

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria chimica e
dei processi sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

**Ossidazione catalitica del metano
con catalizzatori nanostrutturati:
effetti cooperativi tra le diverse fasi catalitiche.**



Relatori

prof. Samir Bensaid
prof. Piumetti Marco

Candidato

Laura De Vittorio

Anno Accademico 2020-2021

Indice

1	Introduzione	1
2	Stato dell'arte	3
2.1	Metano e sostenibilità	3
2.1.1	Il ruolo dei VOC	3
2.1.2	Ossidazione catalitica del metano	4
2.2	Il palladio come catalizzatore	5
2.2.1	Ciclo redox del palladio	5
2.2.2	Ossidazione del metano e fase attiva	11
2.3	Ceria come supporto per il palladio per l'ossidazione del metano	14
2.3.1	Scelta del supporto	14
2.3.2	La ceria	16
2.3.3	Ceria alla nanoscala	18
	Interfaccia ceria-palladio	19
	Strutture di PdO nella ceria	20
2.3.4	Ossidazione del metano su catalizzatori Pd/Ceria	21
2.4	Disattivazione di catalizzatori palladio/ceria	25
2.5	Effetto del doping con praseodimio	28
3	Metodi e strumentazione	29
3.1	Sintesi dei catalizzatori	29
3.1.1	Sintesi idrotermale	29
3.1.2	Impregnazione con palladio	30
3.2	Caratterizzazione	30
3.2.1	Fisisorbimento di azoto	30
3.2.2	Diffrazione dei raggi X (XRD)	30
3.2.3	Microscopia elettronica a scansione (FESEM)	32
3.2.4	Riduzione in temperatura programmata con idrogeno	32
3.2.5	Spettroscopia di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)	33
3.2.6	Ossidazione in temperatura programmata (TPO)	33
3.2.7	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ex-situ	33
3.3	Test catalitici	34

4	Punto di partenza	37
4.1	Caratterizzazione	37
4.1.1	Fisisorbimento di azoto	37
4.1.2	Microscopia elettronica a scansione (FESEM)	38
4.1.3	Diffrazione dei raggi X (XRD)	38
4.1.4	Riduzione in temperatura programmata con idrogeno	41
4.2	Test catalitici in condizioni dry	43
5	Risultati dello studio sperimentale	47
5.1	Caratterizzazione	47
5.1.1	Fisisorbimento di azoto	47
5.1.2	Microscopia elettronica a scansione (FESEM)	48
5.1.3	Diffrazione dei raggi X (XRD)	49
5.1.4	Riduzione in temperatura programmata con idrogeno	50
5.1.5	Spettroscopia di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)	52
5.1.6	Ossidazione in temperatura programmata (TPO)	53
5.1.7	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ex-situ	58
5.2	Test catalitici in presenza di acqua	63
6	Conclusioni	67
	Bibliografia	68

Capitolo 1

Introduzione

La maggiore consapevolezza del cambiamento climatico ha portato, negli ultimi anni, ad un aumento della ricerca e dello sviluppo di tecnologie che riducano il più possibile le emissioni di inquinanti.

In particolare, nei settori automotive e della generazione di energia, il gas naturale è visto come un combustibile alternativo al petrolio e al carbone in quanto garantisce una minore produzione di CO_2 , CO , NO_x , SO_x e particolato [1]. Il metano, però, è un potente gas serra, con un GWP (Global Warming Potential) 28 volte maggiore di quello dell'anidride carbonica nell'arco di 100 anni [2; 3]. La tecnologia più efficiente per il controllo delle sue emissioni risulta l'ossidazione catalitica.

Il lavoro di questa tesi si basa sullo studio di sistemi Pd/ceria-praseodimia con lo scopo di caratterizzare questi nuovi materiali, valutando in particolare le interazioni tra metallo nobile e supporto. Questi catalizzatori sono stati poi testati per l'ossidazione del metano. Il Capitolo 2 espone una ricerca bibliografica volta a descrivere le problematiche legate alle emissioni di metano, le caratteristiche della reazione di combustione catalitica e i principali catalizzatori utilizzati. In questo contesto, i catalizzatori a base palladio sono riconosciuti come i materiali più efficienti e attivi per l'abbattimento del metano [4], anche se alcuni aspetti, come la ricerca della fase attiva, devono ancora essere approfonditi. La scelta della ceria come supporto ha riscosso un interesse crescente grazie alle sue proprietà redox, in quanto apparentemente in grado anche di stabilizzare le fasi di palladio particolarmente attive [5].

Inoltre, secondo la letteratura, la deposizione di platino su un supporto di ceria-praseodimia, rispetto alla ceria pura, consente di mantenere il metallo nobile maggiormente ossidato [6]: l'uso di questi supporti risulta quindi promettente per incrementare la stabilità termica del catalizzatore, riducendo la diminuzione dell'attività catalitica legata alla transizione PdO/Pd ad alta temperatura.

Il Capitolo 3 è incentrato sulla descrizione delle tecniche di preparazione dei catalizzatori, delle analisi di caratterizzazione e dei test catalitici. Per questo lavoro, supporti ceria praseodimia con diversa composizione – $Ce(1-X)Pr(X)$ con $X = 0, 10, 25, 50$ e 100 – sono ottenuti con sintesi idrotermale. Il palladio è aggiunto al 2% in peso mediante Incipient Wetness Impregnation. I catalizzatori sono infine calcinati a $900^\circ C$, in modo da essere adatti ad applicazioni a temperature elevate.

Il punto di partenza, necessario per comprendere i risultati sperimentali, è fornito dal lavoro di tesi di Valli [7]. Lo studio in questione si concentra sulla valutazione dell'effetto del doping con praseodimio in catalizzatori contenenti il 2% di palladio, preparati per sintesi idrotermale o SCS. Sono quindi descritti nel Capitolo 4 i risultati delle analisi di caratterizzazione e dei test catalitici sui soli catalizzatori ottenuti per sintesi idrotermale, in particolare Pd/Ce100, Pd/Ce90Pr10, Pd/Ce75Pr25, Pd/Ce50Pr50 e i corrispondenti supporti. Viene poi testata la combustione del metano, utilizzando una miscela costituita da 0.3% di metano e 1.2% di ossigeno in azoto al variare del contenuto di praseodimio.

Infine, lo studio sperimentale è descritto nel Capitolo 5. Inizialmente le analisi di caratterizzazione e i test catalitici sono condotti su un nuovo catalizzatore Pd/Pr100.

Tutti i campioni sono poi sottoposti a diverse prove di caratterizzazione. Viene valutata la composizione reale dei campioni attraverso analisi ICP. Sono poi effettuate analisi TPO (Temperature-Programmed Oxidation) sia sui supporti che sui catalizzatori con palladio, trattando il catalizzatore con il 2% di O_2 in N_2 e studiando il comportamento del sistema sia nel ciclo di riscaldamento (da 100 a 900°C) che in quello di raffreddamento (da 900 a 100°C). Inoltre, sono svolte analisi XPS ex-situ, per studiare come varia lo stato di ossidazione del palladio durante un normale test di ossidazione catalitica, sia in assenza che in presenza di acqua.

Infine, l'attività catalitica, sia dei supporti sia dei catalizzatori impregnati con palladio, è valutata durante la reazione di ossidazione del metano anche in condizioni wet, quindi con l'aggiunta di acqua alla corrente entrante.

Capitolo 2

Stato dell'arte

2.1 Metano e sostenibilità

2.1.1 Il ruolo dei VOC

Il gas naturale, di cui il metano è il principale componente, è tra i combustibili fossili l'alternativa più pulita, in quanto determina le minori emissioni di inquinanti. Può essere utilizzato per la produzione di energia elettrica, per sistemi di riscaldamento, anche a livello domestico, in campo industriale oppure come combustibile nel settore dei trasporti. Rispetto a carbone e petrolio, la combustione di gas naturale rilascia quantità relativamente piccole di CO_2 , NO_x , SO_x , CO e altri idrocarburi e di particolato [1].

Purtroppo il metano è un potente gas serra, con un global warming potential (GWP) 86 volte più elevato rispetto alla CO_2 nell'arco di 20 anni e circa 28 volte maggiore in un anno. La sua concentrazione è attualmente 2.5 volte più elevata rispetto ai livelli pre-industriali; le sue emissioni devono quindi essere controllate [2; 3].

Il metano è rilasciato nell'atmosfera da molte fonti, sia naturali sia antropogeniche (Fig. 2.1).

Circa 3.2 Gt di CH_4 delle 5.3 attualmente presenti in atmosfera possono però essere rimosse. Tra le strategie ipotizzate vi è l'uso di zeoliti a base rame e ferro (ad esempio Cu-ZSM-5 o Fe-ZSM-5), in modo da ossidare parzialmente il metano a metanolo. In alternativa, si potrebbe convertire il metano in anidride carbonica, rilasciata direttamente nell'atmosfera. Ciò determinerebbe un ulteriore aumento della CO_2 in atmosfera (8.2 Gt), ma anche una diminuzione di circa un sesto della forza radiante totale [3].

