporizzato rimane liquido fino alla combustione. I vapori del carburante vengono accesi dalla candela e la maggior parte del carburante liquido evapora ed esce dal motore parzialmente bruciato, contenente quantità relativamente elevate di CO (1-7%) e HC (0,1-0,7%). La quantità della fase di avviamento a freddo dipende anche dalla temperatura esterna e dalle caratteristiche del veicolo. I convertitori catalitici utilizzati nei veicoli

automobilistici sono in grado di raggiungere riduzioni di CO, HC e NO_x fino al 95% quando sono completamente riscaldati (Giakoumis et al., 2017, Hu et al., 2007, Weilenmann et al., 2005).

1.5 Scelta del catalizzatore

Materiali come i metalli nobili (Pt, Pd, Rh, Au, Ag, ecc.) e metalli di base (Cu, Mn, Cr, Co, Ni, Fe, ecc.) sono ampiamente utilizzati come catalizzatori nel convertitore catalitico. I catalizzatori commerciali utilizzati principalmente per l'ossidazione della CO presente nella purificazione dei gas di scarico sono metalli nobili (UR Pillai, 2006). Essi, infatti, avendo un'elevata attività e stabilità termica vengono spesso impiegati come catalizzatori nei convertitori catalitici. Rispetto ai catalizzatori di metalli nobili, l'hopcalite (CuMnO_x) è uno dei più antichi catalizzatori conosciuti per l'ossidazione di CO a bassa temperatura (Royer and Duprez, 2011). Il CuMnO_x è ampiamente utilizzato per i sistemi di protezione delle vie respiratorie in molti tipi di applicazioni come dispositivi militari, minerari e spaziali, ecc.

Nel 1920, Lamb, Bray e Frazer scoprirono varie miscele di ossidi di Cu, Mn, Ag e Co e li identificarono come un gruppo di catalizzatori noto come hopcalite (Huang and Tsai, 2003; Zhou, Wang and Liu, 2015). La struttura del catalizzatore di hopcalite dipende anche dai metodi di preparazione, dalla temperatura di essiccamento e dalle condizioni di calcinazione del catalizzatore. Le specie di ossigeno associate al rame nel catalizzatore CuMnO_x sono molto attive e possono essere dominate dall'ossidazione catalitica a bassa temperatura della CO (S Dey et al., 2017).

Le ragioni per una maggiore attività catalitica sono la migliore mobilità dell'ossigeno reticolare, la superficie specifica e il volume dei pori dei catalizzatori CuMnO_x. Per migliorare la reattività dell'ossigeno reticolare associato alle specie Cu, nonché la mobilità dell'ossigeno reticolare dalle specie Mn (Subhashish Dey et al., 2017), l'ossido di rame si trova debolmente attivo per l'ossidazione della CO, ma in combinazione con l'ossido di Mn in proporzioni appropriate, è stato generato un sistema catalitico CuMnO_x molto attivo (Solsona et al., 2004).

Tra i catalizzatori di metalli di base, la hopcalite è altamente attiva per la purificazione degli scarichi dei veicoli. L'aggiunta di ceria (Ce) nel catalizzatore CuMnO_x ne aumenta le prestazioni grazie alla loro eccellente capacità di immagazzinamento dell'ossigeno (OSC) fornita dalla coppia redox: $2\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}$, rendendo disponibile ossigeno attivo per l'accelerazione delle reazioni di ossidazione e il miglioramento strutturale della dispersione del metallo (Cai et al., 2012).

Inoltre, i catalizzatori CuMnO_x a base di oro (Au) mostrano un'elevata attività a basse temperature, una buona stabilità sotto l'umidità e resistenza all'avvelenamento da zolfo (Cole et al., 2010). È stato anche riferito che l'Au è circa 1000 volte più attivo del Pt nell'ossidazione catalitica della CO in ambienti basici ma non acidi. Le nanoparticelle d'oro altamente disperse su ossidi di metalli adatti mostrano una grande attività catalitica nell'ossidazione della CO a bassa temperatura (Morgan et al., 2010).

Promuovendo l'Au nei catalizzatori hopcalite, la loro attività può essere migliorata e mantenuta nell'intervallo di bassa temperatura per la conversione di CO. L'India ha sufficienti

riserve di Au; pertanto l'applicazione di Au al posto di Pt sarebbe una proposta interessante per il controllo catalitico delle emissioni di CO veicolare in condizioni di avviamento a freddo (Raphulu, 2004)

1.5.1 Sistemi catalitici a base di ceria ed ossidi misti

Negli ultimi decenni, ceria e materiali a base di ceria hanno ricevuto molto interesse come catalizzatori e supporti catalitici per molte reazioni di ossidazione, tra cui la combustione di particolato diesel, l'ossidazione di CO e l'abbattimento di COV (Wu, Li and Overbury, 2012; Piumetti *et al.*, 2016b; Teles Aragão Campos *et al.*, 2020). Infatti, sono stati ampiamente studiati nel campo della catalisi eterogenea per migliorare la reattività, la stabilità e la conducibilità elettronica dei catalizzatori solidi (Wu, Li and Overbury, 2012; Dosa *et al.*, 2018).

Le applicazioni sopra citate, infatti, sfruttano le proprietà redox e l'elevata capacità di immagazzinamento dell'ossigeno (*Oxygen storage capacity*, OSC) della ceria. Tuttavia, la ceria pura è usata raramente per i processi di ossidazione, poiché è nota per avere una scarsa stabilità termica (Piumetti *et al.*, 2016a). Pertanto, le proprietà fisico-chimiche della ceria possono essere modificate introducendo nel reticolo della ceria dei dopanti, ovvero dei metalli estranei (ad es. Zr, Pr, Cu, Mn ecc.). A seconda della natura del metallo aggiunto, si possono avere più difetti strutturali nella struttura della ceria, una più elevata capacità di immagazzinamento di ossigeno e una migliore stabilità termica. Tra i metalli stranieri frequentemente studiati, Cu e Mn sono di particolare interesse. In particolare, i sistemi CuO – CeO₂ sono stati particolarmente efficaci sia per le reazioni di ossidazione del CO che del particolato diesel. Un effetto sinergico è stato attribuito ai cicli redox accoppiati Ce³⁺ | Ce⁴⁺ e Cu²⁺ | Cu⁺, ad un maggior numero di siti difettosi (ad esempio, le lacune di ossigeno) e alla maggiore riducibilità della superficie (Dosa *et al.*, 2018).

L'ossidazione della CO, una funzione primaria dei convertitori catalitici *three way catalyst* (TWC), dei catalizzatori di ossidazione diesel e dei filtri antiparticolato diesel (FAP) contenenti ceria, può essere una reazione prototipica per sondare l'attività di ossidazione catalitica dei catalizzatori a base di ceria (Wu, Li and Overbury, 2012). Pertanto, molti studi sperimentali e teorici sono stati dedicati alla comprensione dell'ossidazione catalitica della CO da parte della ceria, ceria drogata e materiali correlati (Piumetti *et al.*, 2016b).

Inoltre, l'ossidazione della CO su catalizzatori a base di ceria avviene attraverso un meccanismo di Mars-van Krevelen, per cui la reazione prevede fasi di riduzione-ossidazione alternate sulla superficie solida con la formazione di posti vacanti di ossigeno e il loro successivo rifornimento mediante ossigeno in fase gassosa. Durante la prima fase, la CO reagisce con l'ossigeno superficiale per produrre CO₂ e vacanze di ossigeno (superficie ridotta del catalizzatore). Questa fase di reazione è promossa dall'eccellente capacità di tamponamento dell'ossigeno da parte della ceria, una proprietà ampiamente utilizzata nella catalisi automobilistica. Nella seconda fase, molecole di O₂ riempiono queste vacanze, ripristinando così la superficie del catalizzatore (meccanismo di riossidazione o autoriparazione) (Wu, Li and Overbury, 2012; Piumetti *et al.*, 2016b).

Nel corso degli anni è stato raggiunto un consenso generale sul fatto che l'interazione della CO con la ceria dipende dalla struttura. L'esposizione di specifiche sfaccettature cristallografiche, insieme all'aumentato numero di bordi, angoli e sfaccettature è di fondamentale importanza nel controllo della reattività superficiale e, inoltre, i nanocatalizzatori

con morfologie sfaccettate sono altamente ricercate nella catalisi eterogenea (Piumetti *et al.*, 2016b). È stato dimostrato che piccole particelle di ceria (cioè nanocristalli) che mostrano un'abbondanza di piani cristallini (110) e (100), sono cataliticamente più attive nei confronti di diverse reazioni (forte chemisorbimento della CO) rispetto alle particelle di CeO₂ che presentano nella struttura una maggioranza di piani cristallini più stabili (111), per i quali si ha un chemisorbimento più debole della CO sulla superficie (Wu, Li and Overbury, 2012) (Piumetti *et al.*, 2016b).

Questo risultato è probabilmente dovuto alla minore energia per la formazione di posti vacanti di ossigeno e alla maggiore reattività dell'ossigeno con le sfaccettature a basso indice. In effetti, si ritiene che la reattività dell'ossigeno tra le sfaccettature a basso indice segua l'ordine: (100) > (110) > (111), mentre l'energia per la formazione di posti vacanti è (110) < (100) < (111) (Dosa *et al.*, 2018). Di conseguenza, la superficie metastabile di ceria (110) sembra essere il candidato più promettente per l'ossidazione di CO, poiché la formazione di posti vacanti di ossigeno sui piani (110) richiede la minima quantità di energia. D'altra parte, è stato ben stabilito che l'area superficiale specifica dei catalizzatori solidi è un fattore chiave nel determinare la loro attività catalitica complessiva in un ampio numero di reazioni di ossidazione. Pertanto, è necessario massimizzare la dispersione delle nanoparticelle utilizzando supporti ad alta area superficiale, come materiali micro e mesoporosi (Piumetti *et al.*, 2016b).

1.6 Applicabilità

I catalizzatori sopra elencati presentano delle caratteristiche molto interessanti, tali per cui si prestano a diversi campi di applicazione. Uno tra tutti, in ambito automobilistico, è il convertitore catalitico nella fase di funzionamento con “avviamento a freddo”.

Il problema dell'avviamento a freddo riguarda le emissioni indesiderate prodotte prima che il convertitore catalitico raggiunga le temperature di esercizio. Durante la fase di avviamento a freddo, circa il 60-80% di CO viene emesso da autoveicoli anche dotati di *three way catalyst* (TWC) (Subhashish Dey *et al.*, 2017). Il TWC che utilizza metalli nobili non è in grado di funzionare efficacemente fino a quando non raggiunge la temperatura di spegnimento di 200 °C poiché l'efficienza di conversione dipende fortemente dalla temperatura di lavoro ed è praticamente nulla durante il periodo di avviamento e riscaldamento (Singh e Prasad, 2014).

A tal proposito, ci si pone l'obiettivo di individuare un catalizzatore che permetta di abbattere la CO a basse temperature. Le prestazioni del convertitore catalitico dipendono fortemente dai tipi di catalizzatori utilizzati. In presenza di catalizzatore, la velocità di reazione chimica risulta molto più elevata; infatti, agisce come un agente che riduce l'energia di attivazione delle reazioni (Faiz, Weaver and Walsh, 1996; Krämer *et al.*, 2006).

L'ossidazione catalitica della CO a temperatura ambiente è un processo molto importante ed è ampiamente applicata nelle tecnologie di depurazione dell'aria per autoveicoli, rilevatori di CO, maschere antigas per vigili del fuoco, applicazioni minerarie e ossidazione selettiva della CO nel gas di reforming per applicazioni con celle a combustibile (Aguila *et al.*, 1991).

2 Materiali e metodi

2.1 Sintesi del catalizzatore

Il presente lavoro si concentra sulla sintesi di un set di catalizzatori a base ceria (CeO_2) drogati con diverse percentuali su base atomica di rame (Cu) mediante l'utilizzo di un micro-reattore, chiamato *multi inlet vortex reactor* (MIVR), progettato ed azionato per controllare la dimensione delle nanoparticelle catalitiche, con la possibilità di regolare le dimensioni delle particelle in base alla fluidodinamica all'interno del reattore. In particolare, le previsioni delle distribuzioni spaziali delle concentrazioni dei reagenti, ottenute attraverso il calcolo fluidodinamico del campo di flusso interno del micro-mixer, hanno indicato l'efficacia di miscelazione dei reagenti alle condizioni operative selezionate per le sintesi (Laha and Ryoo, 2003; Bensaid *et al.*, 2016).

2.1.1 Reazione mediante VORTEX

La tecnica di sintesi scelta (Palanisamy and Paul, 2012) si basa sulla preparazione di una soluzione acquosa di precursori metallici insieme ad una soluzione concentrata di idrossido di sodio (pH 13), che vengono alimentati ad una camera di miscelazione, dove reagiscono portando alla precipitazione delle nanoparticelle. Questa tecnica di sintesi è caratterizzata da operazioni semplici, coinvolge reagenti a basso costo e, al posto della tecnica convenzionale di sintesi per combustione in soluzione (Andana *et al.*, 2016) (che viene eseguita a 650°C), è una precipitazione a temperatura ambiente. Inoltre, questo percorso di sintesi è estremamente utile nell'ottica della produzione continua di particelle a base di ceria, con lo scopo specifico di controllare il diametro delle particelle e ottenere risultati riproducibili in termini di distribuzione granulometrica (Bensaid *et al.*, 2016).

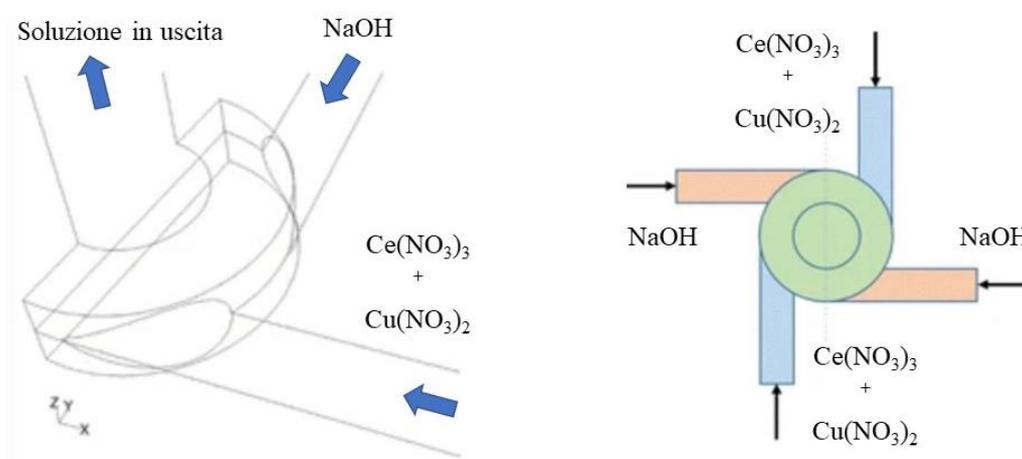


Figura 2.1: Schematizzazione Multi inlet vortex reactor con modifiche (MIVR) (Bensaid et al., 2016)

2.1.2 Descrizione apparecchiatura

IL micro-reattore MIVR ha una geometria studiata per la produzione di catalizzatori a base di ceria. Tale geometria è caratterizzata da quattro ingressi circolari tangenziali, ciascuno con un diametro interno di 1 mm, e una camera di reazione di 4 mm di diametro e 1 mm altezza. Il prodotto viene scaricato in un canale di 2 mm di diametro, perpendicolare agli ingressi radiali. I quattro ingressi erano collegati a quattro siringhe da 20 ml e azionati da una pompa a siringa per infusione KD Scientific KDS220 di KD Scientific (Bensaid *et al.*, 2016).

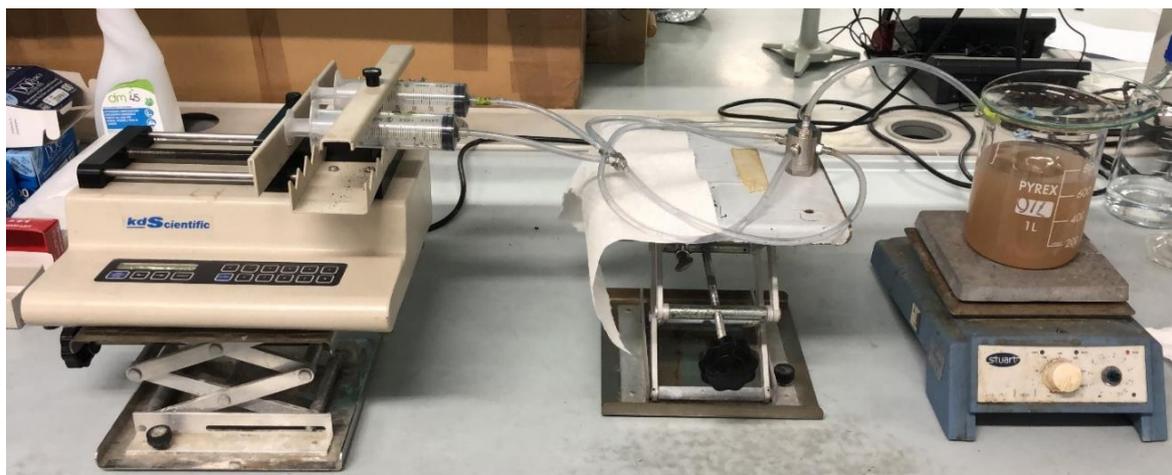


Figura 2.2: Strumentazione per la sintesi del catalizzatore mediante reattore VORTEX

2.1.3 Preparazione soluzioni reagenti

Le siringhe sono state riempite in coppia con le due soluzioni reagenti: una soluzione di precursori metallici ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tutti da Sigma-Aldrich) con una concentrazione totale di metallo pari a 0,1 M, e soluzione di idrossido di sodio anche in acqua 0,1 M (che porta ad un pH pari a 13). Le soluzioni sono state alimentate ai quattro canali (**Figura 2.2**) alternando la soluzione di precursori metallici e quella di NaOH, per massimizzare l'efficienza di miscelazione.

Le due soluzioni sono state alimentate con portate di ingresso da 20 ml/min in ciascuno dei quattro canali di ingresso ($D = 1$ mm). Questo porta ad un numero di Reynolds nella camera Re_c di 832 e 8320, rispettivamente ($D_c = 4$ mm in questo caso). Queste due condizioni di flusso in ingresso corrispondono, secondo il calcolo della fluidodinamica MIVR (Laha and Ryoo, 2003), ad un flusso turbolento all'interno del reattore per 20 ml/min, con fluttuazioni instabili del flusso. Questo regime di flusso ha un impatto sulla distribuzione delle nanoparticelle precipitate, il cui diametro medio è stato stimato a posteriori mediante microscopia elettronica a scansione di emissione di campo (FESEM).

La soluzione in uscita, che contiene le nanoparticelle, è stata raccolta in un becher e mantenuta in agitazione fino al completamento dell'infusione e alla sospensione pronta per essere centrifugata (5000 rpm per 1 h). Successivamente, il deposito risultante è stato separato dalla

soluzione, lavato con acqua distillata (milliq) e ri-centrifugato 2 volte alle stesse condizioni (5000 rpm per 1 h).

Infine, il precipitato è stato essiccato in stufa a 80 °C con ventilazione forzata all'80% per 8 h. Il solido raccolto è stato quindi macinato con un apposito mortaio e successivamente calcinato in forno a 650 ° C per 4 h, in aria **Figura 2.3**.



Figura 2.3: (a) campione essiccato in stufa a 70°C @ 8h, (b) campione essiccato e tritato al mortaio, (c) campione calcinato a 650°C @ 4h

Così facendo è stato possibile ottenere il seguente set di campioni a base ceria (CeO₂) dopati con rame (Cu) a differenti percentuali su base atomica, a cui sono stati aggiunti i campioni di ceria pura ossido di rame puro per poter effettuare dei confronti su scala percentuale, il campione Pt/CeO₂ che ci servirà per poterlo confrontare con il campione più reattivo del nostro set (Ce₉₅Cu₅O_x) ed infine due campioni costituiti dal nostro campione più reattivo supportato su due diversi supporti catalitici altamente porosi su cui è possibile effettuare una nano-dispersione del nostro campione, ovvero una zeolite (ZSM5) deliscata ed una zeolite naturale, la Clinoptilolite.

- 1) CuO
- 2) Ce₆₀Cu₄₀O_x
- 3) Ce₈₀Cu₂₀O_x
- 4) Ce₉₅Cu₅O_x
- 5) Ce_{97.5}Cu_{2.5}O_x
- 6) CeO₂
- 7) Pt/CeO₂
- 8) Ce₉₅Cu₅O_x / ZSM5
- 9) Ce₉₅Cu₅O_x / CLINO

2.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

La caratterizzazione è una misura quantitativa delle proprietà chimiche e fisiche responsabili dell'attività catalitica del catalizzatore.