In generale, i VOC, Composti Organici Volatili, tra i quali anche il metano, sono stati identificati come i responsabili del cambiamento climatico, della formazione di ozono, dello smog e quindi della tossicità dell'atmosfera. Le loro emissioni possono essere controllate. Un metodo consiste nel loro recupero, mediante assorbimento, adsorbimento, separazione con membrane e condensazione, ma a causa degli elevati costi, sia di solventi e membrane, sia di processo, sono preferite tecniche di distruzione (ossidazione termica, catalitica o biologica), in modo da convertire i VOC in acqua e anidride carbonica.

L'ossidazione termica è adatta nel caso di correnti con un'elevata portata e un'elevata concentrazione di VOC, in quanto più del 99% dei composti organici volatili possono

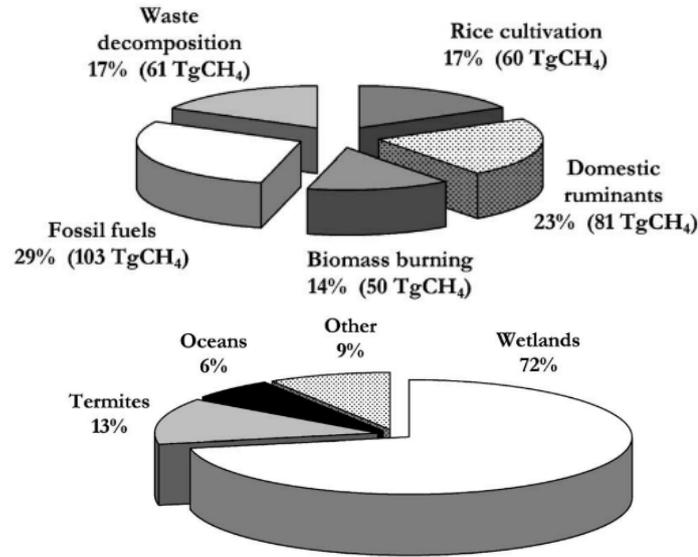


Figura 2.1: Contributi nelle emissioni antropogeniche e naturali di metano (Immagine tratta da [8]).

essere bruciati. La reazione richiede però alte temperature, superiori a 1000°C (per il metano 1600°C [9]), e quindi quantità notevoli di combustibile e materiali ad alta resistenza termica.

All'ossidazione termica è preferita l'ossidazione catalitica, in quanto garantisce la migliore efficienza e una minore produzione, grazie alle basse temperature, di tossine e altri prodotti nocivi [10; 9].

2.1.2 Ossidazione catalitica del metano

La reazione di ossidazione del metano in anidride carbonica



è termodinamicamente favorita ($\Delta H_{298} = -192$ kcal/mol), ma è ostacolata cineticamente a causa dell'elevata stabilità del legame C-H. In presenza di un catalizzatore però l'energia di attivazione apparente può diminuire, fino a un valore di 7-10 kcal/mol [2].

Per l'elevata stabilità del metano, i catalizzatori devono essere attivi a basse temperature, almeno sotto i 400°C, e stabili cataliticamente e meccanicamente a temperature più elevate, in modo da evitare anche problemi di decomposizione e sinterizzazione [11].

Una possibile applicazione dell'ossidazione catalitica si ha nel settore automotive. Il gas naturale può essere utilizzato come combustibile per i trasporti al posto di diesel e benzina, grazie al costo ridotto e alle minori emissioni di gas serra (riduzione del 25%), di particolato e di NO_x [12]. In particolare, il gas è impiegato nella forma di CNG (Compressed

Natural Gas) a circa 200 bar, o di LNG (Liquefied Natural Gas), quindi liquido a pressione atmosferica e a -162°C . Le emissioni degli idrocarburi sono limitate da normative, come la Euro VI, per cui è necessario l'abbattimento degli inquinanti, metano compreso, allo scarico [13]. I motori possono lavorare in condizioni stechiometriche, tecnologia preferita per autovetture, o in condizioni povere, quindi con un rapporto air-to-fuel maggiore di 1.3, nel caso di veicoli pesanti (ad esempio bus o camion). Nel caso stechiometrico si possono regolare le emissioni utilizzando un Three Way Catalyst (in cui avvengono due reazioni ossidative e una di riduzione) al Pd-Rh, nella seconda condizione invece si usa un catalizzatore ossidativo al Pt-Pd [14].

2.2 Il palladio come catalizzatore

L'ossidazione catalitica del metano può essere realizzata sia su metalli nobili sia su ossidi di metalli di transizione. Il vantaggio della prima categoria è la maggiore attività specifica che rende adatti i metalli alla combustione di idrocarburi, in particolare del metano, a bassa temperatura. Le performance del metallo nobile come catalizzatore dipendono da numerosi fattori: le proprietà del supporto e del metallo stesso, la sua dimensione e dispersione, insieme alla morfologia delle particelle metalliche [14; 15].

Il palladio fa parte del gruppo del platino (PGM, Platinum Group Metal) ossia un gruppo di metalli rari e costosi con proprietà fisiche e chimiche simili e che tendono a presentarsi insieme negli stessi giacimenti minerali; è indicato tra i Critical Raw Materials come materiale ad alto rischio di fornitura, dalla notevole importanza economica e difficilmente sostituibile [16]. Il suo prezzo inoltre è superiore a quello del platino e dell'oro.

È molto attivo come catalizzatore per la rimozione di inquinanti, in particolare nell'ossidazione catalitica del metano. Può ad esempio essere utilizzato in impianti con turbine a gas oppure per il trattamento dei gas in veicoli alimentati con gas naturale, in modo da abbattere il metano non combusto [4]. Il palladio, come altri metalli nobili, è avvelenato dal cloro, motivo per cui è preferibile non utilizzare precursori del palladio come i cloruri ma ad esempio soluzioni di nitrati come $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ [17; 18].

2.2.1 Ciclo redox del palladio

Nonostante i sistemi a base palladio siano i più attivi nella combustione totale del metano, essi presentano una certa isteresi termica tra la decomposizione di PdO durante il riscaldamento e la ri-ossidazione di Pd durante il raffreddamento; ciò determina una diminuzione nella conversione del metano, come riportato per la prima volta nel 1992 da Farrauto et al. [19].

Il loro studio è stato condotto su un catalizzatore 4% Pd su allumina, preparato per impregnazione del supporto con una soluzione del sale nitrato, sottoposto ad analisi termogravimetrica (TGA) in aria ed analisi di conversione sotto un flusso 1% di CH_4 in aria.

Durante TGA, si osserva la decomposizione di PdO a Pd tra 800°C e 850°C durante il riscaldamento, corrispondente a una perdita del peso dello 0.63%, mentre durante il raffreddamento l'aumento di peso (circa un terzo della precedente perdita), associato alla

riossidazione del palladio metallico, si presenta tra i 650°C e i 530°C (Figura 2.2). La differenza di temperatura tra la decomposizione e la riossidazione rappresenta l'isteresi termica, pari a circa 200°C.

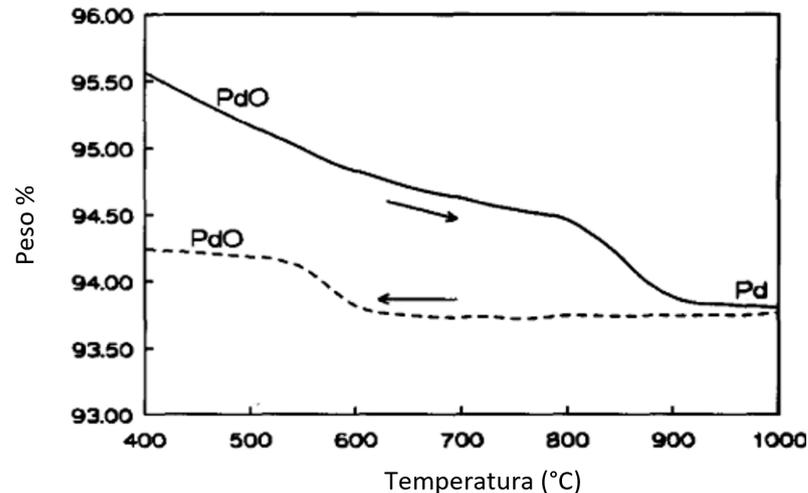


Figura 2.2: Decomposizione termica di 4% PdO/ Al_2O_3 in aria. Ciclo 1 (Immagine tratta da [19]).

Si procede quindi con un secondo ciclo termico. Durante il riscaldamento si assiste a un piccolo aumento di peso, seguito però da due perdite, discernibili dalla derivata della curva (inserto in Figura 2.3): la prima di minore entità tra 750 e 800°C, la seconda tra 800 e 850°C. Il secondo ciclo di raffreddamento è analogo al primo. Procedendo con un terzo ciclo termico, si ottiene un profilo identico a quello del ciclo 2.

Il ciclo redox quindi non è completamente reversibile ed è necessario un secondo riscaldamento per ripristinare la quantità iniziale di PdO.

Per quanto riguarda la conversione di metano in aria in funzione della temperatura (Figura 2.4), essa ha inizio già a partire da 340°C fino ad una temperatura di circa 650°C (linea continua). Durante il raffreddamento (linea tratteggiata), la ripresa di attività inizia a 680°C raggiungendo un picco dell'80% intorno a 600°C e poi la curva segue quella del riscaldamento. Si può notare come la conversione abbia in parte lo stesso andamento di quella di un catalizzatore di sola allumina (linea punteggiata), indicando l'assenza di contributo da parte del palladio a inizio raffreddamento.

In seguito al confronto con lo studio condotto da Bayer e Wiedermann [20] su palladio metallico, Farrauto et al. suggeriscono che il palladio metallico a bassa temperatura possa promuovere il chemisorbimento dell'ossigeno con il crescere della temperatura, formando delle specie indicate con PdO_x/Pd . Una volta formate queste specie, il chemisorbimento di ossigeno all'aumentare della temperatura è favorito. Una conferma si ha considerando il caso in cui si interrompa la prova di ossidazione durante il secondo ciclo a 785°C: si ha un recupero di peso fin dai 740°C, quasi pari alla perdita del riscaldamento, e un'isteresi minore (di 45°C). Questo avviene solo quando il palladio metallico è presente,

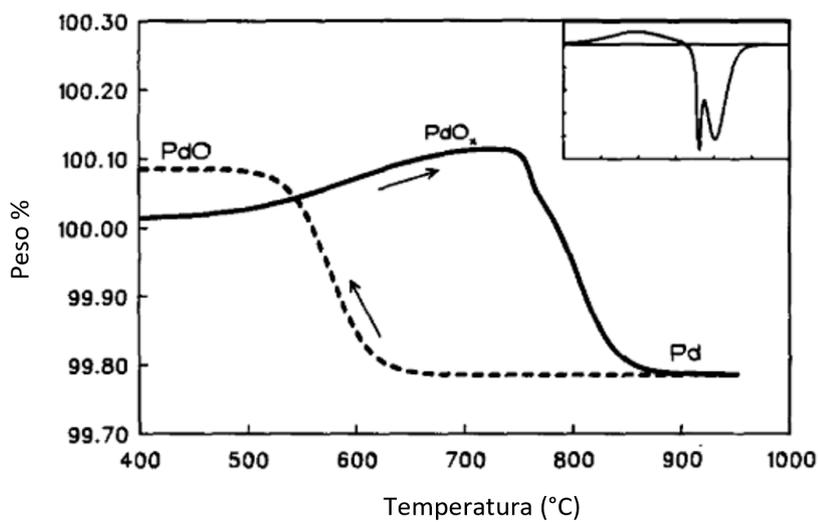


Figura 2.3: Decomposizione termica di 4% PdO/ Al_2O_3 in aria. Ciclo 2 (Immagine tratta da [19]).

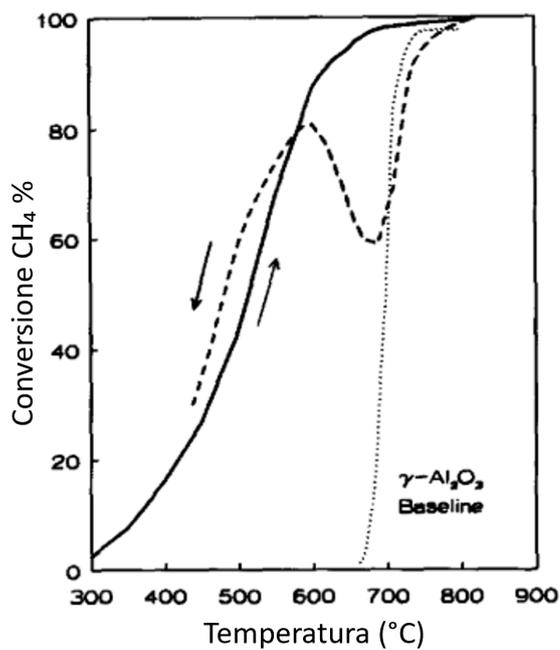


Figura 2.4: Conversione del metano in aria su un catalizzatore 4% PdO/ Al_2O_3 (Immagine tratta da [19]).

suggerendo che vi possano essere specie di ossido di palladio non cristalline disperse su un

bulk metallico.

Gli autori dell'articolo propongono quindi un possibile meccanismo redox, come illustrato in Figura 2.5.

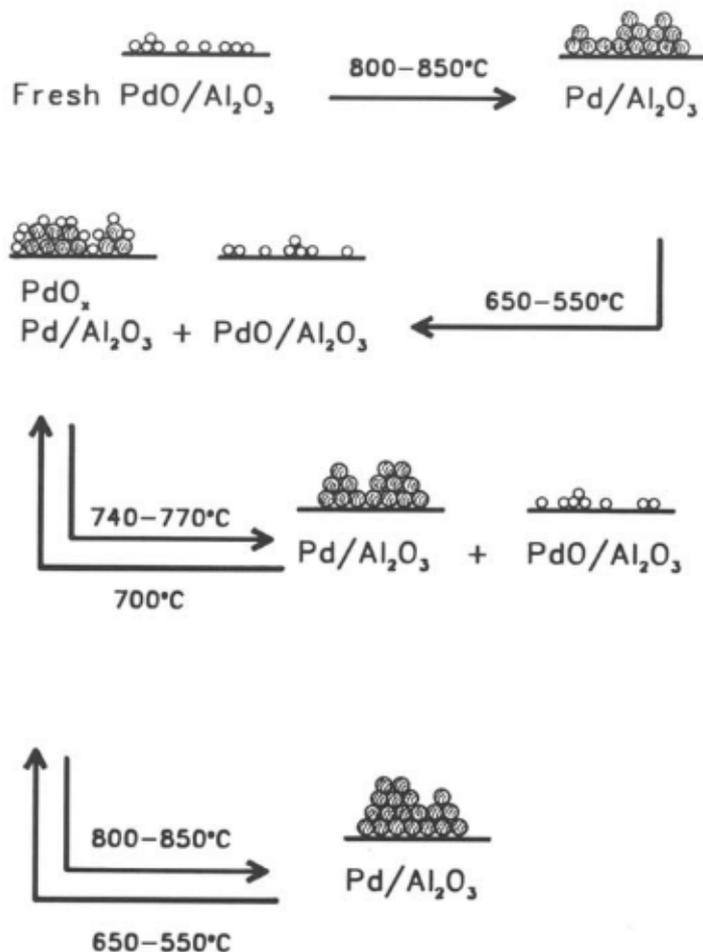


Figura 2.5: Proposta di meccanismo per il ciclo termico in aria di $\text{PdO} \rightleftharpoons \text{Pd}$ su allumina (Immagine tratta da [19]).

PdO ben disperso (rappresentato da cerchi vuoti) si decompone in Pd sopra gli 800°C . Un raffreddamento sotto i 650°C causa una parziale ri-ossidazione in PdO e la formazione di una fase mista $\text{PdO}_x - \text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ su allumina. Aumentando la temperatura fino a 785°C si ha la decomposizione solo delle specie PdO_x ; oltre gli 800°C la decomposizione degli ossidi è completa. Un raffreddamento successivo determina nuovamente la formazione di entrambe le fasi ossidate. Secondo Farrauto et al. si ha quindi la presenza di almeno due specie distinte di ossigeno/palladio.

Gli studi successivi di questi autori sono stati mirati ad individuare la dipendenza del ciclo redox dal supporto scelto [21]. Testando catalizzatori al palladio preparati su diversi

supporti mediante TGA in aria, il profilo risulta essere comune (Figura 2.6). La differenza è nelle temperature a cui si verificano la decomposizione (T_D) e la riformazione (T_R) di PdO.