I sistemi catalitici analizzati nel presente lavoro di tesi e preparati secondo la modalità descritta nel capitolo precedente, sono stati caratterizzati mediante le seguenti tecniche di analisi:

- Diffrazione ai raggi X (XRD): la quale permette di valutare la struttura cristallografica dei catalizzatori sintetizzati, nonché la dimensione dei cristalli presenti;
- Spettroscopia fotoelettronica ai raggi X (XPS): utile per valutare lo stato di ossidazione della materia;
- Riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR): che consente di valutare il carattere riducente dei campioni analizzati;
- Ossidazione a temperatura programmata (CO₂-TPD): che permette, invece, di valutare il carattere ossidante dei campioni;
- Fisisorbimento di azoto a -196°C: la quale consente di determinare valori di area superficiale, volume e dimensione dei pori;
- Microscopia elettronica a scansione ad emissioni di campo (FESEM): mediante cui è possibile valutare la morfologia del materiale;
- Energia di dispersione ai raggi X (EDX): con cui è possibile verificare puntualmente le percentuali atomiche di ogni singolo campione analizzato.

2.2.1 Analisi di diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi di diffrazione a raggi X è una tecnica analitica non distruttiva volta ad individuare le fasi cristalline presenti nelle polveri e nei campioni solidi. La tecnica consente, inoltre, mediante software di calcolo più o meno complessi, lo studio strutturale-cristallografico (forma, dimensioni e caratteristiche della cella elementare), nonché l'analisi microstrutturale delle fasi cristalline presenti nel materiale in esame (ScienceDirect Topics, 2019).

I raggi X impiegati, infatti, sono radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da una lunghezza d'onda confrontabile con la distanza interatomica che, penetrando in profondità nella materia per effetto del loro basso coefficiente di assorbimento, generano fenomeni di diffrazione che consentono di ottenere informazioni sulle posizioni atomiche e sulla loro natura. Quando una radiazione X colpisce un atomo gli elettroni più interni vengono eccitati ed iniziano ad oscillare, infatti, ogni atomo si può considerare come una sorgente di un'onda sferica con intensità proporzionale al numero dei suoi elettroni. Le onde diffuse danno interferenze costruttive o distruttive nello spazio e sono all'origine del fenomeno della diffrazione (ScienceDirect Topics, 2019).

Il principio di funzionamento di un diffrattometro ai raggi X è basato sulla riflessione o diffrazione di Bragg, per cui il fenomeno di diffrazione da un cristallo può essere descritto come una riflessione selettiva di radiazione monocromatica ad opera dei piani atomici: in tal senso un fascio collimato di raggi X monocromatici è riflesso dai piani cristallini adiacenti ed equivalenti tra loro, generando una struttura interferenziale di picchi di intensità, chiamato pattern di diffrazione, nello spazio circostante (Warren, 1941)(ScienceDirect Topics, 2019).

Ogni fase cristallina è associata ad una determinata serie di picchi di diffrazione (picchi di Bragg), che ne permette il riconoscimento mediante il confronto con schede di riferimento

standard. Ogni piano di atomi riflette solo una piccola parte della radiazione incidente e i picchi di diffrazione vengono osservati quando i raggi provenienti da piani adiacenti si sommano costruttivamente (Warren, 1941; ScienceDirect Topics, 2019).

Nell'ipotesi che i piani reticolari siano parzialmente riflettenti, considerando due piani reticolari adiacenti ed equivalenti, separati da una distanza d , due raggi X monocromatici con lunghezza d'onda λ , incidenti sotto un angolo Θ rispetto a tali piani, interferiscono in modo costruttivo se la differenza di cammino ottico tra i raggi riflessi dai due piani (pari a $2d\sin\Theta$) è uguale ad un numero intero di lunghezza d'onda (legge di Bragg) (Warren, 1941) (2.1):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\Theta \quad (2.1)$$

dove:

- d_{hkl} = distanza interplanare della famiglia di piani reticolari definiti dagli indici di Miller (hkl);
- λ = lunghezza d'onda del raggio incidente;
- Θ = angolo di riflessione, uguale all'angolo di incidenza;
- n = numero intero positivo.

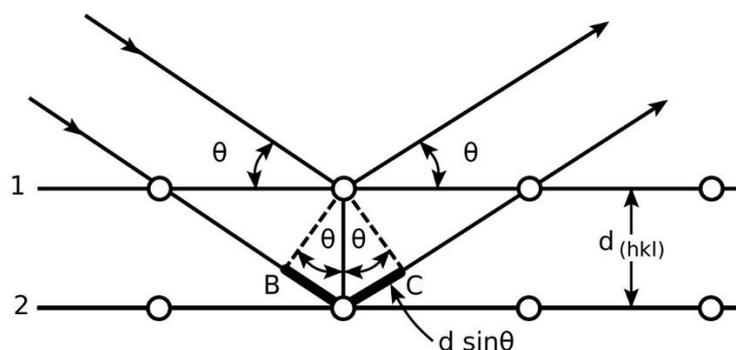


Figura 2.4: Legge di Bragg (WikiToLearn, 2020)

Per osservare il fenomeno di diffrazione per qualunque valore degli indici di Miller (hkl), occorre che la differenza di cammino ottico tra le varie onde riflesse sia un multiplo intero della lunghezza d'onda λ . Ogni piano di atomi deve riflettere, quindi, solo una piccola frazione della radiazione incidente. Variando l'angolo Θ , la legge di Bragg è soddisfatta per differenti distanze d nei piani policristallini. Verranno, quindi, generati raggi diffratti dalla serie di piani con distanze interplanari $d_{(hkl)}$ delle (n) fasi del sistema investigato secondo le condizioni geometriche dettate dalla legge di Bragg ed imposte dalle condizioni strumentali (lunghezza d'onda usata) (Warren, 1941; ScienceDirect Topics, 2019).

Il campione per essere valutato deve essere ridotto in polvere cristallina composta da fini particelle orientate casualmente al fine di avere una distribuzione statistica dell'orientazione

delle famiglie di piani reticolari. Il risultato finale di un'analisi XRD, quindi, è costituito da uno spettro di diffrazione o diffrattogramma, costituito da una serie di picchi o riflessi aventi diverse intensità e posizioni angolari relative alle varie fasi presenti nel campione indagato (ScienceDirect Topics, 2019).

In una miscela in cui sono presenti diverse fasi, infatti, il diffrattogramma risulta formato dall'insieme dei singoli patterns associati ad ogni fase cristallina. Graficando le intensità dei picchi (conteggi o conteggi/secondo) di diffrazione in funzione della posizione angolare 2θ si ottiene un pattern che è caratteristico del campione esaminato; lo spettro di diffrazione di un cristallo è una caratteristica fisica fondamentale della sostanza, utile non solo per una sua rapida identificazione, ma anche per una completa interpretazione della sua struttura. Questo, infatti, mostra le fasi presenti (posizione dei picchi), il contenuto amorfo (andamento e area sottesa al background) e la dimensione/deformazione dei cristalliti (larghezza e forma dei picchi) (ScienceDirect Topics, 2019).

Metodologia sperimentale

Lo strumento da noi utilizzato per le analisi XRD è un diffrattometro per polveri a geometria Bragg-Brentano, il Philips PANalytical X'Pert PRO modello PW3040, con anticatodo di Cu ($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$), in cui i dati sono stati acquisiti per valori di 2θ compresi tra 20° e 80° . Si tratta della più comune apparecchiatura utilizzata per la determinazione di uno spettro di polveri, il cui principio si basa sull'applicazione della legge di Bragg.

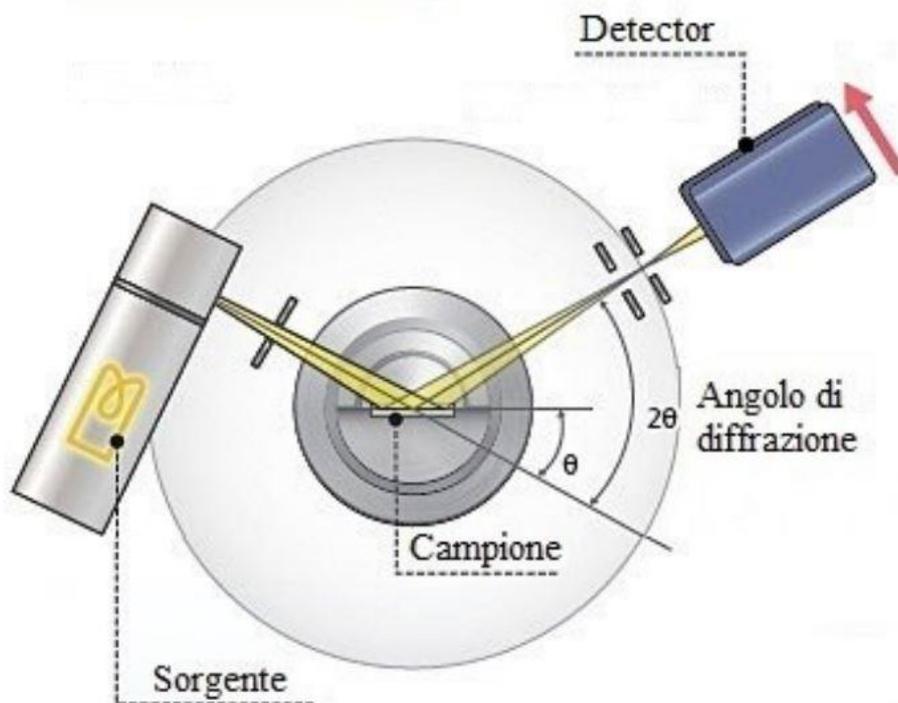


Figura 2.5: Schema di funzionamento di un diffrattometro per XRD (Samir *et al.*, 2017)

Un fascio di raggi X paralleli e monocromatici (con λ definita), incide sul campione. Le radiazioni diffratte dal campione vengono raccolte da un rivelatore che le trasforma in impulsi elettrici, i quali vengono poi amplificati e inviati ad un computer che ne consente l'elaborazione (Warren, 1941).

La geometria del diffrattometro è di tipo Θ - Θ : il rivelatore ruota alla stessa velocità angolare della sorgente, mentre il campione resta in posizione orizzontale, ruotando su sé stesso alla velocità scelta. Il metodo usato è il "metodo delle polveri" che permette di studiare la diffrazione dei raggi X anche per materiali cristallini allo stato aggregato finissimo incoerente, naturali o artificiali (ScienceDirect Topics, 2019).

Il metodo presenta i seguenti vantaggi:

- la sostanza non richiede particolari accorgimenti per la preparazione;
- basta una piccola quantità di campione;
- la sostanza dopo l'analisi rimane inalterata, è quindi possibile recuperare tutto il campione tal quale.

Procedura di elaborazione dati

L'acquisizione dati genera un file ".xrdml", che sono stati poi elaborati con l'ausilio dell'apposito software in dotazione (X'Pert HighScore Plus). Ogni diffrattogramma può essere confrontato con quelli presenti in una banca dati chiamata "Powder Diffraction File" (PDF), introdotta dall'International Centre for Diffraction Data (ICDD). Si è, quindi, effettuato uno studio completo dei pattern acquisiti, sia di tipo qualitativo, con la ricerca e l'identificazione delle fasi, attraverso l'interfacciamento al database di riferimento, sia semi-quantitativo, attraverso il calcolo della dimensione media dei cristalli, la quale è stata stimata con la relazione di Scherrer, usando il fattore di forma relativo alle sfere ($K=0,9$), dopo aver corretto le larghezze a metà altezze dei picchi confrontandole con uno standard di esaboruro di lantanio LaB₆.

Dimensione dei cristalliti

La presenza di piccoli cristalli determina un allargamento nei picchi di diffrazione che può essere stimato dalla misura dell'ampiezza a mezza altezza del picco (spesso indicata con FWHM).

La dimensione media dei cristalliti è stata determinata mediante l'equazione di Scherrer (2.2)

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (2.2)$$

2.2.2 Analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (“X-Ray Photoelectron Spectroscopy” o XPS) è una tecnica spettroscopica con la quale è possibile analizzare i primi strati atomici della superficie di un solido (pochi nanometri) per capirne la composizione chimica ed elementale della materia. Il campione in esame viene colpito con un fascio monocromatico di raggi X, che provocano l’espulsione di alcuni elettroni dagli orbitali degli atomi più esterni, generando così dei fotoelettroni. L’energia cinetica degli elettroni espulsi dipende dalla loro energia di legame, (*binding energy*), secondo la relazione riportata nell’equazione (2.3) nella quale K rappresenta l’energia cinetica dell’elettrone espulso, h la costante di Plank, ν la frequenza dei raggi X, E_B l’energia di legame e Φ un termine correttivo che dipende dallo strumento utilizzato; il termine $h\nu$ rappresenta l’energia dei raggi incidenti sul campione (John F. Watts, 1994; Samir *et al.*, 2017).

$$K = h \cdot \nu - E_B - \Phi \quad (2.3)$$

Dopo aver misurato l’energia cinetica degli elettroni espulsi, l’equazione (2.3) ci consente di calcolare l’energia di legame che c’era tra gli elettroni e i loro atomi. L’energia di legame dipende da vari fattori:

- dagli elementi presenti;
- dal loro numero di ossidazione;
- dai tipi di legami che sussistono tra gli atomi.

Si ottiene, quindi, uno spettro che riporta l’intensità degli elettroni rilevati al variare della loro energia di legame (*binding energy*). Dai picchi presenti nello spettro è possibile capire quali elementi siano presenti in superficie e quale sia il loro numero di ossidazione, ricavando informazioni quantitative. Ad esempio, se un atomo presenta due numeri di ossidazione diversi, nello spettro saranno presenti picchi con posizione un po’ diversa: facendo il rapporto fra l’area dei picchi legati a un certo numero di ossidazione e l’area degli altri, è possibile calcolare le percentuali con cui i due numeri di ossidazione sono presenti tra gli atomi dell’elemento considerato (John F. Watts, 1994; Samir *et al.*, 2017).

I catalizzatori oggetto di questa tesi sono stati sottoposti a spettroscopia fotoelettronica a raggi X utilizzando un’apparecchiatura PHI VersaProbe, con energia di “band-pass” di 187,85 eV, angolo di incidenza di 45° e diametro dello spot dei raggi X di 100 μm . In questo modo è stato possibile studiare gli stati di ossidazione degli elementi presenti, ovvero cerio, rame e ossigeno (John F. Watts, 1994; Samir *et al.*, 2017; CNR, 2020).

2.2.3 Analisi di riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR)

La tecnica di analisi della riduzione a temperatura programmata, è una tecnica molto utile nella caratterizzazione di catalizzatori a base di ossidi metallici, perché consente di ottenere informazioni importanti sullo stato di ossidazione delle specie riducibili presenti nel catalizzatore (Trovarelli and Fornasiero, 2013). Inoltre, questo tipo di analisi consente di ottimizzare la fase di pretrattamento (calcinazione, riduzione, rigenerazione, etc.) a cui normalmente vengono sottoposti i catalizzatori industriali (Micromeritics - TPR, 2020)(Rakić and Damjanović, 2013).

La tecnica viene effettuata con l'utilizzo del macchinario TPD/R/O 1100 (Catalytic Surface Analyzer) della ditta TermoQuest (Figura 2.6:) e consiste nel sottoporre il catalizzatore ad una riduzione con H₂ mediante un programma controllato di temperatura (il campione viene riscaldato ad una velocità costante di 10°C/min dalla temperatura ambiente fino a 900°C) (Micromeritics - TPR, 2020). La reazione su cui si basa la tecnica è la seguente (2.4):



Figura 2.6: Analizzatore TPD/R/O 1100 (Catalytic Surface Analyzer) della ditta TermoQuest

Il campione da analizzare è posto in un reattore a letto fisso, introdotto in un forno, in cui è inserita una termocoppia per il controllo della temperatura. Il gas di interesse (solitamente H₂ in Argon al 5%) viene alimentato al campione attraverso apposite valvole e il suo flusso è stabilizzato mediante dei controllori di portata (*mass flow controller*) (Micromeritics - TPR, 2020).

Il gas passa dapprima nella cella di riferimento del rilevatore di conducibilità termica (*Thermal Conductivity Detector*, TCD) e successivamente attraversa il letto catalitico del

reattore, interagendo con il campione presente. L'acqua di condensa, formatasi durante la reazione di riduzione, viene catturata in una *cold trap* percorsa dal gas. Infine, il gas entra nella cella di analisi del TCD e la sua composizione viene determinata dalla differenza della conducibilità termica rilevata tra la cella di riferimento e la cella di analisi. La quantità di gas consumata durante la reazione è monitorata e registrata su un PC contemporaneamente con la temperatura del campione, rilevata per mezzo della termocoppia localizzata nel letto catalitico. Lo strumento può essere collegato ad un GC-MS per l'analisi quantitativa e qualitativa dei composti formati durante l'analisi (Micromeritics - TPR, 2020)(Rakić and Damjanović, 2013).

Da un termogramma TPR è possibile ricavare le seguenti informazioni:

- Informazioni qualitative: in base al numero dei picchi TPR ottenuti, si possono determinare non solo il numero delle specie riducibili presenti, ma anche il loro stato di ossidazione e la loro temperatura di riduzione. Inoltre, dall'andamento del picco TPR, si può capire se durante l'analisi sia stato assorbito H₂, a seconda che il picco sia positivo o negativo;
- Informazioni quantitative: è possibile determinare la quantità di campione ridotta, calcolando le moli di H₂ consumate dall'integrazione dell'area del picco TPR.

Pretrattamento

- He – 20 ml/min – 5 min (pulizia linee);
- O₂ – 20 ml/min – 50°C → 550°C – 10°C/min – 60 min (ossidazione completa);
- He – 20 ml/min – 550°C – 10 min;
- He – 20 ml/min – 50°C – 10 min (raffreddamento);

Analisi

- He – 20 ml/min – 50°C → 900°C – 30 min (desorbimento);
- He – 20 ml/min – 900°C → 50°C (raffreddamento);

Vantaggi e svantaggi della tecnica

La tecnica di caratterizzazione TPR può fornire un grande quantitativo di informazioni legate alle proprietà base di un catalizzatore. Nonostante la tecnica di analisi sia estremamente semplice, è necessario che le condizioni di pretrattamento vengano valutate attentamente e studiate prima di ogni misura e al termine di essa. L'affidabilità del risultato ottenuto è una diretta conseguenza di un'opportuna scelta del pretrattamento. Bisogna inoltre ricordare che i parametri che possono influenzare i profili dei segnali di un'analisi TPR sono molteplici, rendendo l'analisi non sempre riproducibile ed affidabile, come ad esempio:

- la natura del metallo e del supporto;
- la percentuale del metallo;
- la dimensione degli aggregati metallici;
- la presenza di altri metalli e/o droganti;
- la presenza di altri componenti.

Infine, errate valutazioni delle proprietà di un catalizzatore possono anche derivare da inadeguati strumenti analitici, poiché le caratteristiche che definiscono la precisione e l'affidabilità dello strumento sono molte. Fra i vari parametri strumentali da considerare, la sensibilità è sicuramente uno dei più importanti, ma anche uno dei più complessi da valutare (Micromeritics - TPR, 2020)(Rakić and Damjanović, 2013).

2.2.4 Analisi di desorbimento a temperatura programmata (CO₂-TPD)

L'analisi di desorbimento a temperatura programmata (Temperature Programmed Desorption, TPD) è una tecnica di analisi del tutto analoga alla TPR in termini di strumentazione utilizzata. Tuttavia, ciò che la differenzia dalla precedente sono le condizioni operative di pretrattamento e di analisi effettuate sul campione:

Pretrattamento

- He – 30 ml/min – 5 min (pulizia linee);
- He – 30 ml/min – 70°C → 550°C – 10°C/min – 30 min (pulizia reattore);
- CO₂ – 30 ml/min – 50°C – 30 min (adsorbimento);
- He – 30 ml/min – 50°C – 30 min (raffreddamento);

Analisi

- He – 20 ml/min – 50°C → 900°C – 30 min (desorbimento);
- He – 20 ml/min – 900°C → 70°C (raffreddamento);

Questa tecnica è comunemente usata per determinare la distribuzione dei siti acidi presenti nel campione mediante desorbimento di anidride carbonica (CO₂) (Cvetanović and Amenomiya, 1967) (Rakić and Damjanović, 2013) (Ilaria Aloisi, Giuliana Taglieri, 2013).

2.2.5 Analisi mediante fisisorbimento di N₂ a -196 °C

L'analisi di fisisorbimento di azoto permette di valutare diversi parametri molto importanti per la caratterizzazione dei campioni ad elevata porosità. Infatti è possibile effettuare misure di area superficiale specifica, volume dei pori e diametro dei pori (Ilaria Aloisi, Giuliana Taglieri, 2013).