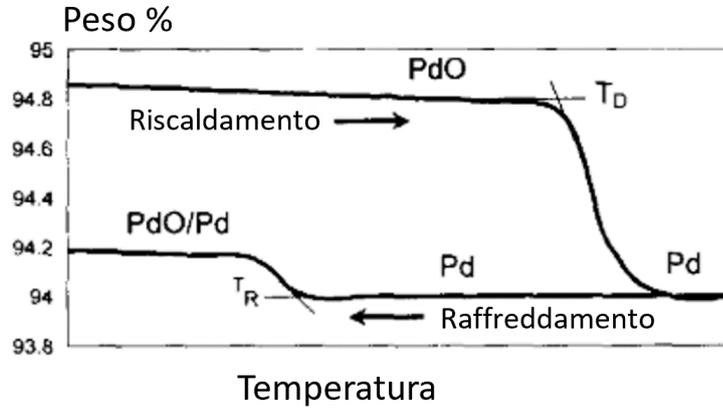


Figura 2.6: Analisi termogravimetrica in aria per un catalizzatore PdO supportato (Immagine tratta da [21]).

In tabella 2.7 sono riportati i valori di T_D , T_R e il grado di isteresi $T_D - T_R$ per diversi supporti.

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

Figura 2.7: Decomposizione e riformazione di 4% PdO su vari supporti (Tratta da [21]).

L'isteresi per supporti di Pd/PdO in ordine decrescente è $ZrO_2 > Al_2O_3 > Ta_2O_3 > TiO_2 > CeO_2$. Sia CeO_2 che TiO_2 promuovono la riossidazione ad una temperatura di circa 730-735°C e presentano le isteresi più piccole: sono quindi i sistemi più vantaggiosi. È possibile che questi due ossidi mettano a disposizione ossigeno strutturale per il palladio metallico, accelerando la ri-ossidazione, in quanto l'aumento di peso è molto sotto allo stechiometrico. Proprio per questo motivo, i supporti a base ceria sembrano promettenti per l'ossidazione catalitica del metano.

Ulteriori studi sul ciclo redox $PdO \rightleftharpoons Pd$, in particolare sulle specie coinvolte nella trasformazione, sono stati condotti da Colussi et al. [4]. Gli autori si sono concentrati sulle analisi dei catalizzatori 3%Pd/Al₂O₃, indicato come 3Pd/Al, e 3%Pd/(10% CeO₂/Al₂O₃),

indicato come 3Pd/Ce/Al; entrambi sono stati preparati per impregnazione del supporto con una soluzione di $Pd(NO_3)_2$ e poi calcinati a 1000°C per ottenere particelle ben sinterizzate ed evitare gli effetti della dimensione dei cristalliti sulle interazioni tra ossigeno e metallo. Da analisi XRD si è riscontrata una maggiore percentuale di PdO in 3Pd/Ce/Al, per cui si può confermare che la presenza della ceria stabilizzi la forma ossidata PdO. Sono state poi condotte delle analisi TPO (Figura 2.8) con un flusso di 2% di O_2 in elio. I cicli successivi al primo presentano una diversa fase di riscaldamento, in quanto particelle di PdO ossidate in aria (come nel caso del campione fresco) si decompongono in modo diverso rispetto a particelle formatesi a diverse pressioni parziali di O_2 . Poiché dal secondo ciclo non si hanno più variazioni significative dei profili, il terzo ciclo è scelto come standard. La decomposizione di PdO ha inizio a circa 730°C mentre è completata a 890°C per 3Pd/Al e a 930°C per 3Pd/Ce/Al; la ri-ossidazione è conclusa intorno ai 530°C per 3Pd/Al e 680°C per 3Pd/Ce/Al. Quindi è presente una minore isteresi nel campione contenente la ceria, dovuta alla presenza di due picchi di uptake di ossigeno, a 610 e 500°C .

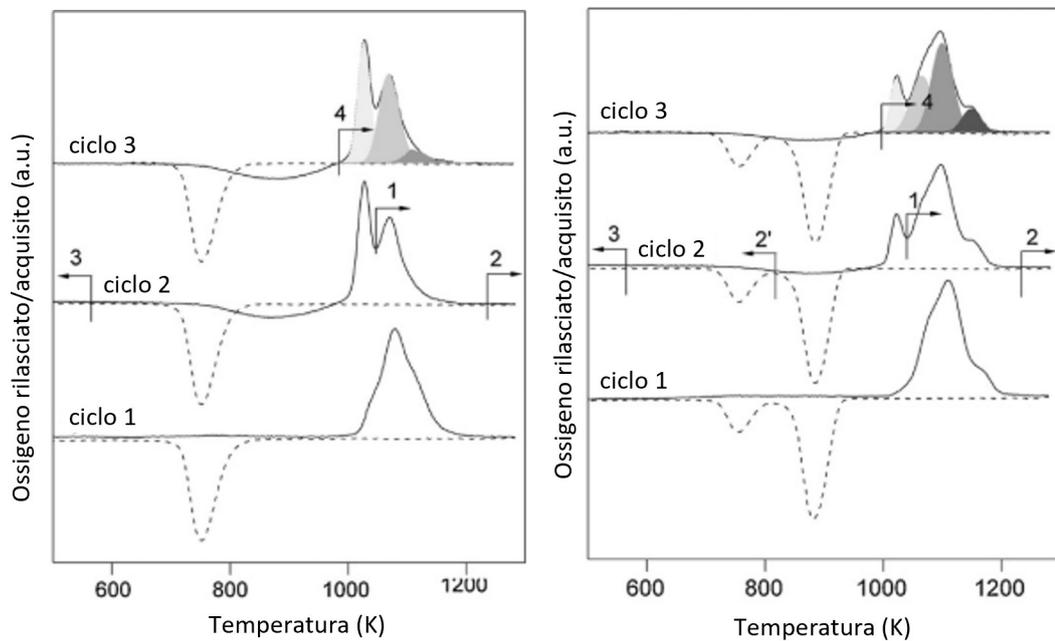


Figura 2.8: Profili TPO per: a) 3Pd/Al; b) 3Pd/Ce/Al. Linea continua: riscaldamento, linea tratteggiata: raffreddamento (Immagine tratta da [4]).

Le analisi TPO sono state effettuate anche al variare della pressione parziale di ossigeno: al crescere della quantità di ossigeno, PdO è stabile a temperature superiori e i picchi di decomposizione di PdO a più alta temperatura crescono di intensità a spese di quelli a temperatura minore. I picchi di rilascio di ossigeno quindi dipendono dalla pressione parziale dello stesso e dalla temperatura.

In Figura 2.8 è inoltre riportata la deconvoluzione dei picchi di rilascio di ossigeno: tre per 3Pd/Al e quattro per 3Pd/Ce/Al.

Inoltre, mediante analisi XPS nei punti numerati in Figura 2.8, si distinguono, grazie alle energie di legame, tre specie a base di palladio:

1. Pd metallico (335.8 eV);
2. PdO di bulk (337.6 eV);
3. una specie intermedia indicata come PdO_x (336.4 eV).

In Figura 2.9 si nota come:

- Sui campioni freschi si rileva solo PdO;
- A 1273 K (1000°C) è presente solo Pd metallico;
- A 1026 K (753°C) sono presenti tutte e tre le fasi (punto 1);
- Se la decomposizione è interrotta a 753°C ed è seguita da un raffreddamento a 723 K (450°C), per 3Pd/Al sono presenti tutte e tre le fasi, per 3Pd/Ce/Al solo gli ossidi (punto 5);
- Alla fine del secondo ciclo sono presenti PdO_x e PdO. Non si vede Pd metallico, forse a causa della profondità del campione, ma dai profili TPO sembra ce ne sia residuo, come indicato dal picco di uptake di ossigeno in fase di riscaldamento durante il terzo ciclo (punto 3).

In seguito anche a prove HRTEM, i risultati di Colussi et al. indicano che la ri-ossidazione di PdO su allumina è legata alla formazione di due domini di particelle PdO-Pd, la formazione di una specie intermedia PdO_x e infine ri-ossidazione in seguito ad un riscaldamento. In presenza di ceria la ri-ossidazione è più semplice, in quanto avviene a temperature relativamente elevate e non si ha la formazione di multi domini.

Datye et al. hanno proposto nuovi meccanismi per la ri-ossidazione del palladio su allumina in seguito alla formazione di cristalli di Pd metallico ad alta temperatura. In Figura 2.10 la via A rappresenta quella descritta da Colussi et al., quindi caratterizzata dalla formazione di multi domini. In alternativa, la via B consiste nella formazione di PdO intorno ad un cuore di Pd metallico, che si restringe con il proseguire della trasformazione, e la via C invece propone la formazione di PdO disperso sulla superficie del supporto. I risultati di [4; 22] sono a sostegno della prima via.

2.2.2 Ossidazione del metano e fase attiva

Il metano è più difficile da ossidare rispetto ad idrocarburi di lunghezza maggiore e la sua bassa reattività è correlata alla forza del legame C-H. Si può quindi pensare che l'attivazione del legame C-H sulla superficie catalitica possa essere il rate-determining step per la reazione.