Metodologia sperimentale

L'impianto utilizzato per le misure di area superficiale, volume dei pori e dimensione dei pori mediante l'analisi di fisisorbimento ad azoto è costituito da un'apparecchiatura Micromeritics TriStar II 3020 (**Figura 2.7**), la quale è sempre affiancata da una stazione di degasaggio (**Figura 2.8**) (Micromeritics - BET, 2020)

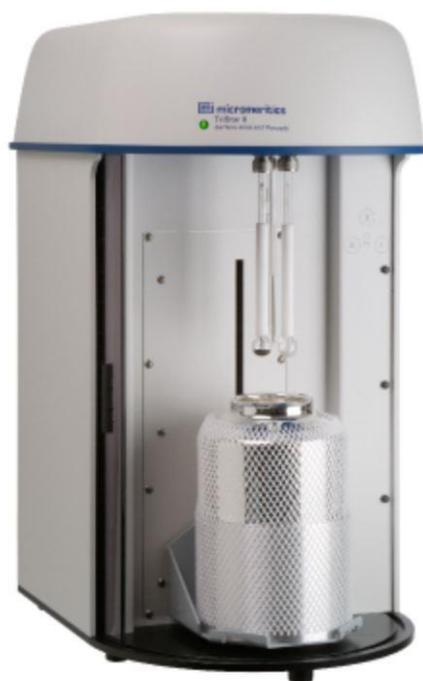


Figura 2.7: Apparecchiatura per analisi di fisisorbimento ad azoto (Micromeritics - BET, 2020)

La tecnica consiste nell'adsorbimento e successivo desorbimento di azoto, effettuate alla sua temperatura di condensazione di -196°C , dopo aver effettuato un opportuno pretrattamento del campione nella stazione di degasaggio per 2 ore alla temperatura di 200°C alimentando azoto in fase gas.



Figura 2.8: Stazione di degasaggio per il pretrattamento dei campioni da sottoporre ad analisi di fisisorbimento ad azoto (Micromeritics - BET, 2020)

I risultati della misura vengono acquisiti da un opportuno software (TriStar II), che, al termine dell'analisi, mostra a schermo le isoterme di adsorbimento relative ai vari campioni, dalle quali è possibile valutare qualitativamente le caratteristiche porosimetriche del materiale analizzato. Il Software, inoltre, calcola automaticamente i valori di area superficiale specifica mediante l'equazione di Brunauer-Emmett-Teller (BET) (2.5) ed i valori del volume e della dimensione dei pori mediante l'equazione Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad (2.5)$$

dove:

- V è il volume adsorbito, proporzionale alla massa di gas adsorbita m;
- V_m è il volume del monostrato, proporzionale a m_0 corrispondente al monostrato (quantità di fluido necessaria a completare il monostrato);
- p è la pressione del gas adsorbito all'equilibrio dinamico;
- p_0 è la pressione di saturazione del gas usato come adsorbato, alla temperatura a cui è fatta la misura;
- p/p_0 è la pressione relativa;
- c è la costante di BET relativa all'entalpia di adsorbimento.

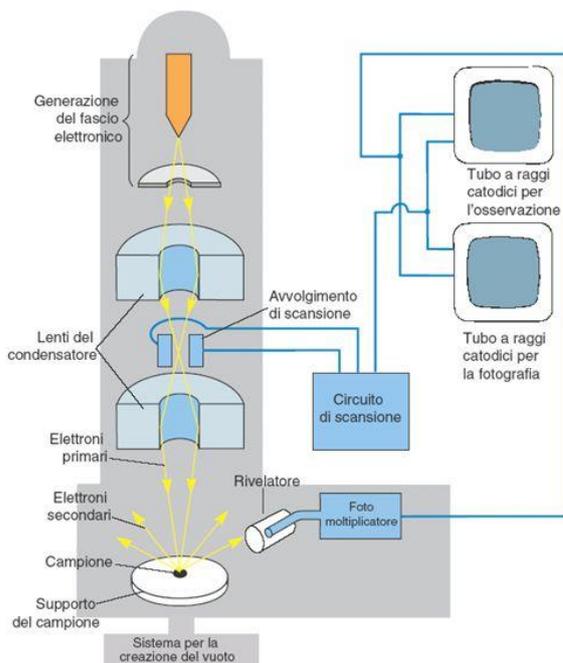
2.2.6 Analisi di microscopia elettronica a scansione (FESEM)

L'analisi di microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) permette di effettuare l'analisi morfologica dei campioni in esame, mediante l'utilizzo di un microscopio elettronico a scansione ad elevate risoluzioni (Zeiss Merlin Gemini II Column).



Figura 2.9: Microscopio elettronico a scansione con sorgente ad emissione di campo (Zeiss Merlin Gemini II Column)(MedicalExpo, 2020)

**microscopio elettronico a scansione
(SEM) *scanning electron microscope***



il campione viene fissato e rivestito da uno strato metallico

una sonda effettua una scansione del campione tramite un fascio molto sottile di elettroni

quando il fascio di elettroni colpisce il campione, gli atomi di superficie liberano elettroni

Figura 2.10: Schema di funzionamento Microscopio elettronico a scansione (Di Michele, 2020)

Il microscopio elettronico a scansione è una tecnica versatile, non distruttiva, che rivela informazioni dettagliate sulla morfologia e la composizione dei materiali naturali e lavorati. Il FESEM può essere classificato come strumento ad alto vuoto (inferiore a 10^{-7} Pa nella zona di emissione della sorgente). Il vuoto permette il movimento degli elettroni lungo la colonna senza dispersione e aiuta a prevenire le scariche all'interno della zona di emissione. La funzione del cannone elettronico è quella di fornire una corrente grande e stabile in un piccolo fascio (Di Michele, 2020). Ci sono due classi di sorgente di emissione:

- emettitore termoionico: il quale presenta al catodo un filamento di Tungsteno come sorgente di elettroni, infatti sfruttano la corrente elettrica per scaldare il filamento di Tungsteno e quando il calore è sufficiente per superare l'energia di legame, gli elettroni possono fuoriuscire;
- emettitore ad emissione di campo: che è caratterizzato da una punta in tungsteno con geometria a cuspid e un raggio di raccordo estremamente piccolo; inoltre, richiede pressioni estremamente basse ($< 10^{-8}$ Pa) e presenta prestazioni elevate, producendo un'immagine più pulita con meno distorsioni elettrostatiche e risoluzione spaziale $< 2\text{nm}$, ma risente di instabilità nell'emissione, rendendola inefficace in microanalisi.

Il tipo di emettitore, quindi, determina la differenza sostanziale tra il microscopio elettronico a scansione tradizionale (SEM) ed il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM) (Di Michele, 2020).

Il fascio di elettroni emesso dalla sorgente ad alta energia percorre la colonna in condizioni di vuoto, viene focalizzato da un sistema di lenti e deflettori per scandire un'area del campione. L'interazione fascio-campione genera vari segnali che vengono acquisiti da vari detector:

- Elettroni secondari "*in lens Secondary Electrons*" ad alta sensibilità;
- Elettroni secondari "*in chamber Secondary Electrons*";
- Elettroni secondari in pressione variabile (*Variable Pressure Secondary Electrons*, VPSE);
- Elettroni retro diffusi (*back scattering*);

e successivamente elaborati fino a formare un'immagine (Di Michele, 2020) (MedicalExpo, 2020).

Il campione viene fissato e rivestito da uno strato metallico. Una sonda effettua una scansione del campione mediante un fascio di elettroni molto sottile. Quando il fascio di elettroni colpisce il campione, gli atomi di superficie liberano gli elettroni secondari e gli elettroni retrodiffusi (*back scattering*), poiché ricevono dal fascio incidente un'energia sufficiente per essere allontanati (Di Michele, 2020) (MedicalExpo, 2020).

Dagli elettroni secondari si ricavano informazioni riguardanti la morfologia del campione. Gli elettroni retrodiffusi forniscono, invece, indicazioni sulla composizione del campione. I raggi X emessi (caratteristici degli elementi che compongono il campione), possono essere registrati e discriminati sulla base della lunghezza d'onda o dell'energia. L'intensità delle radiazioni caratteristiche è proporzionale alla concentrazione degli elementi del campione (Di Michele, 2020) (MedicalExpo, 2020) (Ilaria Aloisi, Giuliana Taglieri, 2013).

2.2.7 Analisi di energia di dispersione a raggi X (EDX)

Oltre ai rivelatori al microscopio elettronico standard, il microscopio utilizzato è dotato di una dispersione di energia ai raggi X (*Energy Dispersive X-Ray*, EDX), che è un importante passo avanti per la tecnologia di rilevamento (Microscopia elettronica da banco, 2020).

L'analisi EDX ci restituisce la composizione di uno spettro contenente i picchi caratteristici del campione, che in base alla loro intensità forniscono informazioni specifiche sulla composizione degli elementi del campione, in termini di quantità e distribuzione (Tec.eurolab, 2020) (Ilaria Aloisi, Giuliana Taglieri, 2013).

2.3 Test dell'attività catalitica

2.3.1 Test di abbattimento del particolato carbonioso (soot)

Descrizione dell'impianto

L'attività catalitica dei campioni sintetizzati è stata valutata mediante prove catalitiche effettuate su un impianto pilota con misure di combustione a temperatura programmata (*Temperature Programmed Combustion*, TPC).

L'impianto è costituito da un forno dotato di uno scambiatore di calore a struttura cilindrica, all'interno del quale è possibile montare il nostro reattore.



Figura 2.11: Forno dotato di scambiatore di calore a struttura cilindrica per effettuare il test catalitico

Il reattore è costituito da un tubo ad U al quarzo, il quale è caratterizzato da un'ottima resistenza chimica, un'alta temperatura di fusione (1400°C) e dalla capacità di sopportare elevati sbalzi termici nello spazio e nel tempo. All'interno del reattore viene posta la fase catalitica in un letto fisso sostenuto da lana di quarzo (inerte e resistente alle alte temperature). Il letto catalitico, costituito da una parte di catalizzatore, una di silice (SiO₂) ed una di particolato carbonioso (soot) secondo le seguenti quantità:

- catalizzatore: 54 mg;
- silice (SiO₂): 180 mg;
- particolato carbonioso (soot): 6 mg

viene realizzato con tecnica del *tight contact*, mediante l'utilizzo del mulinello (*ball milling @ 260 rpm*), che permette di realizzare un contatto stretto tra le fasi, al termine del quale se ne prelevano solamente 200 mg per realizzare il letto fisso, che avrà un'altezza di circa 1 cm.



Figura 2.12: Mulino colloidale (ball milling) per creare il contatto stretto (tight contact) tra le fasi.

Una volta preparato il reattore, viene montato nel forno, che è dotato di un proprio rilevatore di temperatura, il quale però non essendo posto in prossimità del letto catalitico risulta essere poco attendibile ai fini della misura dell'attività catalitica, che necessita di valori esatti temperatura istante per istante. A tal proposito ci si serve di una termocoppia supplementare posta in prossimità del letto catalitico (1 mm), la quale rileva i valori di temperatura che vengono acquisiti da un 'opportuno software (*USB Temperature logger*) e salvati in un file a parte. Il flusso del gas in uscita, invece, viene rilevato da un analizzatore NDIR ABB, che rileva le concentrazioni del CO (in ppm) e della CO₂ (in %), i quali vengono acquisiti e diagrammati ogni 10 secondi da un opportuno software.



Figura 2.13: Analizzatore NDIR ABB

Condizioni operative

Inizialmente viene effettuata una fase di pretrattamento con una portata di azoto (N_2) pari a 100 ml/min e alla temperatura di 100 °C, la quale viene mantenuta per un tempo pari a 30 min. La fase di pretrattamento risulta utile per pulire la superficie del catalizzatore rimuovendo qualsiasi tipo di impurità adsorbita su di esso.

Alla fine del pretrattamento, si girano le valvole in by-pass e si procede al settaggio delle correnti mediante controllori di portata (*mass flow controller*); tali correnti devono rispettare le seguenti specifiche:

- Portata complessiva = 100 ml/min
- Composizione di ossigeno (O_2) = 10%

Non appena si siano stabilizzate le portate, si girano le valvole al reattore, si attende che si stabilizzino nuovamente. Dopodiché è possibile avviare il test di ossidazione catalitica, che prevede un trattamento termico con la miscela ossidante data dalle specifiche, mediante una rampa di temperatura di 5°C/min, che procede fino all'ossidazione completa del particolato carbonioso.

2.3.2 Test di abbattimento del monossido di carbonio (CO)

Descrizione dell'impianto

Per effettuare il test di abbattimento del monossido di carbonio mediante ossidazione catalitica viene utilizzato il medesimo impianto visto per l'abbattimento del particolato carbonioso.

In questo caso, però, il letto fisso da inserire nel reattore al quarzo è composto esclusivamente dal catalizzatore in esame con un quantitativo pari a 100 mg, creando un letto di circa 5-8 mm di altezza.

Condizioni operative

Viene effettuata una prima fase di pretrattamento termico a 100°C per 30 min con una corrente di azoto (N₂) pari a 50 ml/min in modo da pulire il catalizzatore da eventuali impurità adsorbite sulla superficie.

Poiché i catalizzatori in esame risultano essere molto reattivi già a basse temperature, viene effettuata una fase di raffreddamento fino a temperatura ambiente per valutare l'attività catalitica del campione già dalle basse temperature. Durante la fase di raffreddamento si girano le valvole in by-pass e si impostano le portate corrette ai controllori di portata (*mass flow controller*), tenendo conto che devono essere rispettate le seguenti specifiche:

- Portata complessiva = 50 ml/min
- Composizione di ossigeno (O₂) = 10%
- Composizione di monossido di carbonio (CO) = 1000 ppm

Dopo essersi stabilizzate le portate in by-pass, si girano le valvole al reattore e si attende nuovamente la loro stabilizzazione prima di avviare il trattamento catalitico, il quale prevede un riscaldamento con una rampa di 5°C/min con step di equilibrio intermedi ogni 25°C

3 Risultati e commenti

3.1 Risultati caratterizzazioni

3.1.1 Analisi di diffrazione a raggi X (XRD)

Sul nostro set di campioni sono state effettuate le analisi di diffrazione a raggi X e sono stati acquisiti i diffrattogrammi. Gli spettri sono stati riportati nel grafico in (**Figura 3.1**), il quale mostra sulle ascisse l'angolo di diffrazione 2θ e sulle ordinate l'intensità di diffrazione in unità adimensionate.

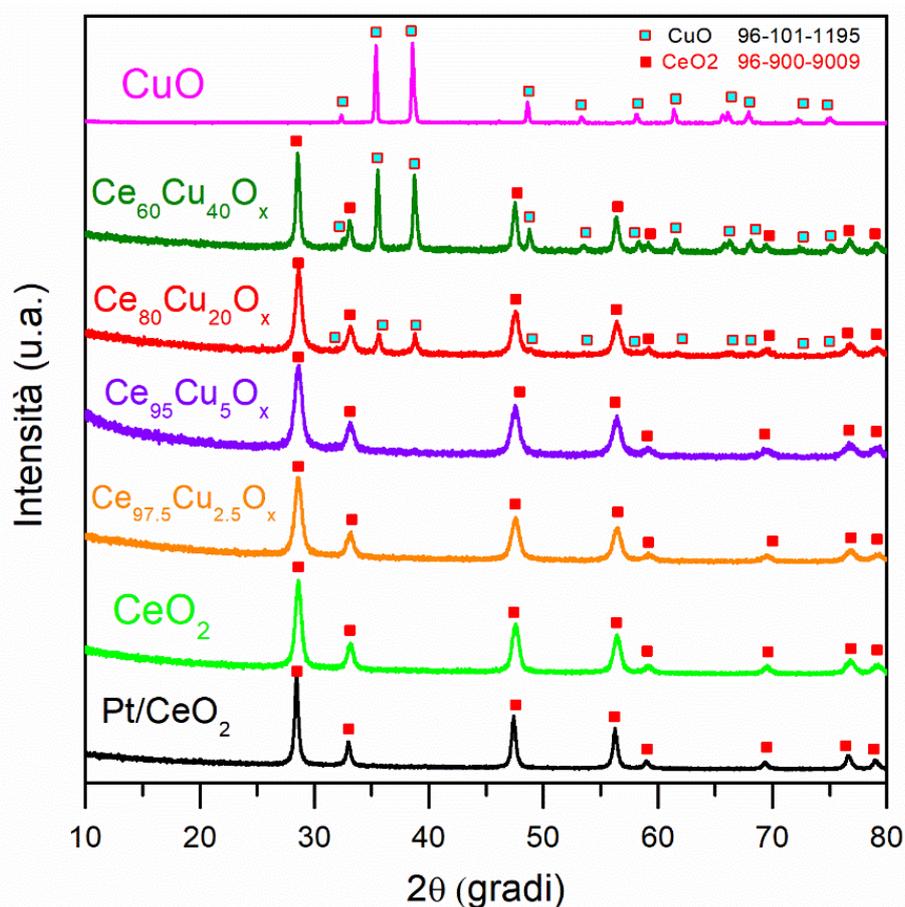


Figura 3.1: Diffrattogramma dei campioni relativo all'analisi di diffrazione ai raggi X

Dall'analisi dei risultati diffrattometrici ottenuti, confrontati con i dati presenti nelle librerie (CeO₂ 96-900-9009 e CuO 96-101-1195) è stato possibile individuare i picchi caratteristici dell'ossido di cerio e dell'ossido di rame. Inoltre, i composti ossidi binari cerio-rame (Ce_xCu_{1-x}O_y) presentano la struttura cristallina a fluorite tipica della ceria e mostrano tutti i picchi di

diffrazione della ceria pura. Invece, i picchi di diffrazione tipici dell'ossido di rame puro sono presenti solamente nei composti con percentuali atomiche di rame superiori al 20% ($\text{Ce}_{80}\text{Cu}_{20}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{60}\text{Cu}_{40}\text{O}_x$ e CuO) con l'intensità dei picchi crescente all'aumentare di tale percentuale. Risultati del tutto coerenti con quelli ottenuti da (Piumetti *et al.*, 2017), in cui viene analizzato un set di catalizzatori simili ai nostri, ovvero ossidi binari cerio-rame ($\text{Ce}_x\text{Cu}_{1-x}$), con diverse percentuali atomiche di rame come dopante, ma sintetizzati con la tecnica *solution combustion synthesis* (SCS). Il diffrattogramma a raggi X di tali campioni è mostrato in **Figura 3.2**.

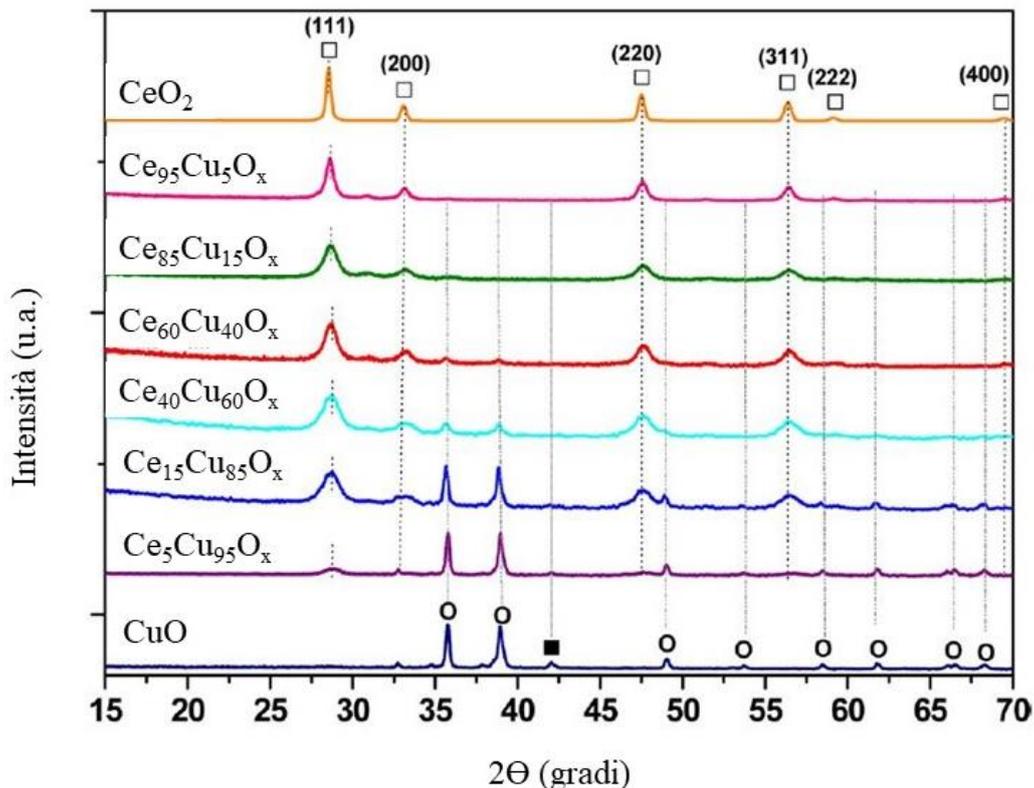


Figura 3.2: Diffrattogramma dei campioni relativo all'analisi di diffrazione ai raggi X modificato (Piumetti *et al.*, 2017)

Questo ci porta ad ipotizzare che in tali campioni sono presenti entrambi le fasi cristalline. Infatti, da un'analisi più approfondita sulle dimensioni dei cristalli presenti mediante la formula di Scherrer è stato possibile individuare, per tali campioni, le dimensioni di due differenti cristalliti, per cui è stato lecito ipotizzare che il nostro dopante abbia formato delle strutture segregate (**Tabella 3.1**). D'altro canto, negli altri campioni con percentuali atomiche di rame pari a 5% e 2,5% l'assenza dei picchi tipici della ceria pura ci porta ad ipotizzare una buona dispersione del rame metallico sulla superficie della ceria o, molto più probabilmente, alla formazione di un'unica struttura cristallina a fluorite in cui il rame metallico si è inserito nel reticolo dell'ossido di cerio.