La reazione genera come prodotti CO_2 e H_2O : la CO_2 inibisce la reazione solo ad alte concentrazioni, ben al di sopra di quelle dell'acqua, che invece ha un forte effetto inibitore, soprattutto a bassa temperatura [23].

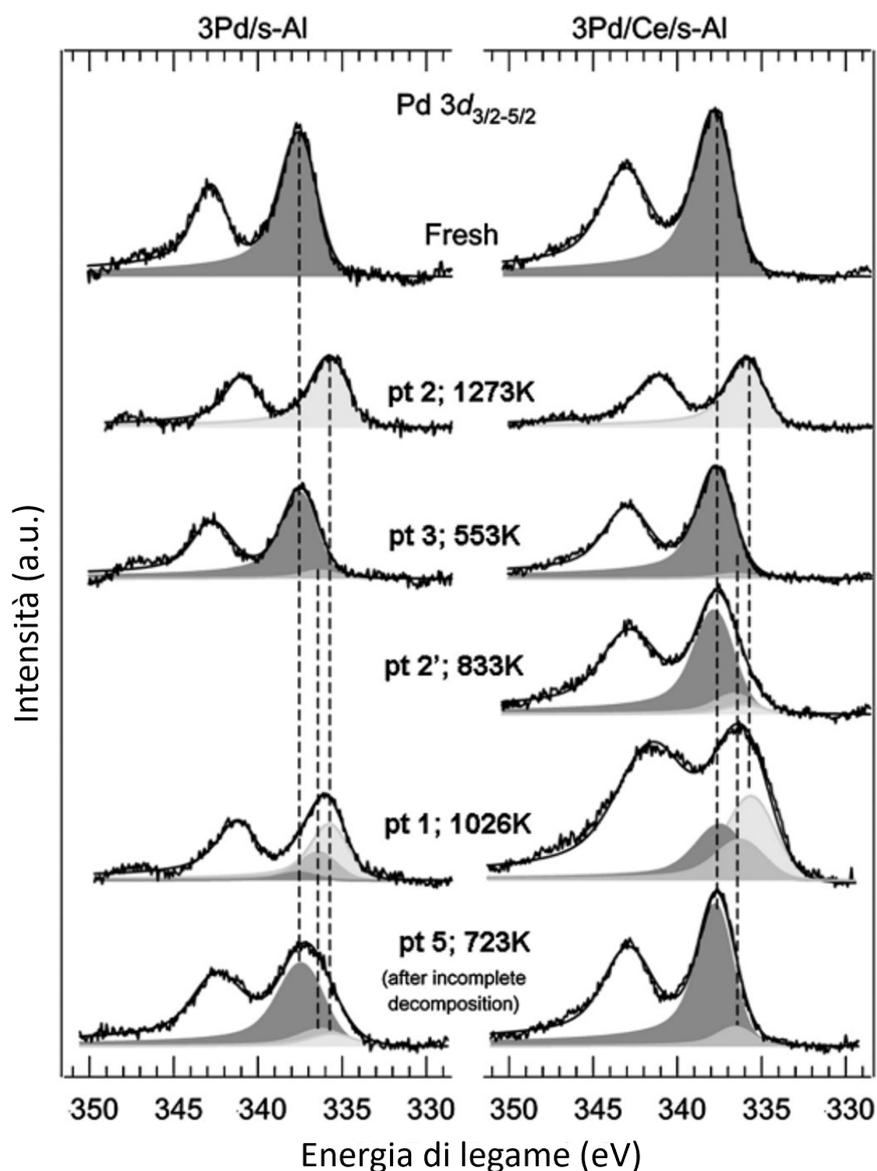


Figura 2.9: Profili XPS per Pd/Al e 3Pd/Ce/Al. Grigio chiaro: Pd metallico; grigio scuro: PdO di bulk; grigio: PdO_x (Immagine tratta da [4]).

Al giorno d'oggi non si trova pieno consenso in letteratura per quanto riguarda la fase attiva nell'ossidazione completa del metano. Diverse forme di palladio sono state proposte come siti attivi: Pd metallico ridotto, PdO supportato su Pd metallico, PdO di bulk [24]. Poiché la composizione esatta dell'ossido di palladio è difficile da misurare, quest'ultima fase viene generalmente indicata come PdO_y.

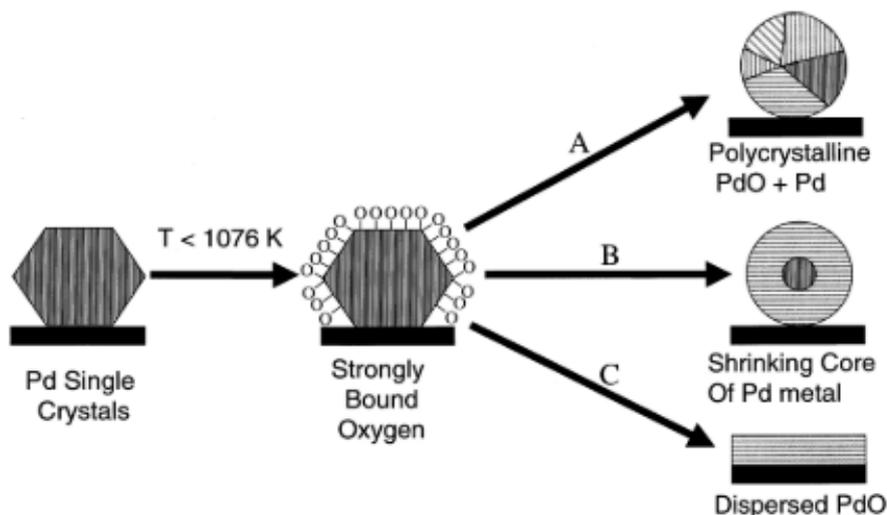


Figura 2.10: Possibili meccanismi di ri-ossidazione del palladio su allumina (Immagine tratta da [22]).

Hellman et al. nel 2012, per valutare la fase più attiva nell'ossidazione del metano, hanno assunto come rate-determining step la dissociazione di CH_4 [24]. Valutazioni sulle diverse facce esposte e il calcolo delle loro energie negli stati iniziali e finali, portano gli autori a concludere che non vi sia una netta preferenza tra Pd e PdO come fase a minore energia di attivazione. Ulteriori calcoli, elaborati da Mayernick et al. [25], hanno invece indicato che l'energia di attivazione su superfici di PdO è minore rispetto a quella di Pd.

Goodman et al. [26] hanno poi condotto uno studio con nanoparticelle di palladio uniformi in dimensione e composizione, supportate su $\gamma-Al_2O_3$. Un'analisi quick x-ray absorption spectroscopy (QEXAFS) è stata condotta su tre diverse dimensioni di nanocristalli (2.5, 7.9 e 14.7 nm), al fine di correlare lo stato di ossidazione con l'attività catalitica: i catalizzatori sono sottoposti ad un trattamento con O_2/Ar a $450^\circ C$ e successivamente con H_2/Ar a temperatura ambiente per due volte, finché non si osserva unicamente Pd^0 . Si introducono 10 ml/min di gas reagenti (0,5% CH_4 e 4% O_2 in He) e si effettua una rampa rapida fino a $450^\circ C$. La conversione di metano ed il contenuto in PdO sono riportati in Figura 2.11.

Per i casi b e c, fino a $250^\circ C$ è presente principalmente Pd^0 , mentre l'ossidazione avviene tra i 300 e i $450^\circ C$. Le nanoparticelle di 2.5 nm, invece, mostrano un aumento più graduale nell'ossidazione di Pd fino a $250^\circ C$. In tutti i casi a $450^\circ C$ l'ossidazione è completa e PdO compare sempre prima dell'inizio della combustione catalitica, portando alla luce la necessità dell'ossidazione.

Gli autori hanno poi proseguito con analisi O_2 -TPO e CH_4 -TPR in assenza e presenza di vapore e infine con lo studio dell'effetto di pretrattamenti di ossidazione e riduzione sulla conversione del metano. Poiché il Pd metallico non viene mai mantenuto durante la combustione del metano si ipotizza che non sia la fase più attiva. PdO è invece la probabile

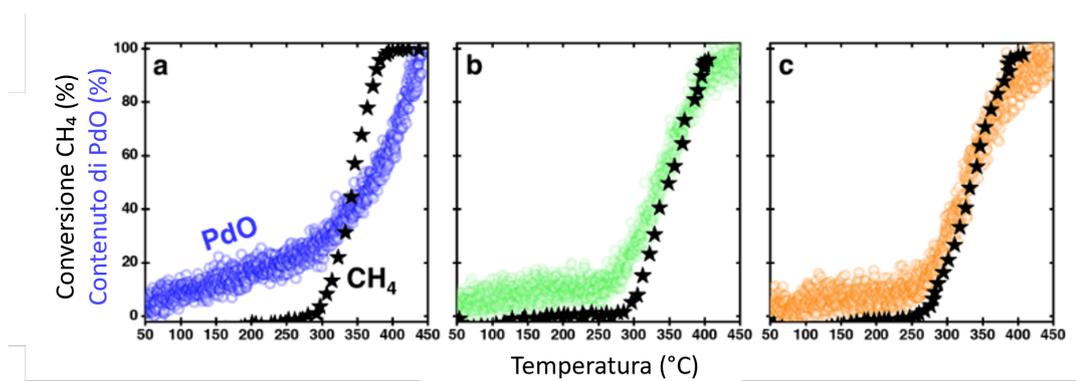


Figura 2.11: QEXAFS in operando di catalizzatori Pd/ Al_2O_3 . Nanoparticelle di Pd con dimensioni: a) 2.5 nm; b) 7.9 nm; c) 14.7 nm (Immagine tratta da [26]).

fase attiva in quanto, quando si effettua una preossidazione a PdO, la combustione avviene anche a temperature minori di quella dell'ossidazione del Pd (sotto i 250°C).