Tabella 3.1: Dimensione cristalliti dei vari campioni che presentano il dopante in fase segregata oppure in struttura

Campioni	Dimensione cristallite (nm) - (CeO ₂)	Dimensione cristallite (nm) - (CuO)	Stato cristallino del dopante
1) CuO	/	72	-
2) Ce ₆₀ Cu ₄₀ O _x	26	39	segregato
3) Ce ₈₀ Cu ₂₀ O _x	14	26	segregato
4) Ce ₉₅ Cu ₅ O _x	11	picchi assenti	in struttura
5) Ce _{97.5} Cu _{2.5} O _x	13	picchi assenti	in struttura
6) CeO ₂	15	/	-
7) Pt/CeO ₂	27	/	In struttura

3.1.2 Analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

Dall'analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X effettuata sul nostro set di campioni si ottengono gli spettri di emissione, i quali ci permettono di valutare lo stato di ossidazione degli atomi superficiali. In particolare, nella **Figura 3.3** è possibile individuare i picchi relativi agli elettroni negli orbitali 1s degli atomi di ossigeno superficiali.

Dalla deconvoluzione dei picchi è possibile ottenere informazioni utili sulle due specie di ossigeno presenti (Chen *et al.*, 2017):

- Gli atomi di ossigeno di *bulk* (O_β), sono quelli legati direttamente alla ceria e quindi presenti all'interno del reticolo. Si contraddistinguono da un picco intenso per bassi valori di energia di legame, generalmente compreso tra 528,8 eV e 529,1 eV (Piumetti *et al.*, 2016b);
- Gli atomi di ossigeno di superficie (O_α), sono, invece, quelli presenti in specie chemisorbite in superficie. Sono caratterizzati da un picco meno intenso che appare per valori di energia di legame compresi tra 531,0 eV e 531,6 eV (Piumetti *et al.*, 2016a). Queste specie di ossigeno possono essere presenti in varie forme anioniche:

come ossidrili (OH^-), come carbonati (CO_3^{2-}), come perossidi (O_2^{2-}) e superossidi (O_2^-) (Chen *et al.*, 2017);

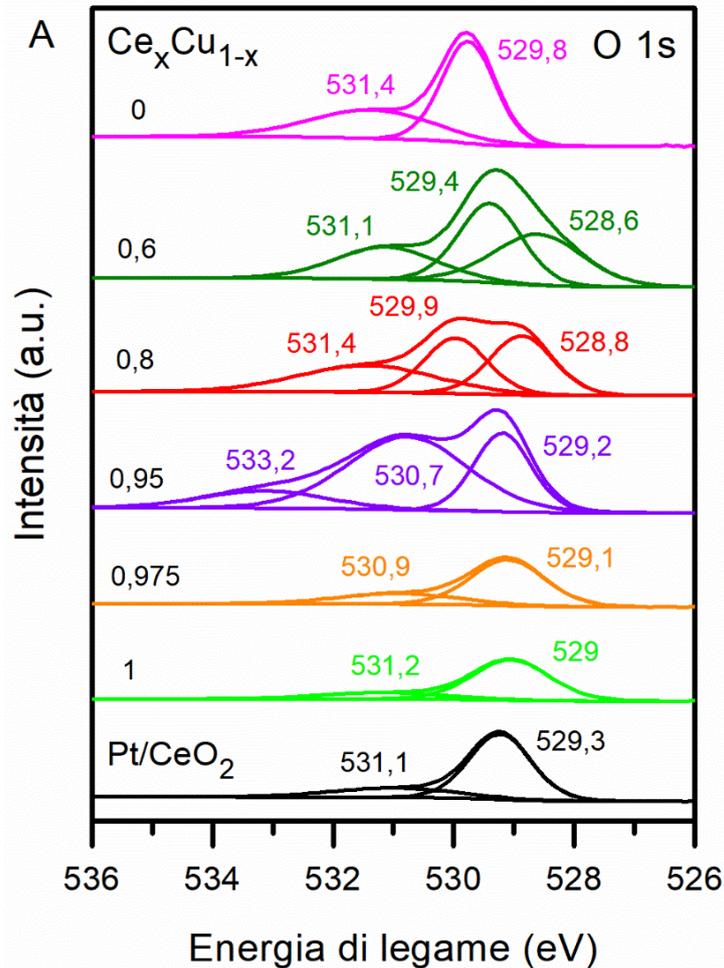


Figura 3.3: Spettri relativi all'analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X per gli orbitali 1s dell'ossigeno

La **Tabella 3.2** riporta le quantità relative con cui le specie di ossigeno sono presenti nei catalizzatori, calcolate tramite rapporti tra le aree dei picchi di deconvoluzione. Come è possibile notare, il campione $\text{Ce}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_x$ presenta una quantità relativa della specie O_a maggiore rispetto a tutti gli altri campioni, il che vuol dire una maggiore quantità di atomi di ossigeno superficiali. Ciò permette una maggiore mobilità degli elettroni favorendo l'adsorbimento dissociativo di O_2 nel solido (Piumetti *et al.*, 2016a) (Yang *et al.*, 2011).

Tabella 3.2: Quantità relative di specie O_α , O_β e carbonati calcolate tramite deconvoluzione dei picchi XPS

Campioni	O_β [% atomica]	O_α [% atomica]	Carbonati [% atomica]
CuO	60.50	39.50	-
Ce ₆₀ Cu ₄₀ O _x	35.51	39.04	25.46
Ce ₈₀ Cu ₂₀ O _x	33.41	45.85	20.74
Ce ₉₅ Cu ₅ O _x	29.01	57.22	13.76
Ce _{97.5} Cu _{2.5} O _x	72.93	27.07	-
CeO ₂	80.04	19.96	-
Pt/CeO ₂	77.51	22.49	-

Nello spettro presente in **Figura 3.4** è possibile individuare, per ogni campione analizzato, 8 picchi relativi agli elettroni negli orbitali 3d degli atomi di cerio superficiali. Due di questi picchi sono attribuibili alla presenza dell'atomo di cerio con stato di ossidazione +3 (Ce³⁺), ovvero i picchi v1 ed u1, invece, tutti gli altri picchi si riferiscono alla presenza dell'atomo di cerio con stato di ossidazione 4+ (Ce⁴⁺).

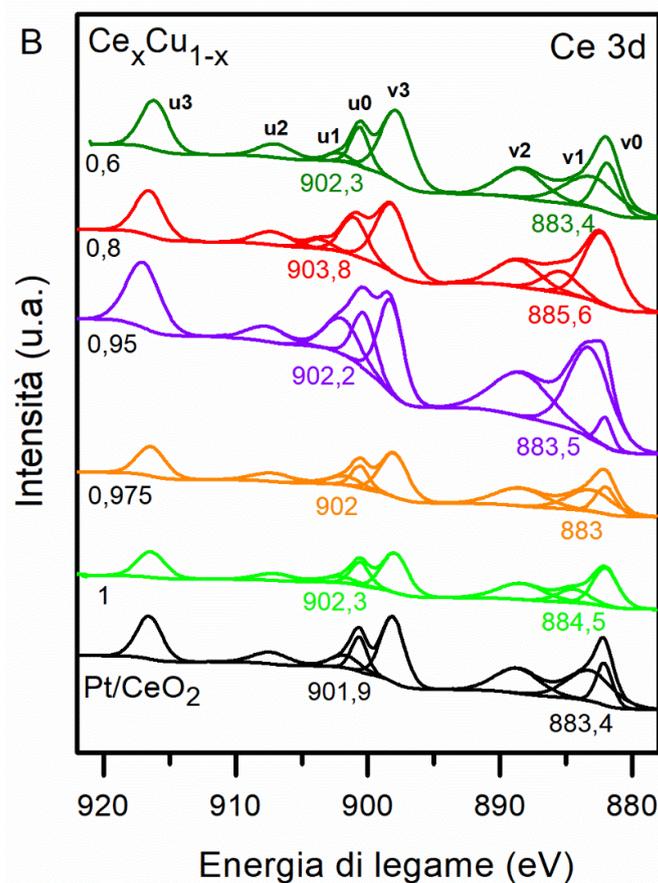


Figura 3.4: Spettri relativi all'analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X per gli orbitali 3d dell'ossigeno

Dalla deconvoluzione dei picchi è possibile calcolare le percentuali di atomo di cerio presenti nei due differenti stati di ossidazione, i cui valori sono riportati in **Tabella 3.3**.

Tabella 3.3: Quantità relative di specie Ce^{3+} e Ce^{4+} calcolate tramite deconvoluzione dei picchi XPS

Campioni	Ce^{3+} [% atomica]	Ce^{4+} [% atomica]
$\text{Ce}_{60}\text{Cu}_{40}\text{O}_x$	20,7	79,3
$\text{Ce}_{80}\text{Cu}_{20}\text{O}_x$	10,31	89,69
$\text{Ce}_{95}\text{Cu}_5\text{O}_x$	35,14	64,86
$\text{Ce}_{97,5}\text{Cu}_{2,5}\text{O}_x$	22,85	77,15
CeO_2	22,85	77,15
Pt/CeO_2	24,56	75,44

Dai valori riportati in **Tabella 3.3** è possibile notare che il catalizzatore $\text{Ce}_{95}\text{Cu}_5\text{O}_x$ presenta una quantità relativa di Ce^{3+} considerevolmente maggiore rispetto agli altri catalizzatori. Per cui l'aggiunta di rame in una percentuale atomica pari al 5% sembra aver avuto risultati migliori nella formazione di Ce^{3+} e siti redox in superficie.

Nello studio effettuato da (Piumetti *et al.*, 2017), in cui viene analizzato un set di catalizzatori simili ai nostri, ovvero ossidi binari cerio-rame ($\text{Ce}_x\text{Cu}_{1-x}$), con diverse percentuali atomiche di rame come dopante, ma sintetizzati con la tecnica *solution combustion synthesis* (SCS), si ottengono degli spettri del tutto analoghi ai nostri, nei quali è possibile individuare la presenza dei picchi di ogni singola specie con energie di legame coerenti con quelle mostrate dal nostro set di campioni. Gli spettri di spettroscopia fotoelettronica a raggi X di tali campioni sono mostrati in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.-A** e **Figura 3.4-B**.

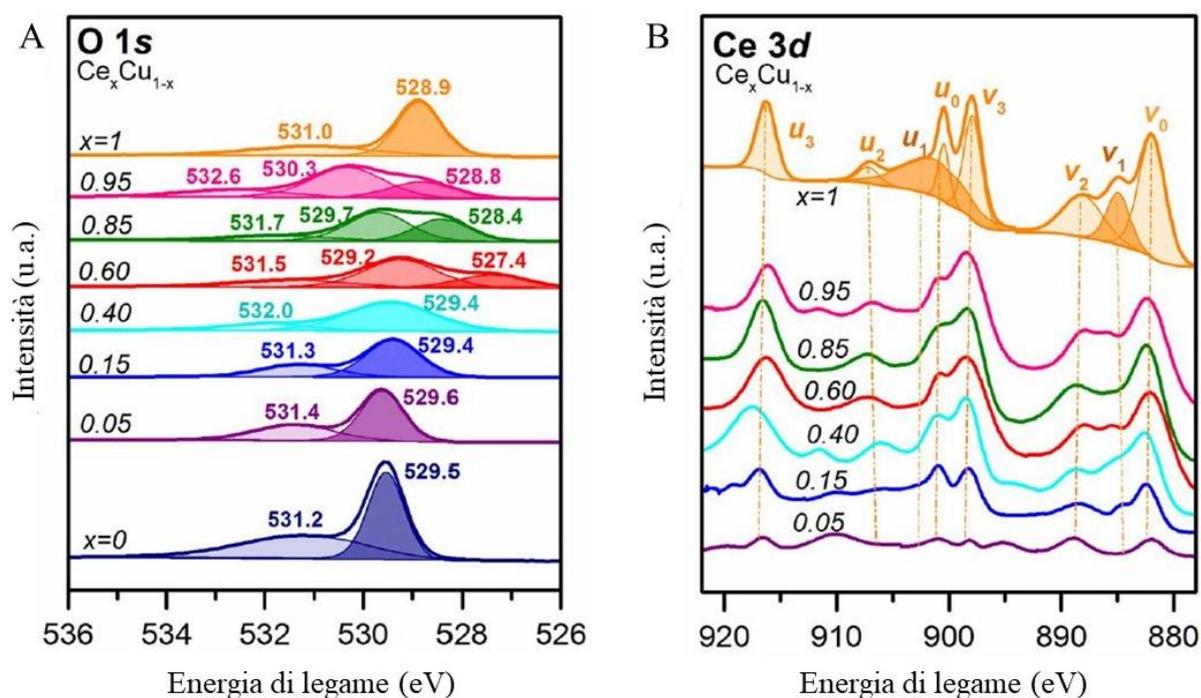


Figura 3.5: Spettri relativi all'analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X per gli orbitali 1s dell'ossigeno (A) e degli orbitali 3d del cerio (B) modificato (Piumetti *et al.*, 2017)

3.1.3 Analisi di riduzione a temperatura programmata (H_2 -TPR)

La riducibilità superficiale di tutti i campioni è stata studiata mediante analisi di riduzione a temperatura programmata con idrogeno (H_2). I profili di riduzione ottenuti per i sistemi a base di ceria con dopaggi di rame a differenti percentuali atomiche, sono riportati in **Figura 3.6**, in cui sono presenti due grafici che mostrano due analisi effettuate con due differenti tecniche di pretrattamento:

- Pretrattamento con elio molecolare (He) (**Figura 3.6-A**)
- Pretrattamento con ossigeno molecolare (O_2) (**Figura 3.6-B**)

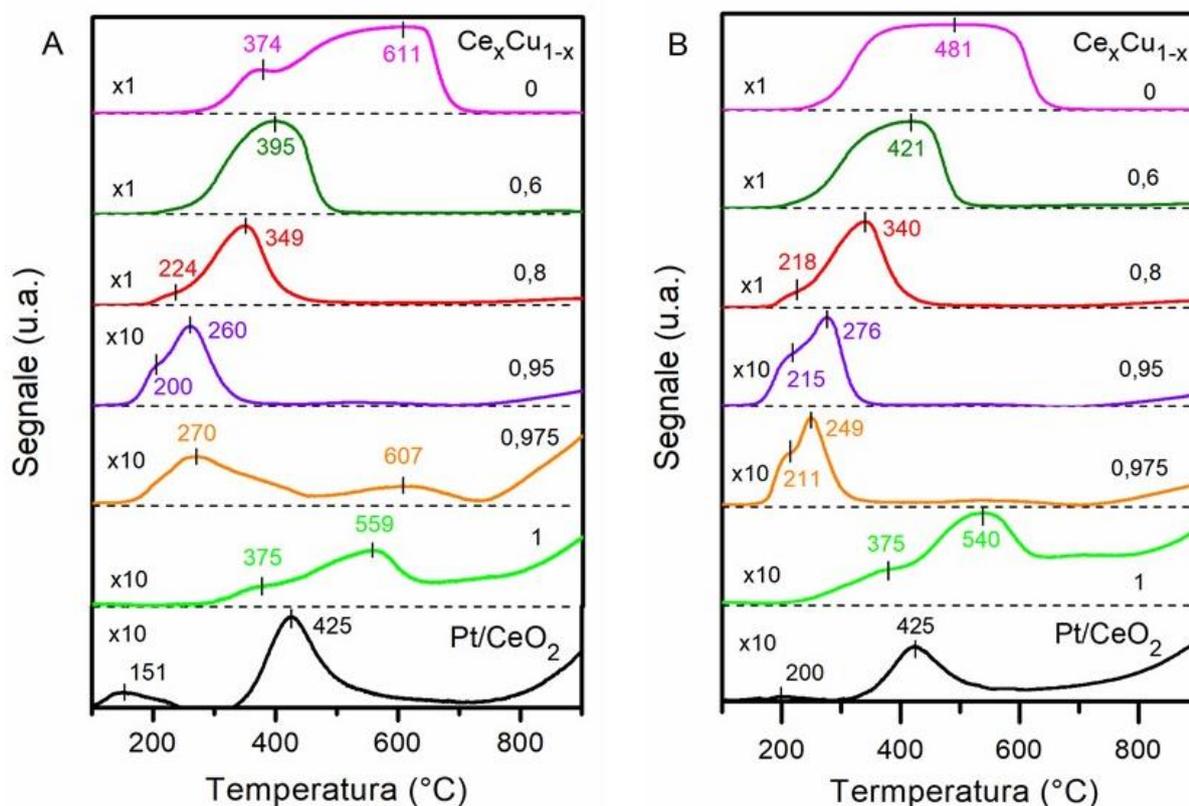


Figura 3.6: Segnali relativi all'analisi di riduzione a temperatura programmata con idrogeno (H_2) e pretrattamento con He (A) e con O_2 (B)

Dai profili di riduzione riportati in **Figura 3.6** si può notare come i campioni di ossido di rame (CuO) e ossido di cerio (CeO_2) puri presentino picchi di riduzione a temperature più elevate rispetto ai catalizzatori binari cerio-rame (Ce_xCu_{1-x}). Infatti, per migliorare la riducibilità della ceria, sono sufficienti piccolissime percentuali atomiche di rame (Trovarelli and Fornasiero, 2013), come accade per il campione $Ce_{95}Cu_5$ in **Figura 3.6-A**, in cui mostra picchi di riduzione a $200^\circ C$ e a $260^\circ C$ e per il campione $Ce_{97,5}Cu_{2,5}$ in **Figura 3.6-B**, in cui mostra picchi di riduzione a $211^\circ C$ e a $249^\circ C$. Tali picchi sono attribuibili agli ioni rame con stato di ossidazione $+2$ (Cu^{2+}) altamente dispersi nel reticolo della ceria. Infatti, piccoli agglomerati di rame fortemente interagenti con la ceria possono facilmente ridurla a temperatura più bassa (Trovarelli and Fornasiero, 2013) (Rakić and Damjanović, 2013).

Risultati paragonabili a quelli ottenuti da (Piumetti *et al.*, 2017), nel cui lavoro si ottengono dei segnali del tutto analoghi ai nostri, dove è possibile notare che i catalizzatori costituiti da ossidi binari presentano picchi di riduzione a temperature nettamente inferiori. I segnali relativi all'analisi di riduzione a temperatura programmata con idrogeno (H_2) di tali campioni sono mostrati in **Figura 3.7**.

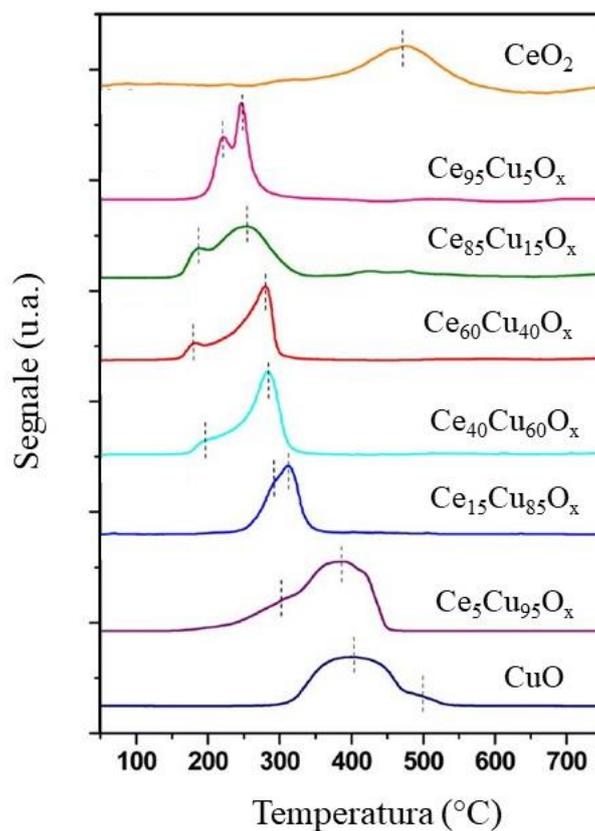


Figura 3.7: Segnali relativi all'analisi di riduzione a temperatura programmata con idrogeno (H_2) modificato (Piumetti *et al.*, 2017)

Inoltre, dalla misura dell'area dei picchi è possibile risalire alle moli di idrogeno molecolare (H_2) consumato durante l'analisi di riduzione a temperatura programmata. I valori calcolati sono riportati in **Tabella 3.4**.

Tabella 3.4: Quantità di idrogeno molecolare (H_2) consumato durante l'analisi di riduzione a temperatura programmata (Temperature Programmed Reduction, TPR)

H_2 -TPR (pretrattamento con He)		H_2 -TPR (pretrattamento con O_2)	
Campioni	$\frac{\mu\text{moli di } H_2}{\text{g di catalizzatore}}$	Campioni	$\frac{\mu\text{moli di } H_2}{\text{g di catalizzatore}}$
CuO	20002	CuO	20998
$Ce_{60}Cu_{40}O_x$	10364	$Ce_{60}Cu_{40}O_x$	14326
$Ce_{80}Cu_{20}O_x$	6954	$Ce_{80}Cu_{20}O_x$	7664
$Ce_{95}Cu_5O_x$	1907	$Ce_{95}Cu_5O_x$	2704
$Ce_{97.5}Cu_{2.5}O_x$	1082	$Ce_{97.5}Cu_{2.5}O_x$	1402
CeO_2	990	CeO_2	1672
Pt/ CeO_2	657	Pt/ CeO_2	762

3.1.4 Analisi di desorbimento a temperatura programmata (CO₂-TPD)

La tecnica analitica di desorbimento a temperatura programmata ci permette di determinare la distribuzione dei siti acidi presenti nel campione mediante desorbimento di anidride carbonica (CO₂) (Cvetanović and Amenomiya, 1967) (Rakić and Damjanović, 2013) (Ilaria Aloisi, Giuliana Taglieri, 2013). I profili di desorbimento sono riportati in **Figura 3.8**, in cui è possibile notare che i campioni di ossido di rame (CuO) e ossido di cerio (CeO₂) puri mostrano il picco di desorbimento a temperature ben più elevate (rispettivamente 634°C e 793°C) rispetto ai catalizzatori binari cerio-rame (Ce_xCu_{1-x}), in cui i picchi risultano notevolmente spostati verso temperature più basse, comprese tra 144°C e 184°C. Il che ci permette di concludere che il dopaggio dei catalizzatori a base ceria con degli atomi di rame ha un effetto vantaggioso, andando ad aumentare i siti acidi superficiali del materiale solido, portando quindi ad una maggiore reattività del catalizzatore nelle reazioni redox (Rakić and Damjanović, 2013).

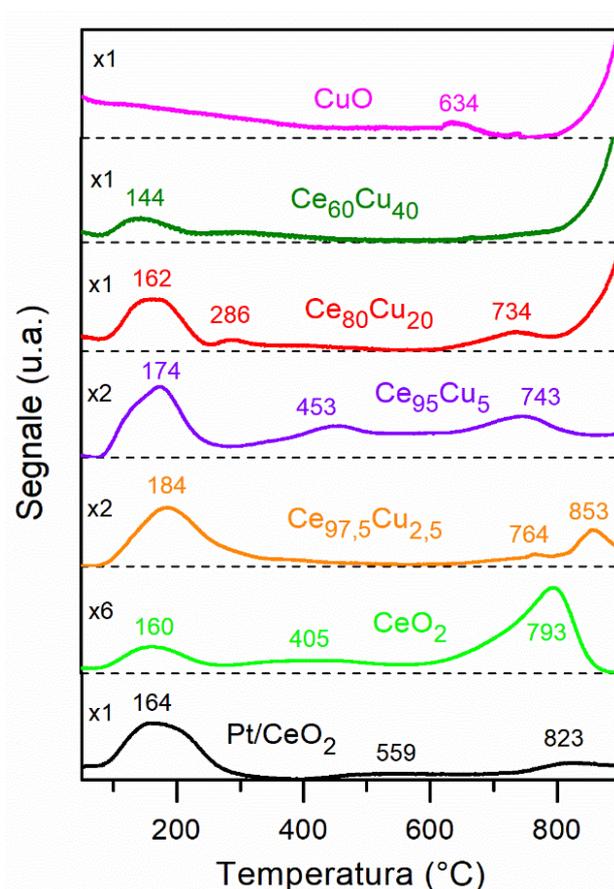


Figura 3.8: Segnali relativi all'analisi di ossidazione a temperatura programmata con anidride carbonica (CO₂)

Inoltre, dalla misura dell'area dei picchi è possibile risalire alle moli di anidride carbonica (CO₂) desorbita durante l'analisi di desorbimento a temperatura programmata. I valori calcolati sono riportati in **Tabella 3.5**, in cui è possibile notare che il campione Ce₉₅Cu₅O_x mostra un quantitativo di anidride carbonica desorbita nettamente superiore rispetto agli altri campioni, indice del fatto che presenta un maggior quantitativo di siti acidi superficiali.

Tabella 3.5: Quantità di anidride carbonica (CO₂) desorbita durante l'analisi di desorbimento a temperatura programmata (Temperature Programmed Desorption, TPD)

CO ₂ -TPD (pretrattamento con He)	
Campioni	<u>μmoli di CO₂</u> <u>g di catalizzatore</u>
CuO	1103
Ce ₆₀ Cu ₄₀ O _x	792
Ce ₈₀ Cu ₂₀ O _x	980
Ce ₉₅ Cu ₅ O _x	3320
Ce _{97.5} Cu _{2.5} O _x	1692
CeO ₂	7472
Pt/CeO ₂	865

3.1.5 Analisi mediante fisisorbimento di N₂ a -196 °C

Dall'analisi di porosimetria ad azoto molecolare (N₂) sul nostro set di campioni si ottengono delle curve (dette isoterme), dal cui andamento è possibile valutare qualitativamente le caratteristiche di porosità del materiale analizzato.

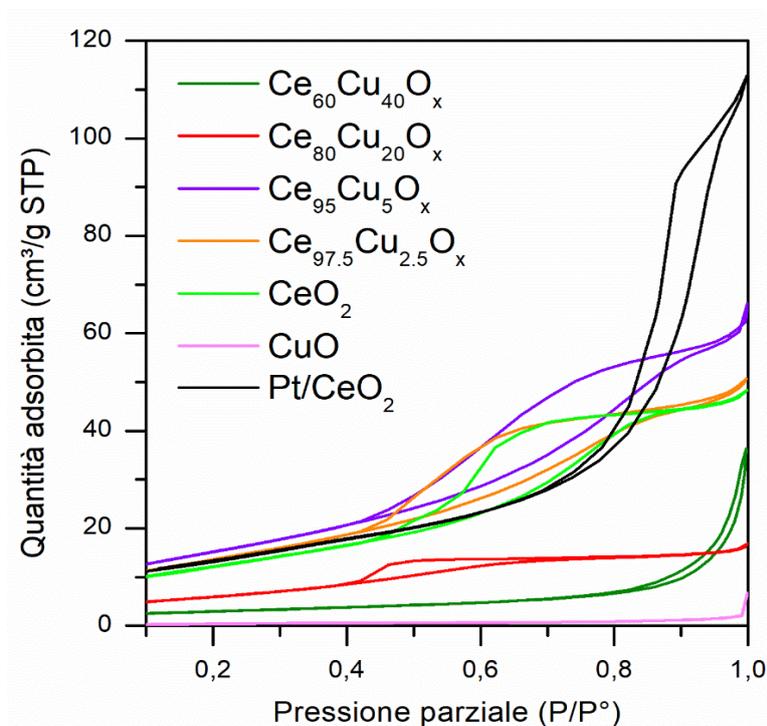


Figura 3.9: Curve di adsorbimento e desorbimento di azoto (N₂)

Inoltre, la tecnica di analisi ci restituisce i valori di area superficiale (S_{BET}) (valutata con la formula Brunauer-Emmett-Teller, BET), volume poroso (V_p) e diametro dei pori (d_p) (valutati con la formula Barrett-Joyner-Halenda, BJH).

Dai valori riportati in **Tabella 3.6** si può osservare che l'ossido di rame puro (CuO) ha il più basso valore d'area superficiale specifica (pari a $2 \text{ m}^2/\text{g}$) e il più basso volume poroso (pari a $0,003 \text{ cm}^3/\text{g}$). Tuttavia, il dopaggio di atomi di rame sui composti a base di ceria permette di ottenere delle strutture altamente porose, con valori di area superficiale e volume poroso ben più elevati degli ossidi di rame e di cerio puri. In particolare, le migliori caratteristiche porose vengono raggiunte dal catalizzatore $\text{Ce}_{95}\text{Cu}_5\text{O}_x$, il quale mostra valori di area superficiale specifica pari a $54 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume poroso pari a $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, caratteristiche che promettono dei buoni risultati nei test di attività catalitica.

Tabella 3.6: Valori di area superficiale (valutati con tecnica di analisi Brunauer-Emmett-Teller, BET), volume poroso e dimensione dei pori, valutati con tecnica di analisi Barrett-Joyner-Halenda, BJH)

Campioni	Area superficiale (m^2/g)	Volume poroso (cm^3/g)	Dimensione dei pori interparticellari (nm)
1) CuO	2	0,003	8
2) $\text{Ce}_{60}\text{Cu}_{40}\text{O}_x$	11	0,06	21
3) $\text{Ce}_{80}\text{Cu}_{20}\text{O}_x$	22	0,03	4
4) $\text{Ce}_{95}\text{Cu}_5\text{O}_x$	54	0,1	5
5) $\text{Ce}_{97,5}\text{Cu}_{2,5}\text{O}_x$	50	0,08	5
6) CeO_2	45	0,07	5
7) Pt/ CeO_2	49	0,17	12

3.1.6 Analisi di microscopia elettronica a scansione (FESEM)

L'analisi di microscopia elettronica a scansione permette di ottenere le micrografie dei vari campioni analizzati, le quali vengono mostrate in **Figura 3.10**. Le immagini confermano quanto ipotizzato precedentemente nei risultati dell'analisi di diffrazione a raggi X, ovvero che l'ossido di rame presenta dei cristalli di dimensione notevolmente più elevata (72 nm) rispetto ai cristalli dell'ossido di cerio (15 nm), che i composti ossidi binari cerio-rame ($\text{Ce}_x\text{Cu}_{1-x}$) con percentuali atomiche di rame superiori al 20% ($\text{Ce}_{80}\text{Cu}_{20}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{60}\text{Cu}_{40}\text{O}_x$ e CuO) mostrano due fasi cristalline, in cui l'ossido di rame si presenta in una fase segregata. Invece, i composti ossidi binari cerio-rame ($\text{Ce}_x\text{Cu}_{1-x}$) con percentuali atomiche di rame inferiori al 20% ($\text{Ce}_{95}\text{Cu}_5\text{O}_x$, $\text{Ce}_{97,5}\text{Cu}_{2,5}\text{O}_x$ e CeO_2) mostrano una sola fase cristallina, in cui gli atomi di rame risultano inseriti nella struttura reticolare dell'ossido di cerio.

Dalle immagini in **Figura 3.10**, inoltre, è possibile individuare la morfologia delle due fasi cristalline. Infatti, i cristalli di ossido di rame presentano una struttura bi-piramidale a base quadrata, invece, gli ossidi di cerio si presentano in agglomerati di nanoparticelle di forma sferica.

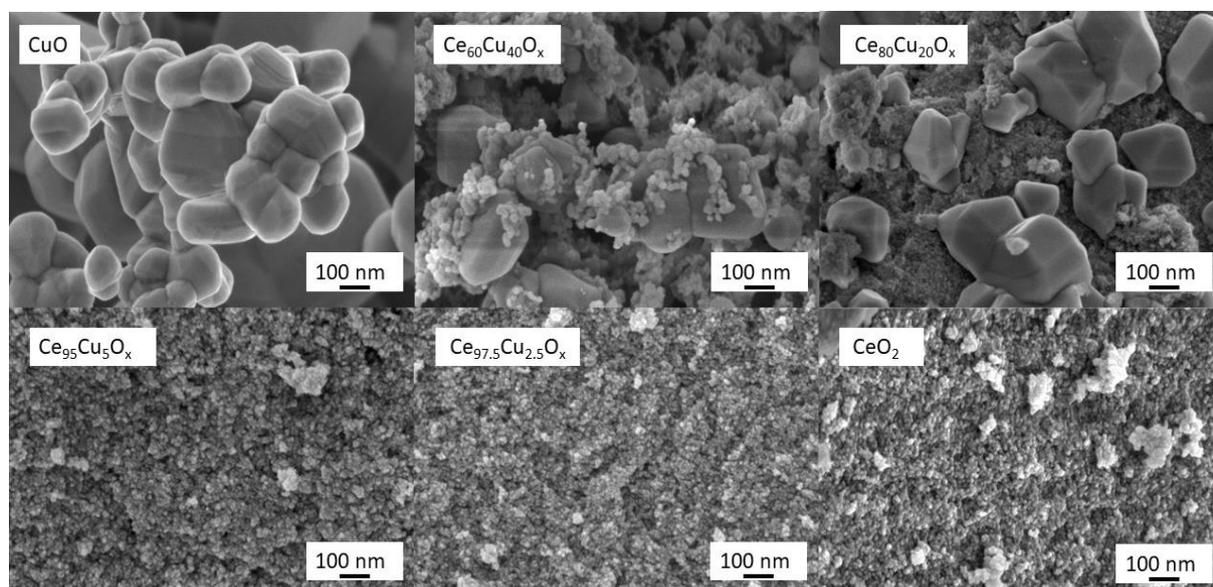


Figura 3.10: Immagini relative all'analisi di microscopia elettronica a scansione con sorgente a campo di emissione

3.1.7 Analisi di energia di dispersione a raggi X (EDX)

Mediante tecnica di analisi di energia di dispersione a raggi X è stato possibile verificare le percentuali atomiche delle singole specie presenti nel nostro set di campioni sintetizzato.

Tabella 3.7: Valori di percentuali atomiche di dopante presenti all'interno dei campioni valutati mediante tecnica di analisi di energia di dispersione ai raggi X

CAMPIONI	Ce (% at.)	Cu (% at.)
$Ce_{60}Cu_{40}O_x$	16.6	83.4
$Ce_{80}Cu_{20}O_x$	37.3	62.7
$Ce_{95}Cu_5O_x$	81.8	18.2
$Ce_{97.5}Cu_{2.5}O_x$	91.3	8.7

I risultati mostrati in **Tabella 3.7** riportano i valori mediati su tre diverse aree di campionamento. È possibile intuire come la presenza di fasi segregate di ossido di rame nei composti $Ce_{60}Cu_{40}O_x$ e $Ce_{80}Cu_{20}O_x$ possa far rivelare dallo strumento di misura delle percentuali atomiche differenti analizzando alcune aree di campionamento piuttosto che altre.

3.2 Risultati test catalitici

3.2.1 Risultati test di ossidazione del particolato carbonioso (soot)

L'attività catalitica dei campioni in esame per l'ossidazione del particolato carbonioso è stata valutata in termini di conversione percentuale di particolato al variare della temperatura di esercizio (**Figura 3.11**). Per un maggior confronto è stata analizzata l'attività catalitica degli ossidi binari cerio-rame ($Ce_xCu_{1-x}O_y$), dell'ossido di cerio (CeO_2), dell'ossido di rame (CuO) e del composto di riferimento platino supportato su ceria (Pt/CeO_2), il quale è noto avere un'ottima attività catalitica, ma ben più costoso (Bera *et al.*, 2003).

Dai risultati ottenuti in **Figura 3.11** si può osservare come i campioni sintetizzati presentano una buona attività catalitica, del tutto paragonabile a quella del catalizzatore di riferimento platino supportato su ceria (Pt/CeO_2). Inoltre, il catalizzatore che mostra una reattività leggermente migliore degli altri risulta essere il campione $Ce_{60}Cu_{40}O_x$.

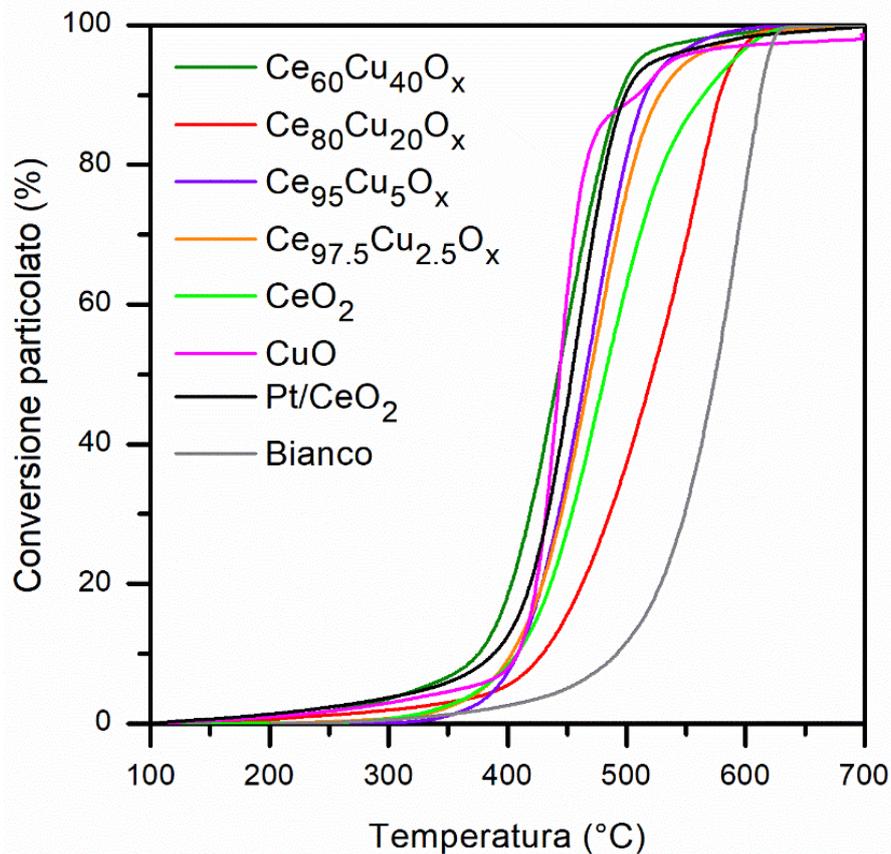


Figura 3.11: Curve di conversione del particolato carbonioso

Spesso risulta molto conveniente diagrammare i valori di $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ e $T_{90\%}$, come indici dell'attività catalitica dei campioni analizzati, i quali corrispondono alle temperature necessarie per raggiungere rispettivamente il 10%, 50% e 90% di conversione (**Tabella 3.8**)

Tabella 3.8: Valori di temperatura per cui si ha una conversione del particolato carbonioso del 10%, 50% e 90%.

Campioni	T _{10%}	T _{50%}	T _{90%}
CuO	409	444	509
Ce ₆₀ Cu ₄₀ O _x	376	442	494
Ce ₈₀ Cu ₂₀ O _x	430	521	578
Ce ₉₅ Cu ₅ O _x	408	465	515
Ce _{97.5} Cu _{2.5} O _x	403	469	528
CeO ₂	408	482	565
Pt/CeO ₂	388	454	499
Bianco (no cat.)	492	574	612

I valori di temperatura mostrati in **Tabella 3.8** non sono molto soddisfacenti, tuttavia risultano in linea con quelli presenti nel lavoro di (Piumetti *et al.*, 2017), ottenuti con catalizzatori simili (Ce_xCu_{1-x}), ma sintetizzati con la tecnica *solution combustion synthesis*.

Ad ogni modo, la migliore attività catalitica viene raggiunta dal campione Ce₆₀Cu₄₀O_x, il quale permette di avere prestazioni migliori rispetto al catalizzatore di riferimento (Pt/CeO₂), il quale ricordiamo essere molto più costoso.