È difficile stabilire quindi quali siano le specie più attive nell'ossidazione del metano. In particolare è controverso il ruolo di Pd metallico, ma sicuramente ad alta temperatura è stata dimostrata la sua inattività: si correla infatti la ri-ossidazione di Pd ad un aumento della conversione [21].

2.3 Ceria come supporto per il palladio per l'ossidazione del metano

2.3.1 Scelta del supporto

La scelta del supporto deve essere effettuata considerando numerosi fattori, quali l'acidità del supporto, la sua interazione con il metallo (quindi con il palladio), l'effetto della dimensione di Pd e la stabilità dei catalizzatori ad alta temperatura e in presenza di acqua (il ruolo dell'acqua sarà analizzato nel dettaglio in seguito). Il supporto inoltre può influenzare l'attività dei catalizzatori a base palladio.

Diversi studi sono stati condotti per valutare l'effetto della dimensione di Pd sull'attività: alcuni concludono che la combustione del metano su catalizzatori a base palladio non dipenda dalla dimensione, altri affermano che le differenze di energie di legame tra Pd e O abbiano un ruolo importante al variare della dimensione [27].

Al fine di studiare questo effetto, Cargnello et al. [27], hanno sintetizzato delle nanoparticelle di palladio di dimensione uniforme (tra i 2 e i 9 nm), poi depositate su supporti scelti e con aree superficiali simili. In particolare sono stati utilizzati catalizzatori a base Al_2O_3 , SiO_2 , $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ ed MgO . Si studia la combustione del metano in condizioni lean (rapporto $O_2:CH_4$ di 4:1) e si valutano le TOF (turnover frequencies) a partire dalla misura del Pd esposto in superficie tramite chemisorbimento di CO su tutti i campioni (Figura 2.12).

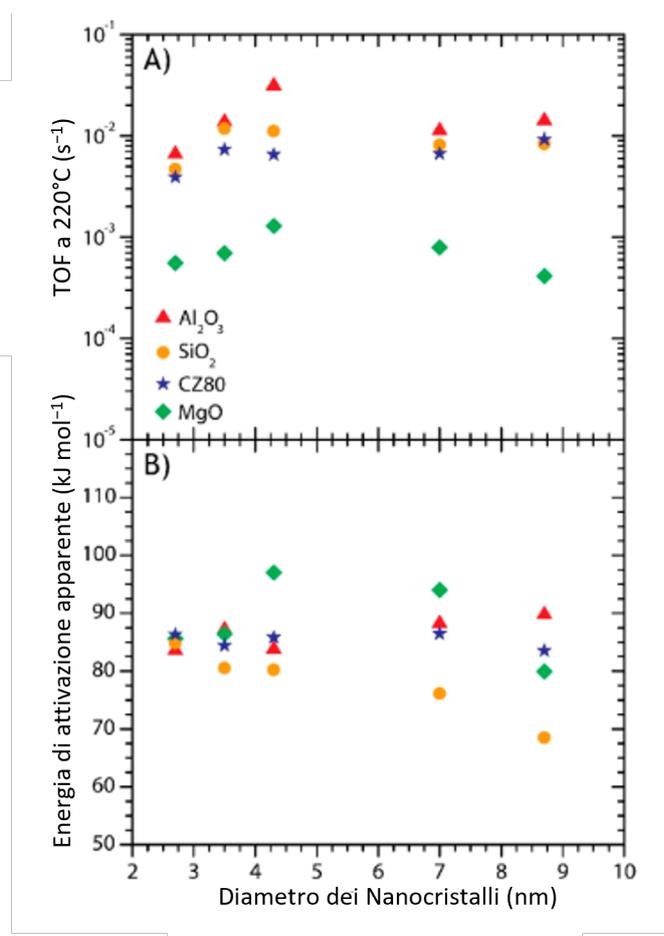


Figura 2.12: A) TOF a 220°C; B) Energia di attivazione apparente (Immagine tratta da [27]).

Si deduce che la dipendenza dell'attività dalle dimensioni è debole, con velocità maggiori ottenute per le particelle di dimensioni intermedie (4-5 nm). Si ipotizza che questa lieve sensibilità alle dimensioni sia di tipo strutturale, quindi dovuta alla differenza di proporzione dei siti, delle facce PdO(101) e Pd(100) e a effetti di chemisorbimento. Una conferma del fatto che lo stato di ossidazione non cambi con la dimensione è stato inoltre ottenuto mediante studi XAS in situ.

Proseguendo con lo studio di Cargnello et al. [27], si nota che a bassa temperatura Al_2O_3 , SiO_2 , $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ danno performance simili, mentre MgO è molto meno attivo. Valutando però le energie di attivazione (Figura 2.12), in assenza di acqua nel feed, non ci sono differenze sostanziali. La fase attiva è quindi probabilmente simile per tutti i supporti studiati. Gli autori ipotizzano inoltre che la minore attività di MgO basico, rispetto ad altri supporti acidi, inerti o riducibili potrebbe essere legata ad un effetto dell'acidità sull'attività intrinseca.

In letteratura si trova inoltre consenso sul fatto che supporti ad alta area superficiale, come l'allumina, non siano più attivi [28]. L'attività catalitica dipende anche dalle interazioni che si instaurano tra il palladio (o più in generale il metallo) e il supporto: l'instaurarsi infatti di forti interazioni può portare a stabilizzare una fase o una struttura attiva per la reazione da catalizzare.

Satsuma et al. hanno condotto uno studio sul legame tra palladio e ossigeno di diversi supporti [29]. Sono valutate le entalpie di formazione, per numero di atomi di ossigeno del supporto, e per $\Delta_f H_{M-O}^0$ intermedie (come nel caso di Pd/CeO₂, Pd/Al₂O₃ o Pd/ZrO₂) si osservano le migliori attività. L'entalpia di formazione è una misura della forza del legame tra l'ossigeno del supporto e il palladio. La formazione di PdO è favorita quando il legame è sufficientemente forte da consentire un trasferimento di carica, mentre la specie Pd è associata a legami deboli, senza scambio di cariche. Inoltre si riesce a valutare che il mix Pd/PdO è il più attivo per l'ossidazione del metano.

Il ruolo del supporto è quindi quello di regolare le proprietà redox del palladio e non di partecipare direttamente all'ossidazione del metano.

2.3.2 La ceria

Il cerio è un elemento metallico appartenente alla famiglia dei lantanoidi e la ceria, la sua forma ossidata, è molto utilizzata come catalizzatore nelle reazioni di ossidazione; è infatti anche il componente chiave nei TWC (three-way catalysts) per il trattamento dei fumi di scarico delle automobili [30]. La ceria ha una struttura del tipo fluorite, costituita da unità cubiche a facce centrate come rappresentato in Figura 2.13: ogni ione Ce^{4+} è legato nel reticolo a otto anioni O^{2-} .

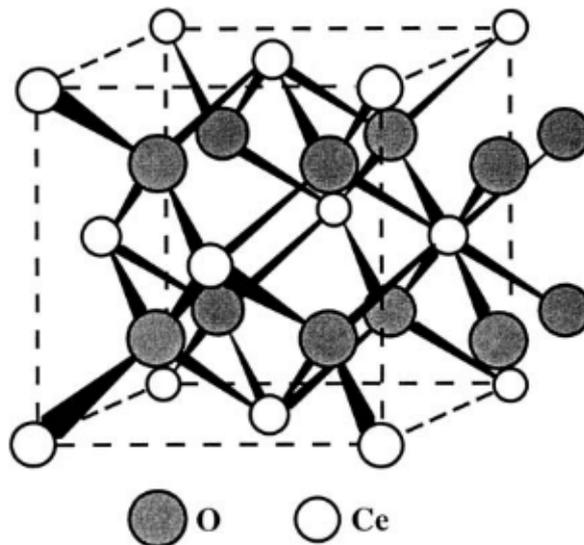


Figura 2.13: Struttura della ceria (Immagine tratta da [30]).