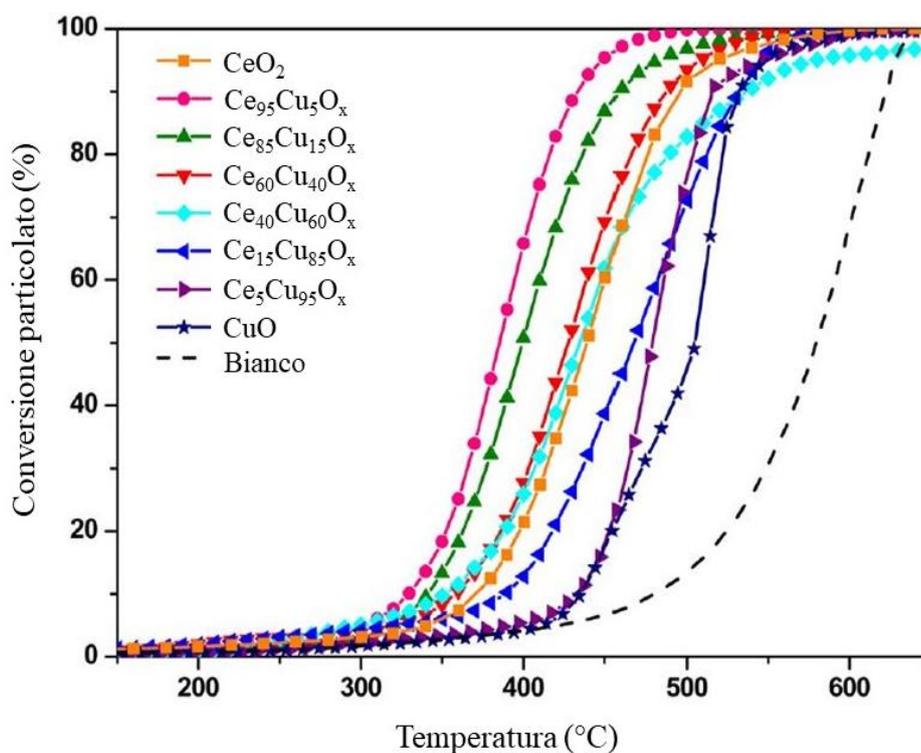


Figura 3.12: Curve di conversione del particolato carbonioso modificate (Piumetti *et al.*, 2017)

Durante il test di ossidazione del particolato carbonioso, risulta necessario valutare anche la selettività nei confronti del monossido di carbonio e del biossido di carbonio prodotti al variare della temperatura di esercizio. Infatti, analizzando gli andamenti delle curve è possibile individuare quale campione ha convertito più particolato carbonioso (soot) in anidride carbonica (CO_2) per unità di massa (**Figura 3.13**), producendo al tempo stesso un minor quantitativo di monossido di carbonio (CO) (**Figura 3.14**). In particolare, dall'ingrandimento in **Figura 3.14** si può notare come, durante l'ossidazione del particolato carbonioso, i composti ossidi binari cerio-rame ($\text{Ce}_x\text{Cu}_{1-x}$) producano molto meno monossido di carbonio rispetto alla ceria pura (CeO_2). Questo risultato ci permette di concludere che la presenza di tali dopanti sui composti a base ceria migliorano notevolmente la selettività in CO_2 .

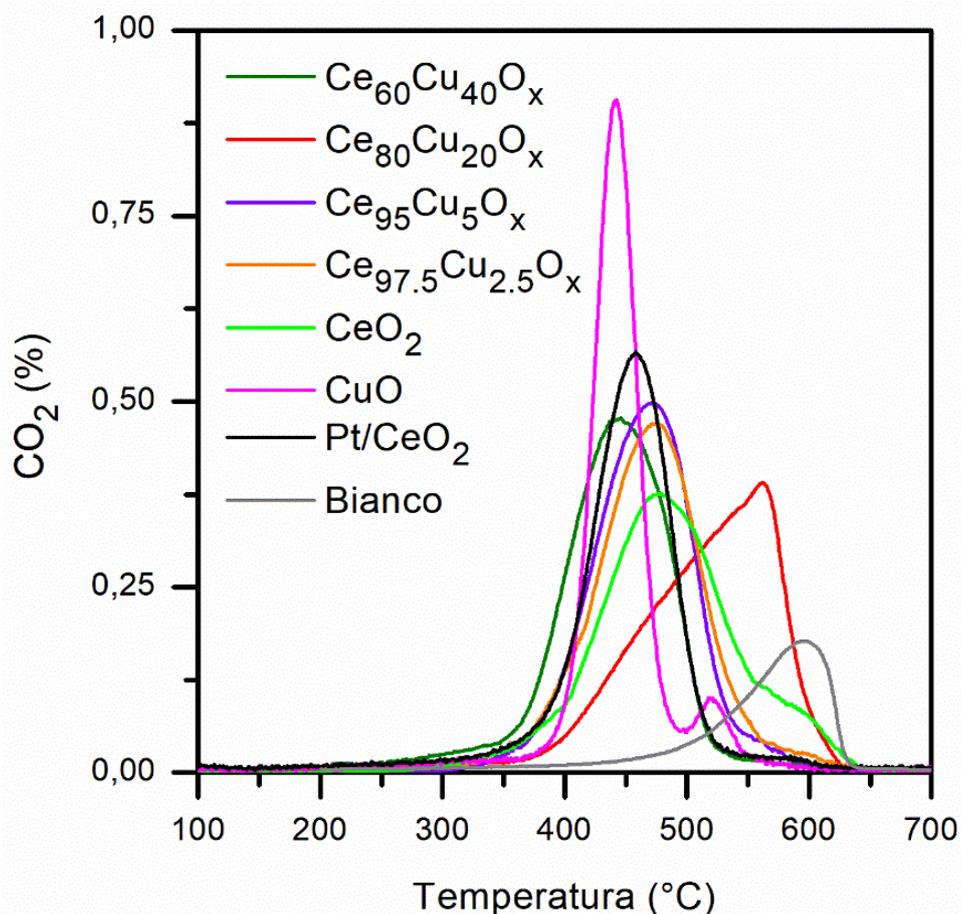


Figura 3.13: Curve di concentrazione percentuale di anidride carbonica relative all'abbattimento del particolato carbonioso

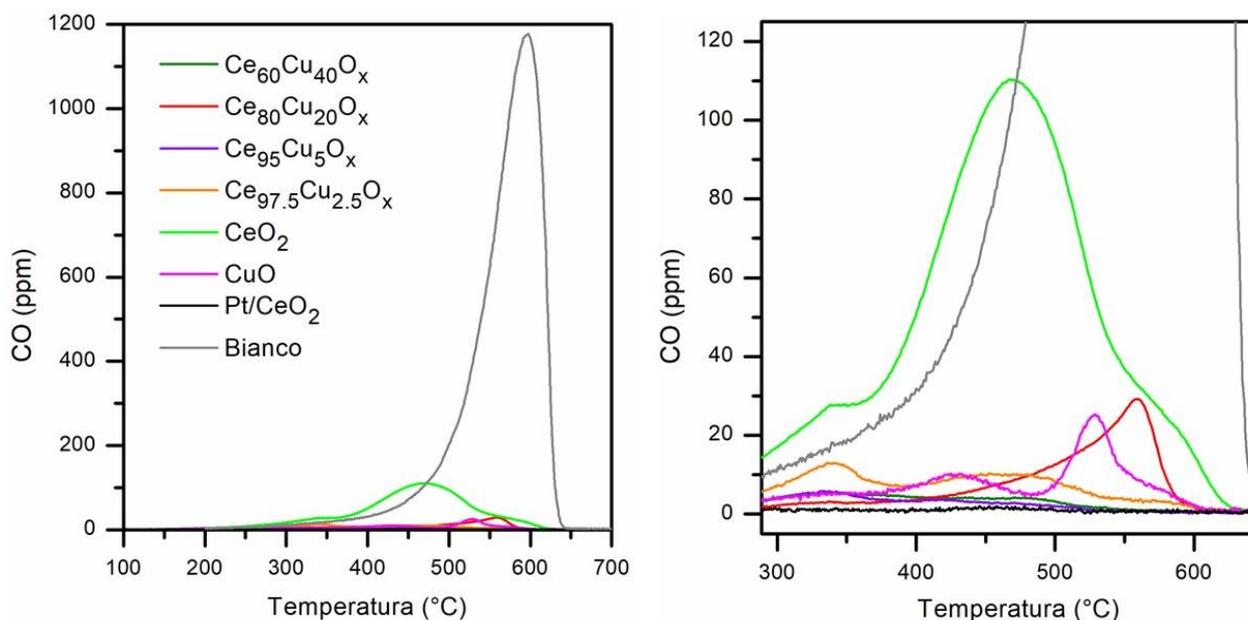


Figura 3.14: Curve di concentrazione in parti per milione di monossido di carbonio relative all'abbattimento del particolato carbonioso (sulla destra un ingrandimento)

3.2.2 Risultati test di ossidazione del monossido di carbonio (CO)

Lo stesso set di campioni è stato testato per valutare l'attività catalitica per l'ossidazione del monossido di carbonio (CO) in biossido di carbonio (CO₂). In particolare, vengono diagrammate le curve di conversione percentuale del monossido di carbonio (CO) al variare della temperatura (**Figura 3.15**), dalle quali è possibile individuare la differente reattività dei vari campioni. Infatti, tanto più è bassa la temperatura di conversione tanto più il campione risulta attivo, poiché il suo compito è appunto quello di abbassare l'energia di attivazione della reazione e quindi la temperatura a cui avviene la conversione (Aguila *et al.*, 2018). Dal grafico in **Figura 3.15** è possibile notare come, i composti ossidi binari cerio-rame (Ce_xCu_{1-x}O_y) mostrano tutti un'elevatissima attività catalitica, con delle curve di conversione del tutto confrontabili con quella del nostro catalizzatore di riferimento (Pt/CeO₂). In particolare, alcuni di essi (Ce₉₅Cu₅O_x e Ce_{97.5}Cu_{2.5}O_x), risultano avere anche prestazioni migliori del Pt/CeO₂, attribuibile al fatto che, tali catalizzatori, presentano delle aree superficiali specifiche (rispettivamente di 54 m²/g e 50 m²/g) maggiori rispetto a quella del Pt/CeO₂ (49 m²/g), dando una maggiore disponibilità di siti attivi.

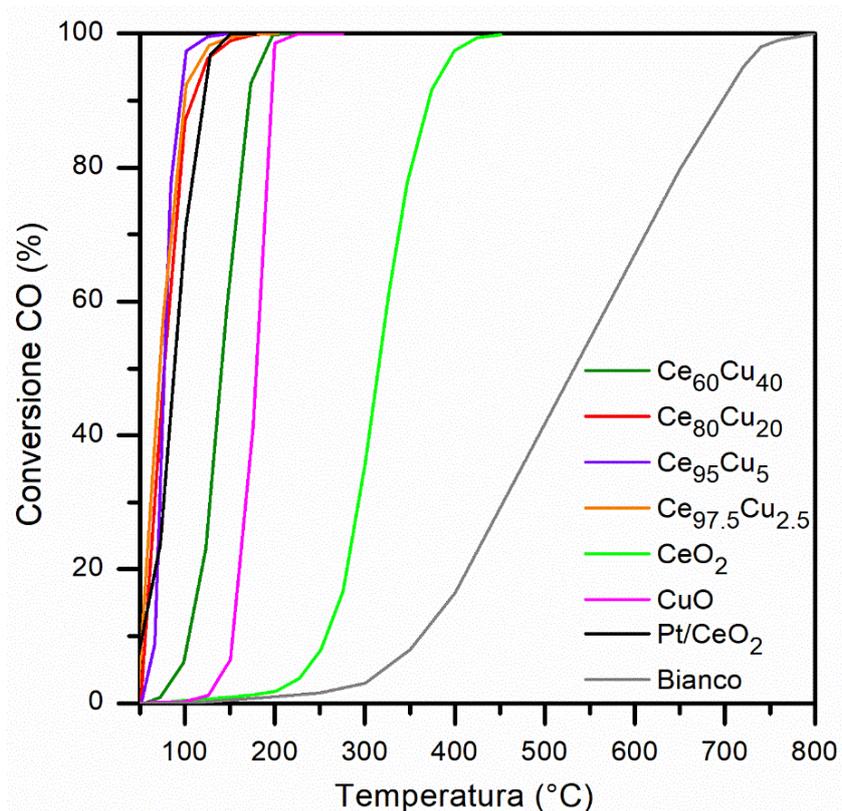


Figura 3.15: Curve di conversione percentuale del CO relative al test di abbattimento del monossido di carbonio

Per avere una stima quantitativa dell'attività catalitica dei vari campioni, anche in questo caso risulta utile riportare in (**Tabella 3.9**) valori di temperatura a cui si ha il 10%, 50% e 90% di conversione del monossido di carbonio (CO).

Tabella 3.9: Valori di temperatura per cui si ha una conversione del monossido di carbonio del 10%, 50% e 90%.

Campioni	T _{10%}	T _{50%}	T _{90%}
CuO	155	180	195
Ce ₆₀ Cu ₄₀ O _x	107	141	171
Ce ₈₀ Cu ₂₀ O _x	56	77	104
Ce ₉₅ Cu ₅ O _x	67	77	92
Ce _{97.5} Cu _{2.5} O _x	53	72	98
CeO ₂	258	315	370
Pt/CeO ₂	55	88	119
Bianco (no cat.)	365	535	685

I valori di temperatura mostrati in **Tabella 3.9** confermano l'elevata reattività del campione $Ce_{95}Cu_5O_x$, il quale, date le temperature di conversione, risulta essere un catalizzatore estremamente reattivo e si presta bene, oltre alle applicazioni automobilistiche, anche a diversi altri campi di applicazione che operano a basse temperature.

Infine, per testare la stabilità del catalizzatore più reattivo ($Ce_{95}Cu_5O_x$) vengono effettuati tre ulteriori cicli catalitici alle medesime condizioni, ottenendo le curve di conversione presenti in **Figura 3.16**, dalle quale si evince che il catalizzatore presenta un'ottima stabilità in termini di conversione.

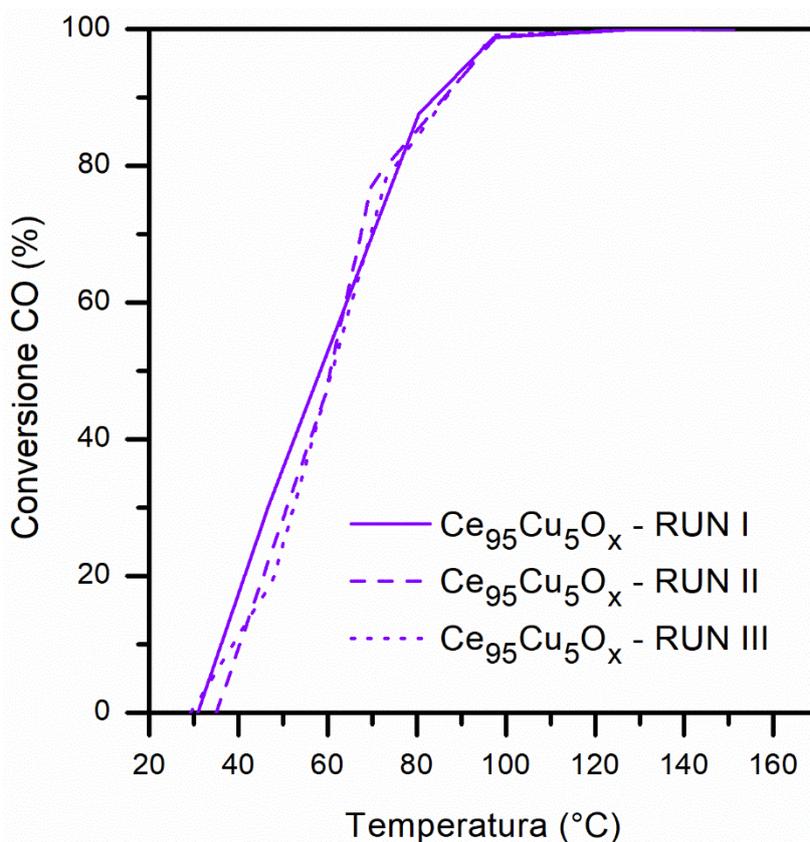


Figura 3.16: Curve di conversione percentuale del CO sui tre cicli catalitici ossidativi per testare la stabilità del campione più reattivo ($Ce_{95}Cu_5O_x$)

Tuttavia nel lavoro effettuato da (Piumetti *et al.*, 2017), i cui campioni (Ce_xCu_{1-x}) sono stati sintetizzati con la tecnica *solution combustion synthesis* e calcinati in forno a $600^\circ C$ per 20 min, presentano reattività differenti rispetto al nostro set di campioni, il quale è stato sintetizzato con la tecnica di co-precipitazione a temperatura ambiente mediante *multi inlet vortex reactor* e calcinato in forno a $650^\circ C$ per 4 ore. In particolare, nel lavoro di (Piumetti *et al.*, 2017) il catalizzatore più reattivo risulta essere il campione $Ce_{60}Cu_{40}O_x$, il quale però presenta valori di $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ e $T_{90\%}$ ben più alti rispetto al campione più reattivo del nostro set ($Ce_{95}Cu_5O_x$). Quindi, risulta lecito pensare che campioni simili, ma preparati con tecniche di sintesi differenti e calcinati con condizioni (temperatura e tempo) di pretrattamento differente, possono determinare un'attività catalitica più o meno elevata.

Le curve di conversione percentuale del monossido di carbonio ottenute nel lavoro di (Piumetti *et al.*, 2017) sono mostrate in **Figura 3.17**.

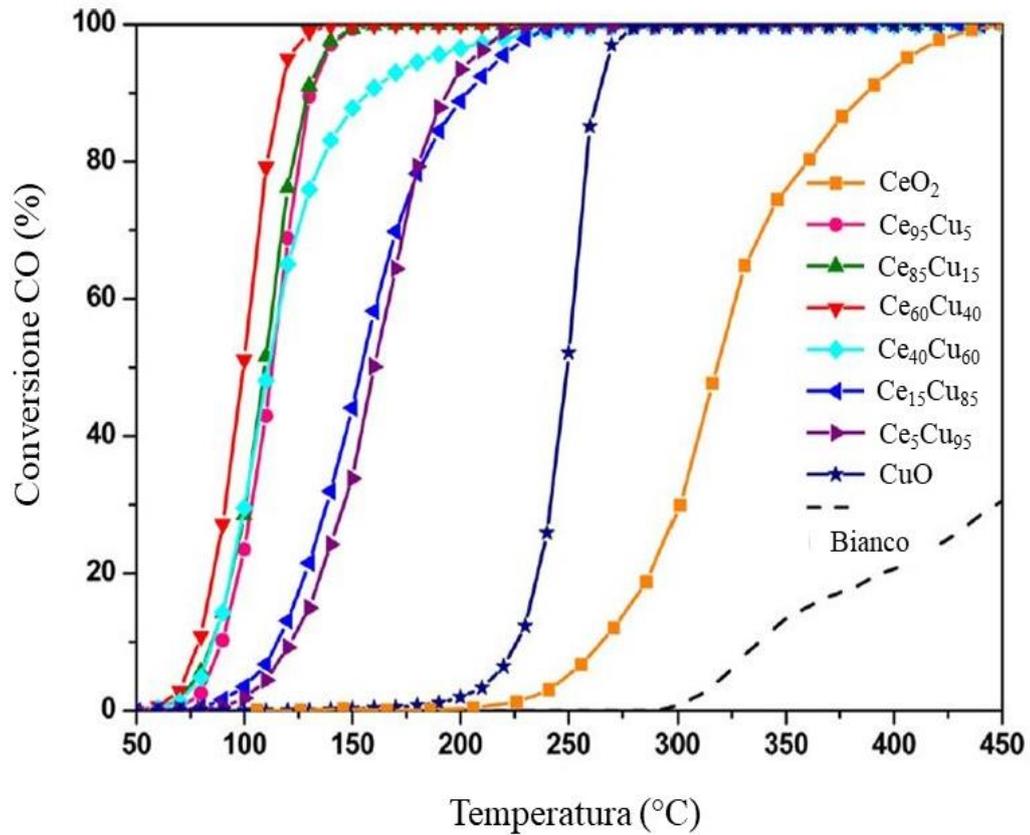


Figura 3.17: Curve di conversione percentuale del CO relative al test di abbattimento del monossido di carbonio modificate (Piumetti *et al.*, 2017)

Inoltre, per testare in maniera realistica l'attività del campione $Ce_{95}Cu_5O_x$, anche in questo caso viene supportato su due diversi supporti porosi (zeolite ZSM-5 desilicata e clinoptilolite), andando a valutare quanto la presenza dei supporti incide sull'attività catalitica del campione (**Figura 3.18**).