Proprietà fondamentale della ceria è il suo ciclo redox: si passa quindi dalla forma ossidata CeO_2 (cerio presente come Ce^{4+}) alla forma ridotta Ce_2O_3 (cerio presente come Ce^{3+}). Ad alta temperatura, se trattata in un'atmosfera riducente, la ceria può formare ossidi con vacanze di ossigeno, facilmente ri-ossidabili a CeO_2 , ma anche in seguito alla perdita di un numero elevato di atomi di O mantiene la propria struttura fluorite. Le vacanze così formate sono siti reattivi, possono agire da centri per l'attivazione (l'attività di ossidazione aumenta al diminuire della temperatura a cui il catalizzatore è ridotto) e sono fondamentali per l'OSC (Oxygen Storage Capacity), quindi per la capacità di stoccare l'ossigeno [31; 32]. Questa caratteristica della ceria consente inoltre di lavorare a rapporti diversi aria/combustibile nel campo automotive. Sono più facilmente ridotti gli atomi di ossigeno superficiali, ma a temperature maggiori si ha anche il contributo degli O di bulk, come valutato mediante H_2 -TPR e riportato in Figura 2.14. Sono presenti infatti due picchi, a circa 700 e 1100 K, indicativi della riduzione di CeO_2 a Ce_2O_3 , rispettivamente per gli O superficiali e gli atomi di ossigeno di bulk. Inoltre, più elevata è l'area superficiale, maggiore sarà la riducibilità a temperature medio-alte.

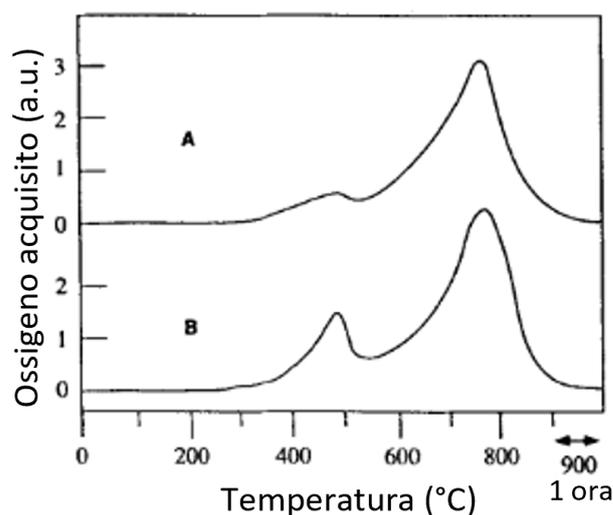


Figura 2.14: TPR di CeO_2 . A) Campione con area superficiale BET $1 \text{ m}^2/\text{g}$; B) $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (Immagine tratta da [30]).

La riducibilità della ceria aumenta anche con dopanti o difetti: infatti la difettività, insieme alla presenza di vacanze, determina un aumento della mobilità di ossigeno [33].

Accoppiando la ceria ad un metallo nobile, la ceria favorisce l'instaurarsi di forti interazioni metallo-ceria M-Ce e promuove la riduzione e ossidazione dei metalli nobili stessi [30]. In condizioni ossidanti e ad alta temperatura, la ceria contribuisce alla formazione di PdO di superficie, per cui la dispersione del metallo è favorita. In seguito però a un successivo ciclo redox si ha la loro sinterizzazione o agglomerazione.

Nel caso del palladio, la ceria riduce l'isteresi termica presente tra la decomposizione di PdO e la ri-ossidazione di Pd e stabilizza la fase considerata più attiva PdO_x , attraverso

il trasferimento di ossigeno dal supporto al metallo [34]. Come rappresentato quindi in Figura 2.15, la ceria promuove l'ossidazione del palladio, svolgendo il ruolo di "pompa di ossigeno". [5]

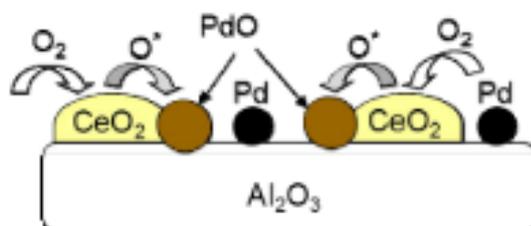


Figura 2.15: Schema della promozione dell'ossidazione di Pd da parte di CeO_2/Al_2O_3 (Immagine tratta da [5])

L'interazione tra Pd e CeO_2 prevede anche la promozione da parte di Pd della riduzione della ceria: in un'analisi TPR (Figura 2.16) infatti l'aggiunta del palladio determina la presenza di un picco positivo (legato alla decomposizione di PdO e alla formazione di idruri di Pd) e di un piccolo picco negativo (legato alla decomposizione degli stessi idruri). [35]

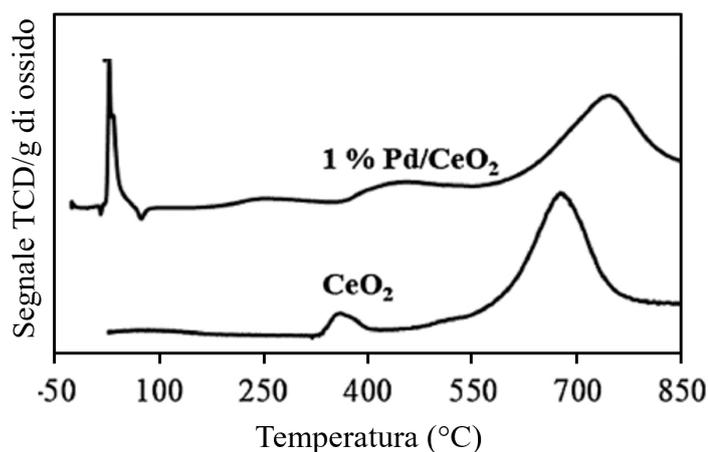


Figura 2.16: TPR. In basso un catalizzatore contenente CeO_2 , in alto uno con $1\%Pd/CeO_2$. (Immagine tratta da [35])

2.3.3 Ceria alla nanoscala

Ingegnerizzando alla nanoscala la dimensione e la forma delle particelle di un catalizzatore, oltre che l'interfaccia tra i suoi diversi componenti, è possibile alterare in maniera significativa la performance del catalizzatore stesso. In particolare, nel caso della ceria, agendo

alla nanoscala è possibile modificarne la reattività degli ioni Ce^{3+}/Ce^{4+} , cambiarne l'OSC e quindi influenzarne l'attività catalitica.

Le nanoparticelle di ceria, con strutture controllate, possono essere preparate attraverso diverse modalità: la prima fase è sempre quella di nucleazione, durante la quale si ha la formazione di tanti piccoli cristalliti, seguita dalla crescita e dall'aggregazione dei cristalli. In genere le nanoparticelle cristallizzano in forme poliedriche, formando geometrie ottaedriche o ad ottaedro troncato, racchiuse dalle superfici (111), (110) e (100) [31]. La preparazione dipende da pH, temperatura, pressione, concentrazione del solvente e dalla presenza di agenti di capping o templanti, per controllare la crescita nelle direzioni desiderate. In alternativa, si potrebbe preparare il campione mediante sintesi solvotermale o idrotermale.

L'esposizione di alcuni piani della struttura fluorite della ceria può determinare un aumento dell'attività catalitica [31]. I piani (100), (110) e (111) della ceria, in particolare, sono termodinamicamente favoriti [30]. Il numero di coordinazione di questi piani è inferiore a quello nel bulk (pari a 4 per O e 8 per Ce) e ciò corrisponde ad una maggiore instabilità, in quanto aumentano i siti di coordinazione insaturi. La stabilità segue quindi questo ordine: (111)>(110)>(100). La reattività avrà invece l'ordine inverso in quanto i piani instabili sono i più reattivi. L'energia di formazione delle vacanze di O segue l'ordine: (111)>(100)>(110). Facce diverse mostrano quindi caratteristiche di riduzione diverse, in quanto cambia il numero di ioni Ce^{3+} , la cui formazione determina un rilassamento del reticolo in quanto più grandi rispetto agli ioni Ce^{4+} .

Anche la capacità della ceria di accomodare un gran numero di vacanze di O se sottoposta ad un'atmosfera riducente, e quindi l'OSC, può variare con i piani esposti. Si è osservato sperimentalmente che lo stoccaggio di ossigeno avviene sia sulla superficie sia nel bulk nel caso di nano-rods e nano-cubi, mentre per i nanopoliedri è limitato alla sola superficie. In particolare: nano-cubi>nano-rods>>nano-poliedri. Ciò è legato alla maggiore esposizione dei piani (100) e (110) che sono più facilmente riducibili [36].