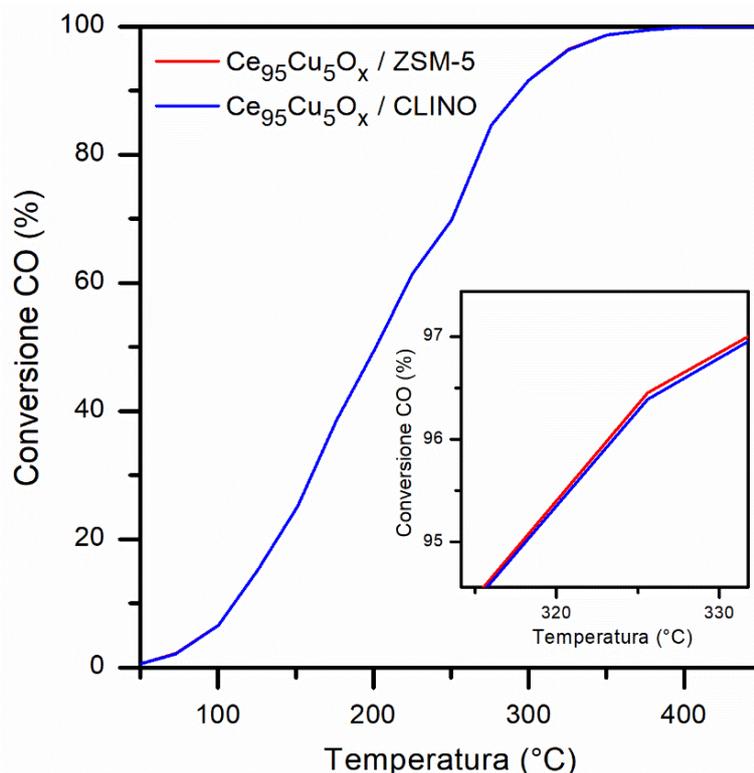


Figura 3.18: Curve di conversione percentuale del CO relative al test di abbattimento del monossido di carbonio in presenza del migliore dei campioni sintetizzati ($Ce_{95}Cu_5O_x$) supportato su due diversi supporti porosi (ZSM-5 desilicata e clinoptilolite)

Come possiamo notare, la presenza dei supporti abbassa significativamente l'attività del campione, la quale però rimane relativamente elevata. Inoltre, come è possibile notare dall'ingrandimento, le curve di conversione sono quasi del tutto sovrapposte, il che ci permette di concludere che dal punto di vista catalitico la scelta di uno dei due supporti è indifferente. Tuttavia, nella scelta del supporto, risulta utile andare a valutare altri parametri quali: la stabilità termica, che permette di evitare la sinterizzazione; una forte interazione supporto-catalizzatore ed infine, l'accesso ai siti attivi, ovvero una porosità aperta in modo che i siti siano accessibili al gas che deve reagire.

Riportiamo in Tabella 3.10 i valori di temperatura per cui si ha una conversione del monossido di carbonio del 10%, 50% e 90% con il campione sui due diversi supporti porosi.

Tabella 3.10: Valori di temperatura per cui si ha una conversione del monossido di carbonio del 10%, 50% e 90%.

Campioni	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
$Ce_{95}Cu_5O_x$ / ZSM-5	112	202	294
$Ce_{95}Cu_5O_x$ / CLINO	112	202	294

4 Conclusioni

Il presente studio di tesi è stato finalizzato ad individuare, all'interno di un set di campioni, quello con attività catalitiche più promettenti per l'ossidazione del particolato e del monossido di carbonio.

Come accennato nei vari capitoli, si tratta di materiali nanostrutturati a base ceria, dopati con atomi di rame a differenti percentuali atomiche, sintetizzati con la tecnica di sintesi di co-precipitazione mediante un *multi inlet vortex reactor*, calcinati a 650°C per 4 ore. Sono state effettuate diverse tecniche di analisi volte a caratterizzare i nostri campioni, ottenendo informazioni utili sulla morfologia della materia, sulla porosità, sulla struttura cristallina, sullo stato di ossidazione degli atomi superficiali, sui siti acidi superficiali, sul grado di riducibilità, ecc... Infine, i campioni sono stati testati per l'ossidazione dei due inquinanti ambientali presi in esame, ovvero il particolato carbonio e il monossido di carbonio, il cui impatto ambientale e sulla salute umana è diventato assai elevato.

La rimozione di tali inquinanti può essere effettuata mediante un'ossidazione completa, la quale però, per poter avvenire in assenza di opportuni catalizzatori, necessita di temperature estremamente elevate, che in alcuni campi applicativi viene difficile raggiungere, come nel caso del settore automobilistico. Inoltre, già da diversi anni alcuni materiali vengono impiegati nel settore automobilistico per la rimozione di tali inquinanti, si tratta di metalli nobili come il platino, palladio e rodio, i quali però risultano essere molto costosi, anche a causa della loro disponibilità. Per cui, ci si pone l'obiettivo di ricercare dei materiali con caratteristiche ed attività catalitiche simili (a volte anche migliori) a quelle offerte dai metalli nobili, ma con disponibilità più elevate e quindi con prezzi molto più ridotti (Piumetti *et al.*, 2016a; Dosa *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2020).

A tal proposito, sono stati scelti sistemi catalitici di ossidi misti, a base ceria dopati con rame, largamente studiati ed analizzati negli ultimi anni (Huang and Tsai, 2003; Cai *et al.*, 2012; Wu, Li and Overbury, 2012; Zhou, Wang and Liu, 2015; Piumetti *et al.*, 2016b; S Dey *et al.*, 2017), con diverse tecniche di sintesi (idrotermale, co-precipitazione e *solution combustion synthesis*) e con diverse condizioni di pretrattamento (temperatura, tempo, ecc...).

La composizione chimica dei catalizzatori influenza la struttura morfologica, le caratteristiche strutturali e, di conseguenza, anche le proprietà catalitiche. Infatti, nonostante l'ossido di rame puro sia caratterizzato da una bassa attività catalitica, l'aggiunta di un'adeguata quantità di rame finemente disperso nel reticolo cristallino della ceria apporta miglioramenti nelle proprietà catalitiche del materiale. I risultati ottenuti dalle analisi di caratterizzazione e dai test catalitici forniscono delle informazioni molto utili alla comprensione del lavoro svolto.

Dalle analisi morfologiche effettuate è emerso che l'aggiunta di rame con percentuali atomiche superiori o uguali al 20% ($\text{Ce}_{80}\text{Cu}_{20}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{60}\text{Cu}_{40}\text{O}_x$ e CuO) provoca la formazione di un catalizzatore in cui sono presenti due fasi cristalline: una individuata dall'ossido di cerio con nanocristalli di forma sferica dalle dimensioni dell'ordine di 15 nm; un'altra individuata dall'ossido di rame con cristalli di forma bi-piramidale a base quadrata dalle dimensioni dell'ordine di 72 nm. Per cui, in questo caso, il rame si presenta in forma segregata. Invece, l'aggiunta di rame con percentuali atomiche inferiori al 20% ($\text{Ce}_{95}\text{Cu}_5\text{O}_x$, $\text{Ce}_{97.5}\text{Cu}_{2.5}\text{O}_x$ e CeO_2) causa la formazione di un'unica fase cristallina, in cui il rame si inserisce all'interno del reticolo cristallino dell'ossido di cerio, provocando delle modifiche sia in termini strutturali che di dimensioni medie.

Dalle analisi di diffrazione a raggi X si ottengono degli spettri di diffrazione che confermano quanto detto sopra. Infatti, i campioni con percentuali atomiche superiori e uguali al 20% ($\text{Ce}_{80}\text{Cu}_{20}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{60}\text{Cu}_{40}\text{O}_x$ e CuO) presentano sia i picchi caratteristici dell'ossido di cerio, sia i picchi caratteristici dell'ossido di rame, a conferma del fatto che sono presenti le due fasi cristalline differenti. Invece, i campioni con percentuali atomiche inferiori al 20% ($\text{Ce}_{95}\text{Cu}_5\text{O}_x$, $\text{Ce}_{97.5}\text{Cu}_{2.5}\text{O}_x$ e CeO_2) presentano solamente i picchi caratteristici dell'ossido di cerio, confermando l'ipotesi di una sola fase cristallina.

L'analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X restituisce gli spettri di emissione, i quali consentono di valutare lo stato di ossidazione degli atomi superficiali dei campioni analizzati. Si ottiene uno spettro che presenta i picchi relativi agli orbitali 1s degli atomi di ossigeno superficiali ed un altro contenente i picchi relativi agli orbitali 3d degli atomi di cerio superficiali. Dalla deconvoluzione dei picchi dello spettro relativo agli atomi di ossigeno è possibile individuare le due specie di ossigeno presenti (ossigeno di *bulk* O_β e ossigeno di superficie O_α). Dalla deconvoluzione dei picchi dello spettro relativo agli atomi di cerio è possibile individuare lo stato di ossidazione del cerio. Il catalizzatore che mostra una maggiore percentuale atomica di ossigeno di superficie (O_α) ed una maggiore percentuale atomica di cerio con numero di ossidazione +3 (Ce^{3+}) risulta essere il campione $\text{Ce}_{95}\text{Cu}_5\text{O}_x$.

L'analisi di riduzione a temperatura programmata con idrogeno molecolare (H_2) permette di ottenere informazioni utili sulla riducibilità degli atomi superficiali dei campioni analizzati. Dalla suddetta analisi si evince che l'aggiunta di piccole quantità percentuali di rame nei composti a base di ceria aumenta notevolmente la riducibilità degli atomi superficiali di tali composti. Il catalizzatore che mostra la maggiore riducibilità è il campione $\text{Ce}_{95}\text{Cu}_5\text{O}_x$, il quale presenta picchi di riduzione a 200°C e a 260°C , rispetto agli ossidi puri che mostrano picchi di riduzione a temperature molto più elevate (540°C - 611°C).

La tecnica di analisi di desorbimento a temperatura programmata ci consente di determinare la distribuzione dei siti acidi presenti nel campione mediante desorbimento di anidride carbonica. Si ottengono dei profili di desorbimento in cui sono presenti i picchi di desorbimento al variare della temperatura, dai quali è possibile notare che gli ossidi di rame e di cerio puri presentano picchi di desorbimento a temperature più elevate. Invece, la presenza di rame come dopante all'interno della struttura della ceria permette di ottenere dei composti con picchi di desorbimento a temperature notevolmente più basse, che si traducono in un aumento di siti acidi superficiali nel materiale solido, portando ad una maggiore reattività del catalizzatore. In questo caso tutti i campioni cerio-rame ($\text{Ce}_x\text{Cu}_{1-x}$) analizzati mostrano picchi di desorbimento a temperature relativamente basse (144°C - 184°C) rispetto agli ossidi puri (634°C - 793°C).

Dall'analisi di porosimetria ad azoto molecolare (N_2) si ottengono informazioni utili riguardanti l'area superficiale specifica, il volume poroso e il diametro dei pori dei campioni analizzati. Le misure effettuate mostrano come l'ossido di rame pure abbia una bassissima area superficiale specifica ed un altrettanto basso volume poroso rispetto alla ceria pura che presenta valori relativamente elevati. Tuttavia, è possibile notare come l'aggiunta di piccole quantità percentuali di rame all'interno della struttura cristallina della ceria possa creare un composto con un'area superficiale ed un volume poroso più elevati della ceria stessa. Questo è il caso del catalizzatore $\text{Ce}_{95}\text{Cu}_5\text{O}_x$, con un'area superficiale specifica pari a $54 \text{ m}^2/\text{g}$ ed un volume poroso pari a $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Infine, tutti i campioni sono stati testati per l'ossidazione del particolato carbonioso e per l'ossidazione del monossido di carbonio. Questi test ci permettono di valutare l'attività catalitica dei campioni analizzati in base alla temperatura alla quale riescono a convertire gli

inquinanti in esame, effettuando un'ossidazione completa del particolato carbonioso e del monossido di carbonio in anidride carbonica.

Dai risultati ottenuti nel test di ossidazione del particolato carbonioso possiamo concludere che i campioni sintetizzati presentano una buona attività catalitica, del tutto paragonabile a quella del catalizzatore di riferimento platino supportato su ceria (Pt/CeO₂). Inoltre, il catalizzatore che mostra una reattività leggermente migliore degli altri risulta essere il campione Ce₆₀Cu₄₀O_x.

Il test di ossidazione del monossido di carbonio, invece, ci restituisce dei risultati ben più soddisfacenti. Infatti, dalle curve di conversione è possibile notare che alcuni campioni permettono di raggiungere l'ossidazione completa del monossido di carbonio a temperature prossime ai 100°C. In particolare, i valori di T₁₀, T₅₀ e T₉₀ ci consentono di individuare in maniera quantitativa il catalizzatore che presenta la migliore attività catalitica, ovvero il campione Ce₉₅Cu₅O_x, il quale permette di raggiungere il 90% di conversione a soli 92 °C, contro i 119°C del nostro catalizzatore di riferimento (Pt/CeO₂). Risultato che viene confermato dalla maggiore area superficiale specifica del catalizzatore Ce₉₅Cu₅O_x, pari a 54 m²/g, rispetto a quella del Pt/CeO₂, la quale risulta essere pari a 49 m²/g.

Infatti, nelle varie analisi di caratterizzazione, il campione Ce₉₅Cu₅O_x, ha mostrato delle caratteristiche chimico-fisiche migliori rispetto a tutti gli altri campioni. In particolare, dall'analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X, il campione Ce₉₅Cu₅O_x ha mostrato quantità relative delle specie Ce³⁺ e O_α maggiore rispetto a tutti gli altri campioni, il che vuol dire una maggiore quantità di atomi di cerio con stato di ossidazione +3 e di atomi di ossigeno superficiali. Ciò permette una maggiore mobilità degli elettroni favorendo l'adsorbimento dissociativo di O₂ nel solido (Piumetti *et al.*, 2016a) (Yang *et al.*, 2011). Nell'analisi di riduzione a temperatura programmata il campione Ce₉₅Cu₅O_x ha mostrato picchi di riduzione a 200°C e a 260°C, le più basse del set di campioni. Tali picchi sono attribuibili agli ioni rame con stato di ossidazione +2 (Cu²⁺) altamente dispersi nel reticolo della ceria. Infatti, piccoli agglomerati di rame fortemente interagenti con la ceria possono facilmente ridurla a temperatura più bassa (Trovarelli and Fornasiero, 2013) (Rakić and Damjanović, 2013). Infine, dall'analisi di desorbimento a temperatura programmata è emerso che il campione Ce₉₅Cu₅O_x mostra un quantitativo di anidride carbonica desorbita (3320 μmoli(CO₂)/g_{cat}) nettamente superiore rispetto agli altri campioni, indice del fatto che presenta un maggior quantitativo di siti acidi superficiali.

È possibile, quindi, affermare che il miglior catalizzatore per l'ossidazione del monossido di carbonio risulta essere il campione Ce₉₅Cu₅O_x, le cui prestazioni catalitiche vengono anche confermate da proprietà morfologiche e strutturali evidenziate nelle diverse analisi di caratterizzazione effettuate.

In conclusione, con il presente lavoro si può affermare che l'introduzione di piccole quantità percentuali di rame come dopante nella struttura cristallina di un composto a base di ceria può migliorare notevolmente l'attività catalitica del materiale. Inoltre, permettono di avere dei grandi vantaggi dal punto di vista economico rispetto ai catalizzatori tradizionali a base di metalli nobili, i quali risultano certamente più attivi, ma anche molto più costosi.

5 Riferimenti bibliografici

ACI (2020) *Unità Territoriale ACI di Pavia - Normativa CEE anti-inquinamento*. Available at: <http://www.up.aci.it/pavia/spip.php?article37> (Accessed: 1 November 2020).

Adler, J. (2005) ‘Ceramic diesel particulate filters’, *International Journal of Applied Ceramic Technology*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 429–439. doi: 10.1111/j.1744-7402.2005.02044.x.

Aguila, B. *et al.* (2018) ‘Lower Activation Energy for Catalytic Reactions through Host-Guest Cooperation within Metal-Organic Frameworks’, *Angewandte Chemie*. Wiley, 130(32), pp. 10264–10268. doi: 10.1002/ange.201803081.

Aguila *et al.* (1991) *Aguila: Proposed regulations for California phase...* - Google Scholar. Available at: [https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Proposed Regulations for California Phase 2 Reformulated Gasoline&publication_year=1991&author=J. Aguila&author=N. Chan&author=J. Courtis](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Proposed+Regulations+for+California+Phase+2+Reformulated+Gasoline&publication_year=1991&author=J.+Aguila&author=N.+Chan&author=J.+Courtis) (Accessed: 29 October 2020).

Almanza, V. H., Molina, L. T. and Sosa, G. (2012) ‘Soot and SO₂ contribution to the supersites in the MILAGRO campaign from elevated flares in the Tula Refinery’, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(21), pp. 10583–10599. doi: 10.5194/acp-12-10583-2012.

Andana, T. *et al.* (2016) ‘CO and Soot Oxidation over Ce-Zr-Pr Oxide Catalysts’, *Nanoscale Research Letters*. Springer New York LLC, 11(1). doi: 10.1186/s11671-016-1494-6.

Aspromonte, S., Engineering, A. B.-J. of E. C. and 2019, U. (2019) ‘Improving of cold-start and combustion emissions in lean NO conditions with active and selective AgAl mesoporous catalysts’, *Elsevier*. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343719301186?casa_token=asvBahcdAQkA AAAA:K9OGITVE9FUToFENM48BQb12WYjlxboxfS2Vr_wsORHnJb6Wnixr4TG4JmJhkFU_ZaMvBHZXHIA (Accessed: 29 October 2020).

Bensaid, S. *et al.* (2016) ‘Catalytic Oxidation of CO and Soot over Ce-Zr-Pr Mixed Oxides Synthesized in a Multi-Inlet Vortex Reactor: Effect of Structural Defects on the Catalytic Activity’, *Nanoscale Research Letters*. Springer New York LLC, 11(1), p. 494. doi: 10.1186/s11671-016-1713-1.

Bera, P. *et al.* (2003) ‘Promoting effect of CeO₂ in combustion synthesized Pt/CeO₂ catalyst for CO oxidation’, *Journal of Physical Chemistry B*. American Chemical Society, 107(25), pp. 6122–6130. doi: 10.1021/jp022132f.

Cai, L. N. *et al.* (2012) ‘The choice of precipitant and precursor in the co-precipitation synthesis of copper manganese oxide for maximizing carbon monoxide oxidation’, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Elsevier, 360, pp. 35–41. doi: 10.1016/j.molcata.2012.04.003.

Carugno, M. *et al.* (2016) ‘Air pollution exposure, cause-specific deaths and hospitalizations in a highly polluted Italian region’, *Environmental Research*. Academic Press Inc., 147, pp. 415–424. doi: 10.1016/j.envres.2016.03.003.

Cerda, A. A. and García, L. Y. (2010) ‘Hypothetical health and economic benefits associated with a reduction in air pollution in a Chilean city (Talca)’, *Revista Medica de Chile*. Sociedad Medica de Santiago, 138(11), pp. 1395–1402. doi: 10.4067/s0034-98872010001200008.

Chen, C. and Jiang, X. (2020) ‘Molecular dynamics simulation of soot formation during diesel combustion with oxygenated fuel addition’, *Physical chemistry chemical physics: PCCP*. NLM (Medline), 22(36), pp. 20829–20836. doi: 10.1039/d0cp01917h.

Chen, D. *et al.* (2017) ‘Investigation of the role of surface lattice oxygen and bulk lattice oxygen migration of cerium-based oxygen carriers: XPS and designed H₂-TPR characterization’, *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 218, pp. 249–259. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.06.053.

Chen, R. *et al.* (2011) ‘Ambient carbon monoxide and daily mortality in three Chinese cities: The China Air Pollution and Health Effects Study (CAPES)’. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.08.029.

Chen, R. *et al.* (2012) ‘Associations between short-term exposure to nitrogen dioxide and mortality in 17 Chinese cities: The China Air Pollution and Health Effects Study (CAPES)’, *Environment International*. Elsevier Ltd, 45(1), pp. 32–38. doi: 10.1016/j.envint.2012.04.008.

Chen, Y. *et al.* (2018) ‘Emissions of automobiles fueled with alternative fuels based on engine technology: A review’, *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*. Periodical Offices of Chang-an University, pp. 318–334. doi: 10.1016/j.jtte.2018.05.001.

CNR (2020) *I-ZEB*. Available at: http://zeb.mi.imati.cnr.it/open_item_page.php?db_name=i_zeb&item_idk=LDB-000000046 (Accessed: 3 November 2020).

Cole, K. J. *et al.* (2010) ‘Copper manganese oxide catalysts modified by gold deposition: The influence on activity for ambient temperature carbon monoxide oxidation’, *Catalysis Letters*, 138(3–4), pp. 143–147. doi: 10.1007/s10562-010-0392-2.

Cong Ge, J. *et al.* (2018) ‘Reducing volatile organic compound emissions from diesel engines using canola oil biodiesel fuel and blends’, *Fuel*. doi: 10.1016/j.fuel.2018.01.045.

Consiglio dell’Unione europea (2020) *Limiti nazionali di emissione riveduti (direttiva NEC) - Consilium*. Available at: <https://www.consilium.europa.eu/it/policies/clean-air/national-emission-ceilings/> (Accessed: 1 November 2020).

Crutzen, P. J. and Andreae, M. O. (2016) ‘Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles’, in: Springer, Cham, pp. 165–188. doi: 10.1007/978-3-319-27460-7_7.

Cvetanović, R. J. and Amenomiya, Y. (1967) ‘Application of a Temperature-Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies’, *Advances in Catalysis*. Academic Press, 17(C), pp. 103–149. doi: 10.1016/S0360-0564(08)60686-0.

Dey, S *et al.* (2017) ‘Effect of nitrate metal (Ce, Cu, Mn and Co) precursors for the total oxidation of carbon monoxide’, *Elsevier*. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405653716302147> (Accessed: 29 October 2020).

Dey, Subhashish *et al.* (2017) ‘Study of Hopcalite (CuMnOx) Catalysts Prepared Through A Novel Route for the Oxidation of Carbon Monoxide at Low Temperature’, *ejournal2.undip.ac.id*. doi: 10.9767/bcrec.12.3.882.393.

Dey, S. *et al.* (2019a) ‘Ambient temperature complete oxidation of carbon monoxide using hopcalite catalysts for fire escape mask applications’, *Advanced Composites and Hybrid Materials*. Springer Science and Business Media LLC, 2(3), pp. 501–519. doi: 10.1007/s42114-019-00108-5.

Dey, S. *et al.* (2019b) ‘Application of hopcalite catalyst for controlling carbon monoxide emission at cold-start emission conditions’, *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*. Periodical Offices of Chang-an University, pp. 419–440. doi: 10.1016/j.jtte.2019.06.002.

Dosa, M. *et al.* (2018) ‘Novel Mn–Cu-Containing CeO₂ Nanopolyhedra for the Oxidation of CO and Diesel Soot: Effect of Dopants on the Nanostructure and Catalytic Activity’, *Catalysis Letters*. Springer New York LLC, 148(1), pp. 298–311. doi: 10.1007/s10562-017-2226-y.

Dosa, M. *et al.* (2019) ‘Novel Mn-Cu-Containing CeO₂ Nanopolyhedra for the Oxidation of CO and Diesel Soot (Part II): Effect of Oxygen Concentration on the Catalytic Activity’, *Catalysis Letters*, 149, pp. 107–118. doi: 10.1007/s10562-018-2591-1.

Faiz, A., Weaver, C. S. and Walsh, M. P. (1996) *Air pollution from motor vehicles, Air pollution from motor vehicles*. The World Bank. doi: 10.1596/0-8213-3444-1.

- Faure, B. and Alphonse, P. (2015) 'Co-Mn-oxide spinel catalysts for CO and propane oxidation at mild temperature', *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 180, pp. 715–725. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.019.
- Fawole, O. G., Cai, X. M. and Mackenzie, A. R. (2016) 'Gas flaring and resultant air pollution: A review focusing on black carbon', *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, pp. 182–197. doi: 10.1016/j.envpol.2016.05.075.
- Fino, D. (2007) 'Diesel emission control: Catalytic filters for particulate removal', *Science and Technology of Advanced Materials*. Taylor & Francis, 8(1–2), pp. 93–100. doi: 10.1016/j.stam.2006.11.012.
- Gao, J. *et al.* (2019) 'Review of thermal management of catalytic converters to decrease engine emissions during cold start and warm up', *Elsevier*. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431118336081> (Accessed: 29 October 2020).
- Ghaffari, A. *et al.* (2008) 'Adaptive Fuzzy Control for Air-Fuel Ratio of Automobile Spark Ignition Engine', *undefined*.
- Huang, T. J. and Tsai, D. H. (2003) 'CO oxidation behavior of copper and copper oxides', *Catalysis Letters*, 87(3–4), pp. 173–178. doi: 10.1023/A:1023495223738.
- Ilaria Aloisi, Giuliana Taglieri, P. U. F. (2013) *Caratterizzazione strutturale e morfologica di sorbenti dell'anidride carbonica.*, *ENEA e Ministero dello sviluppo economico*. Available at: <http://docplayer.it/38302221-Caratterizzazione-strutturale-e-morfologica-di-sorbenti-dell-anidride-carbonica-ilaria-alloisi-giuliana-taglieri-pier-ugo-foscolo.html> (Accessed: 3 November 2020).
- Iodice, P. and Senatore, A. (2012) 'Analysis of a scooter emission behavior in cold and hot conditions: modelling and experimental investigations'. Available at: <https://www.sae.org/publications/technical-papers/content/2012-01-0881/> (Accessed: 29 October 2020).
- Iodice, P. and Senatore, A. (2015) 'Appraisal of pollutant emissions and air quality state in a critical Italian region: Methods and results', *Environmental Progress and Sustainable Energy*. John Wiley and Sons Inc., 34(5), pp. 1497–1505. doi: 10.1002/ep.12149.
- Iodice, P. and Senatore, A. (2016) 'A numerical-experimental approach to assess emission performance of new generation engines during the cold transient', *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*. doi: 10.15282/ijame.13.3.2016.6.0296.
- Ismaila, S. O. *et al.* (2013) *ON VEHICULAR EMISSIONS OF PETROL AND DIESEL ENGINES*. Annals of Faculty of Engineering Hunedoara-International Journal of Engineering, University Politehnica Timisoara, Romania. Available at: <http://repository.fuoye.edu.ng/handle/123456789/1260> (Accessed: 29 October 2020).
- Jiaqiang, E. *et al.* (2019) 'Effect analysis on cold starting performance enhancement of a diesel engine fueled with biodiesel fuel based on an improved thermodynamic model', *Elsevier*. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030626191930621X?casa_token=oLR_i0otb6gAAA:NhBRoEcMVLr34ZOXtH73JSyP2zZ6mnI6JAeJ4qt-mb4ni-uP-cfZ8LFBbW0mlGWAeWdR92U2LQ (Accessed: 29 October 2020).
- John F. Watts (1994) 'X-ray photoelectron spectroscopy', *Vacuum*. Pergamon, 45(6–7), pp. 653–671. doi: 10.1016/0042-207X(94)90107-4.
- Krämer, M. *et al.* (2006) 'Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst', *Applied Catalysis A: General*. Elsevier, 302(2), pp. 257–263. doi: 10.1016/j.apcata.2006.01.018.
- Laha, S. C. and Ryoo, R. (2003) 'Synthesis of thermally stable mesoporous cerium oxide with nanocrystalline frameworks using mesoporous silica templates', *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 3(17), pp. 2138–2139. doi: 10.1039/b305524h.

- Latza, U., Gerdes, S. and Baur, X. (2009) 'Effects of nitrogen dioxide on human health: Systematic review of experimental and epidemiological studies conducted between 2002 and 2006', *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. Urban & Fischer, 212(3), pp. 271–287. doi: 10.1016/j.ijheh.2008.06.003.
- Levine, J. S. (2003) 'Burning domestic issues', *Nature*, pp. 28–29. doi: 10.1038/423028a.
- Li, L. *et al.* (2019) 'Effect of clamping stress on Cold Start Performance of PEMFC', *Elsevier*. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610219304242> (Accessed: 29 October 2020).
- Li, X. *et al.* (2015) 'Air pollution from polycyclic aromatic hydrocarbons generated by human activities and their health effects in China'. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.05.077.
- Lin, C. *et al.* (2020) 'A new perspective on the spatial, temporal, and vertical distribution of biomass burning: quantifying a significant increase in CO emissions', *Environmental Research Letters*. IOP Publishing, 15(10), p. 104091. doi: 10.1088/1748-9326/abaa7a.
- Ma, Y. *et al.* (2011) 'Fine particulate air pollution and daily mortality in Shenyang, China', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 409(13), pp. 2473–2477. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.03.017.
- MacKay, D. (2008) *Sustainable Energy - without the hot air*. Available at: <https://www.repository.cam.ac.uk/handle/1810/217849> (Accessed: 28 October 2020).
- Malhi, Y. *et al.* (2008) 'Climate change, deforestation, and the fate of the Amazon', *Science*, pp. 169–172. doi: 10.1126/science.1146961.
- Mayer, H. (1999) 'Air pollution in cities', in *Atmospheric Environment*. Pergamon, pp. 4029–4037. doi: 10.1016/S1352-2310(99)00144-2.
- MedicalExpo (2020) *Microscopi da banco Carl Zeiss*. Available at: <https://www.medicalexpo.it/prodotto-fabbricante/microscopio-banco-carl-zeiss-29744-4.html> (Accessed: 3 November 2020).
- Di Michele (2020) *Microscopio Elettronico a Scansione, Dipartimento di Fisica*. Available at: <https://slideplayer.it/slide/980923/> (Accessed: 3 November 2020).
- Micromeritics - BET (2020) *TriStar II Series2 | BET Mesopore Surface Area*. Available at: <https://www.micromeritics.com/Product-Showcase/TriStar-II-Series/TriStar-II-Series2.aspx> (Accessed: 3 November 2020).
- Micromeritics - TPR (2020) *Application Note Temperature-Programmed Reduction Using the AutoChem*. Available at: www.micromeritics.com (Accessed: 3 November 2020).
- Microscopia elettronica da banco (2020) *Come funziona l'analisi EDX nel microscopio elettronico a scansione(SEM)*. Available at: <http://www.microscopiaelettronicaadabanco.it/analisi-edx-nel-microscopio-sem> (Accessed: 3 November 2020).
- Mirzaei, A. *et al.* (2003) 'Ambient temperature carbon monoxide oxidation using copper manganese oxide catalysts: effect of residual Na⁺ acting as catalyst poison', *Elsevier*. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736702002315?casa_token=sApJog45roAAA:AAA:-aLdl62_i4TthweF3eRmN_uRsfv6hZ7yq8kcKSrugA-X4xw_YJyN5abXHdaKgIjPKVQ5woK4Ig (Accessed: 29 October 2020).
- Morgan, K. *et al.* (2010) 'TAP studies of CO oxidation over CuMnOX and Au/CuMnOX catalysts', *Elsevier*. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951710002952?casa_token=8_1_ehN1dpAAA:AAAA:yF8yhnZdORjNRHZI9R61ynxxrDj7g1pK5u8fiIUX6X2Js7mQXG2_lgbMcPRfrxYDjXwKGb_f4zQ (Accessed: 29 October 2020).
- Newsauto (2020) *Normative Euro 1, Euro 2, Euro 3, Euro 4, Euro 6, guida antinquinamento*. Available

at: <https://www.newsauto.it/guide/normative-antiquamento-guida-euro-1-2-3-4-5-6-2020-176063/> (Accessed: 2 November 2020).

Orellano, P. *et al.* (2018) ‘Association of outdoor air pollution with the prevalence of asthma in children of Latin America and the Caribbean: A systematic review and meta-analysis’, *Journal of Asthma*. Taylor and Francis Ltd, pp. 1174–1186. doi: 10.1080/02770903.2017.1402342.

Palanisamy, B. and Paul, B. (2012) ‘Continuous flow synthesis of ceria nanoparticles using static T-mixers’, *Chemical Engineering Science*. Pergamon, 78, pp. 46–52. doi: 10.1016/j.ces.2012.04.032.

Pardo, M. *et al.* (2016) ‘Repeated exposures to roadside particulate matter extracts suppresses pulmonary defense mechanisms, resulting in lipid and protein oxidative damage’, *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 210, pp. 227–237. doi: 10.1016/j.envpol.2015.12.009.

Patrick, G. *et al.* (2004) ‘The potential for use of gold in automotive pollution control technologies: A short review’, in *Topics in Catalysis*. Springer Netherlands, pp. 273–280. doi: 10.1023/b:toca.0000029762.14168.d8.

Piumetti, M. *et al.* (2016a) ‘Nanostructured ceria-zirconia catalysts for CO oxidation: Study on surface properties and reactivity’, *Applied Catalysis B: Environmental*, 197, pp. 35–46. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.02.023.

Piumetti, M. *et al.* (2016b) ‘Nanostructured ceria-zirconia catalysts for CO oxidation: Study on surface properties and reactivity’, *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 197, pp. 35–46. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.02.023.

Piumetti, M. *et al.* (2017) ‘Cerium-copper oxides prepared by solution combustion synthesis for total oxidation reactions: From powder catalysts to structured reactors’, *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 205, pp. 455–468. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.12.054.

POLICY (2016) *INDIA BHARAT STAGE VI EMISSION STANDARDS*, *theicct.org*. Available at: <http://egazette.nic.in/WriteReadData/2016/168300.pdf> (Accessed: 29 October 2020).

Pulkrebek, W. W. (2004) ‘Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine, 2nd Ed.’, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. ASME International, 126(1), pp. 198–198. doi: 10.1115/1.1669459.

Quattroruote (2020) *Filtro antiparticolato: cos’è, a cosa serve e come si rigenera quando si intasa - Componenti Auto*. Available at: <https://www.quattroruote.it/guide/componenti-auto/Filtro-Antiparticolato.html> (Accessed: 2 November 2020).

Rakić, V. and Damjanović, L. (2013) ‘Temperature-Programmed Desorption (TPD) Methods’, in Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 131–174. doi: 10.1007/978-3-642-11954-5_4.

Raphulu, M. C. (2004) *CATALYTIC OXIDATION OF CARBON MONOXIDE AND METHANE WITH GOLD-BASED CATALYSTS*. Available at: <https://core.ac.uk/download/pdf/39664058.pdf> (Accessed: 29 October 2020).

Raub, J. A. *et al.* (2000) *Carbon monoxide poisoning-a public health perspective*, *Toxicology*. Available at: www.elsevier.com/locate/toxicol (Accessed: 2 November 2020).

Roberts, A. *et al.* (2014) ‘Internal combustion engine cold-start efficiency: A review of the problem, causes and potential solutions’, *Elsevier*. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890414001939> (Accessed: 29 October 2020).

Royer, S. and Duprez, D. (2011) ‘Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides’, *ChemCatChem*, 3(1), pp. 24–65. doi: 10.1002/cctc.201000378.

Ryou, Y. S. *et al.* (2019) ‘Effect of reduction treatments (H₂ vs. CO) on the NO adsorption ability and the physicochemical properties of Pd/SSZ-13 passive NO_x adsorber for cold start application’, *Applied Catalysis A: General*. Elsevier B.V., 569, pp. 28–34. doi: 10.1016/j.apcata.2018.10.016.

Samir, R. P. *et al.* (2017) *Caratterizzazione di catalizzatori a base di ceria mediante spettroscopia Raman 'in operando'*.

Di Sarli, V. *et al.* (2017) 'Ceria-coated diesel particulate filters for continuous regeneration', *AIChE Journal*. John Wiley and Sons Inc., 63(8), pp. 3442–3449. doi: 10.1002/aic.15688.

ScienceDirect Topics (2019) *X-Ray Diffraction - an overview*. Available at: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/x-ray-diffraction> (Accessed: 3 November 2020).

van Setten, B. A. A. L., Makkee, M. and Moulijn, J. A. (2001) 'Science and technology of catalytic diesel particulate filters', *Catalysis Reviews*. Taylor & Francis Group, 43(4), pp. 489–564. doi: 10.1081/CR-120001810.

Van Setten, B. A. A. L., Makkee, M. and Moulijn, J. A. (2001) 'Science and technology of catalytic diesel particulate filters', *Catalysis Reviews*. Taylor & Francis Group, 43(4), pp. 489–564. doi: 10.1081/CR-120001810.

Shen, G. *et al.* (2012) 'Emission factors, size distributions, and emission inventories of carbonaceous particulate matter from residential wood combustion in rural china', *Environmental Science and Technology*. American Chemical Society, 46(7), pp. 4207–4214. doi: 10.1021/es203957u.

Solsona, B. *et al.* (2004) 'Improvement of the catalytic performance of CuMnOx catalysts for CO oxidation by the addition of Au', *pubs.rsc.org*. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2004/nj/b315391f> (Accessed: 29 October 2020).

Sonibare, J. A. *et al.* (2010) 'Air quality index pattern around petroleum production facilities', *Management of Environmental Quality: An International Journal*. Emerald Group Publishing Ltd., 21(3), pp. 379–392. doi: 10.1108/14777831011036920.

Tec.eurolab (2020) *Microanalisi EDS*. Available at: <https://www.tec-eurolab.com/eu-it/microanalisi-eds.aspx> (Accessed: 3 November 2020).

Teles Aragão Campos, P. *et al.* (2020) 'Cerium-zirconium mixed oxide nanostructures for diesel soot oxidation: Synthesis and effect of structure', *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 10(46), pp. 27428–27438. doi: 10.1039/d0ra05130f.

Torres, R. *et al.* (2021) 'Global Journal of Environmental Science and Management The effect of short-term of fine particles on daily respiratory emergency in cities contaminated with wood smoke', *Global J. Environ. Sci. Manage.* GJESM Publisher, 7(1), pp. 15–32. doi: 10.22034/gjesm.2021.01.02.

Trovarelli, A. and Fornasiero, P. (2013) 'Catalysis by ceria and related materials'. Available at: <https://books.google.com/books?hl=it&lr=&id=7DW6CgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&ots=TUjit5OtJQ&sig=G17Bh-tpI8HQWTVqKNCIVaPm3tk> (Accessed: 18 November 2020).

United States Environmental Protection Agency (2018) *Overview of Greenhouse Gases | Greenhouse Gas (GHG) Emissions | US EPA*. Available at: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#carbon-dioxide> (Accessed: 1 November 2020).

UR Pillai, S. D. (2006) 'Room temperature oxidation of carbon monoxide over copper oxide catalyst', *Elsevier*. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337305004030?casa_token=Xabj42EGkPoA AAAA:Sw2u0aF15dhG-g6979LH5FJRo6utCYcb9jeQBzb6-pW76eA5DB4f2b8_vJCR1cdsqy3Ds8csBA (Accessed: 29 October 2020).

Valavanidis, A., Fiotakis, K. and Vlachogianni, T. (2008) 'Airborne particulate matter and human health: Toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms', *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*. Taylor & Francis Group, pp. 339–362. doi: 10.1080/10590500802494538.

Warren, B. E. (1941) 'Determination of Constitution Diagrams with X', *Elements of X-Ray Diffraction American Journal of Physics*, 12, p. 394. doi: 10.1063/1.1712915.

WikiToLearn (2020) *Corso:Fisica moderna/Raggi X/Esperimento di Bragg*. Available at: https://it.wikitolearn.org/Corso:Fisica_moderna/Raggi_X/Esperimento_di_Bragg (Accessed: 3 November 2020).

Wu, Z., Li, M. and Overbury, S. H. (2012) 'On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes', *Journal of Catalysis*. Academic Press, 285(1), pp. 61–73. doi: 10.1016/j.jcat.2011.09.011.

Yang, F. *et al.* (2011) 'CO oxidation on inverse CeO_x/Cu(111) Catalysts: High catalytic activity and ceria-promoted dissociation of O₂', *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society, 133(10), pp. 3444–3451. doi: 10.1021/ja1087979.

Yanowitz, J. and McCormick, R. L. (2009) 'Effect of E85 on tailpipe emissions from light-duty vehicles', *Journal of the Air and Waste Management Association*. Taylor and Francis Inc., pp. 172–182. doi: 10.3155/1047-3289.59.2.172.

Yusuf, A., Engineering, F. I.-C. S. in T. and 2019, U. (2019) 'Effect of cold start emissions from gasoline-fueled engines of light-duty vehicles at low and high ambient temperatures: recent trends', *Elsevier*. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214157X18304301> (Accessed: 29 October 2020).

Zhao, H. *et al.* (2020) 'Design of CeMnCu ternary mixed oxides as soot combustion catalysts based on optimized Ce/Mn and Mn/Cu ratios in binary mixed oxides', *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 268, p. 118422. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118422.

Zhou, L. *et al.* (2019) 'An Experimental Investigation on Low Load Combustion Stability and Cold-Firing Capacity of a Gasoline Compression Ignition Engine', *Engineering*. Elsevier Ltd, 5(3), pp. 558–567. doi: 10.1016/j.eng.2018.12.010.

Zhou, Y., Wang, Z. and Liu, C. (2015) 'Perspective on CO oxidation over Pd-based catalysts', *Catalysis Science and Technology*. Royal Society of Chemistry, pp. 69–81. doi: 10.1039/c4cy00983e.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il prof. Marco Piumetti, il prof. Nunzio Russo e il prof. Samir Bensaid, per avermi dato la possibilità di svolgere un lavoro di tesi sperimentale su una tematica molto interessante, mettendo a mia disposizione tutti i mezzi necessari e fornendomi tutte le informazioni utili mediante delle riunioni periodiche.

Tengo, inoltre, a ringraziare la dottoranda Melodj Dosa, per la sua massima disponibilità e il suo costante supporto, fornendomi le informazioni necessarie per svolgere le attività di laboratorio e per realizzare la presente monografia di laurea.

Ringrazio i miei colleghi di corso, con i quali ho potuto condividere importanti periodi di studio e divertenti momenti di svago.

Un particolare ringraziamento va alla mia famiglia e a tutte le persone a me care, che hanno sempre creduto in me e che non hanno mai smesso di sostenermi.

Infine, un ringraziamento speciale va alla mia ragazza, la quale è sempre stata al mio fianco, condividendo con me ogni singolo traguardo raggiunto.