Mentre ad alta temperatura (sopra i 300°C) l'OSC dipende dalla presenza di vacanze di ossigeno, a bassa temperatura è fondamentale la presenza di superossidi O_2^- . La formazione di questi ioni si basa sull'interazione tra l'ossigeno e un catione di superficie Ce^{3+} , portando al complesso $Ce^{4+} - O_2^-$. Superfici altamente difettive e sfaccettate, in particolare presenti in nano-rods e nano-poliedri, possono essere un ambiente favorevole per la generazione di specie di ossigeno attive.

Interfaccia ceria-palladio

Nel caso della combustione del metano, in presenza di palladio, piani diversi della ceria possono influenzare lo stato di ossidazione di Pd e quindi la sua attività catalitica. Da letteratura, la superficie più favorevole risulta essere (110) o un insieme di facce diverse [5]. Per questo motivo, Li et al. [28] propongono la preparazione mediante sintesi idrotermale di una forma LOC (Lamellar octahedral ceria) per la ceria, con microstrutture superficiali a gradini in modo da esporre prevalentemente piani (110). Le proprietà di questa struttura possono essere inoltre ottimizzate aggiungendo zirconio.

Come detto in precedenza, le caratteristiche catalitiche dipendono anche dalla sinergia tra il supporto e le fasi supportate (tipicamente nanoparticelle metalliche). Nel caso di

catalizzatori a base ceria, Cargnello et al. [37] ipotizzano che la maggiore attività catalitica dipenda dai siti attivi all'interfaccia metallo-ceria: infatti la velocità delle reazioni su questi catalizzatori (in particolare gli autori si sono concentrati sull'ossidazione di CO) è maggiore della somma delle velocità sulla ceria e sul metallo considerati in maniera individuale.

Nello studio in questione sono stati utilizzati dei nanocristalli di Pd, Pt, Ni di tre diverse dimensioni, sia su un supporto di ceria sia su uno di allumina. Si può valutare, mediante HRTEM, come particelle di dimensioni diverse assumano forme e lunghezze dell'interfaccia supporto-metallo differenti (Figura 2.17). Inoltre, la ceria presenta maggiore attività catalitica rispetto all'allumina, come evidente dalle minori temperature necessarie per completare l'ossidazione di CO, e dalle velocità che diminuiscono all'aumentare delle dimensioni del metallo.

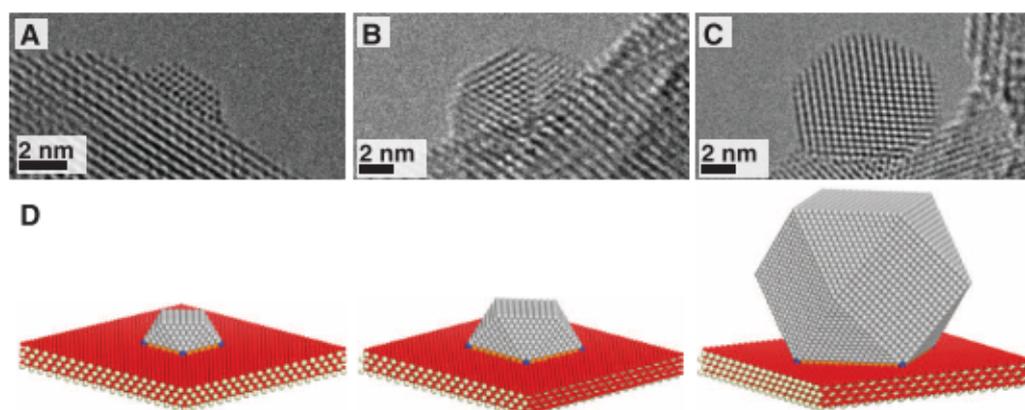


Figura 2.17: Immagini HRTEM (A-C) di catalizzatori Pd/ CeO_2 in seguito a calcinazione a 300°C e riduzione a 150°C. Campione: A) Piccolo, B) medio, C) grande. D) Modello fisico delle particelle (Immagine tratta da [37]).

Forti interazioni si hanno anche usando singoli atomi come catalizzatori (SAC), ottenuti ancorando un atomo di Pd metallico sul supporto: si instaurano così forti legami e trasferimenti di carica [31]. In alternativa, si potrebbe pensare di incorporare un atomo di palladio in CeO_2 : Pd è molto stabile e la rimozione di O risulta energeticamente favorita [38]. Il gruppo di Janik ha investigato a lungo la formazione delle vacanze e l'attivazione del metano sulla ceria, osservando come la presenza di palladio nel reticolo aumenti la riducibilità della ceria, fornendo più superficie attiva alla reazione, e ne incrementi anche l'OSC [39].

Strutture di PdO nella ceria

L'ossido di palladio nella ceria può assumere una configurazione ottaedrica PdO_6 , tipica degli ioni Pd^{4+} , o una square-planar PdO_4 , tipica degli ioni Pd^{2+} [40]. Il palladio può infatti essere presente come Pd^{2+} in superficie, nella forma di PdO, o come $Pd^{\delta+}$ (con $2 < \delta \leq 4$) se inserito nel reticolo della ceria. La configurazione square-planar è più reattiva

rispetto alla ottaedrica, in quanto più stabile e più energeticamente favorevole per la creazione di vacanze [38; 41].

La struttura fluorite della ceria consente uno shift tra queste due configurazioni. La sostituzione di un Pd in CeO_2 senza vacanze di ossigeno corrisponde ad avere Pd^{4+} in coordinazione ottaedrica con O e la formazione di una vacanza permette la transizione da Pd^{4+} a Pd^{2+} . Inoltre, quando il numero di vacanze eguaglia quello degli ioni di palladio incorporati, una rimozione ulteriore di ossigeno implica la riduzione da Ce^{4+} a Ce^{3+} degli atomi superficiali di cerio adiacenti a questa vacanza di O [40].

Lo stato superficiale Pd^{2+} è il più stabile in condizioni di reazione dal punto di vista termodinamico, ma la barriera di attivazione apparente risulta essere minore se l'attivazione di C-H è preceduta dall'ossidazione da Pd^{2+} a Pd^{4+} . La loro presenza contribuisce a limitare la disattivazione dovuta alla riduzione di PdO a Pd; le specie Pd^{4+} possono essere stabilizzate in cluster PdO_x , in parte incorporate nel reticolo della ceria [42]; in alternativa, Trovarelli et al. [43] hanno realizzato un catalizzatore con una sintesi meccanica, riuscendo ad osservare questi ioni proprio sulla ceria.

2.3.4 Ossidazione del metano su catalizzatori Pd/Ceria

Il ruolo della ceria nel preservare Pd nella sua forma ossidata è ben accertato ed è legato principalmente all'OSC. La situazione è più complessa per quanto riguarda la reazione di ossidazione del metano.

L'attivazione del metano a bassa temperatura è al centro di numerosi studi, soprattutto per quanto riguarda le incertezze riguardanti la reale fase attiva: analisi presenti in letteratura indicano come di fatto PdO sia meno attivo rispetto ad una combinazione di Pd in diversi stati di ossidazione (Pd^0 , Pd^{2+} , Pd^{4+} , PdO_x sottostechiometrico, ...). Inoltre, il supporto non sembra avere ruolo sulla conversione del metano a bassa temperatura, che invece dipende unicamente dall'attività intrinseca di Pd [5].

Considerando un intervallo di temperatura più ampio, le interazioni fisiche e/o elettroniche possono diventare rilevanti per l'attività catalitica.

In letteratura vi è consenso nel considerare la SCS (Solution Combustion Synthesis) tra i migliori metodi per la sintesi di catalizzatori palladio/ceria attivi e stabili per la reazione di ossidazione del metano [41; 44].

Un esempio è offerto da Trovarelli et al. [41]: il campione, preparato mediante sintesi SCS, presenta una super-cella ordinata, è estremamente attivo nella combustione del metano e non si disattiva per invecchiamento a 900°C dopo 15 ore. Per valutarne le caratteristiche, il catalizzatore è confrontato con una ceria commerciale impregnata con il palladio. Da Figura 2.18, è evidente come la conversione completa su un catalizzatore SCS si ottenga circa 100°C prima rispetto a uno IWI. Inoltre mediante analisi TPO (Figura 2.19), si può osservare che una buona porzione di PdO non è coinvolta nella trasformazione PdO-Pd. Le ottime prestazioni di questi catalizzatori possono essere legate alla formazione della supercella Pd-O-Ce, in cui atomi di palladio si sostituiscono ad alcuni atomi di cerio, e alla presenza di vacanze di ossigeno, dovute all'incorporazione di ioni metallici nel reticolo. Inoltre, bisogna considerare anche un possibile effetto sinergico tra le varie fasi di Pd presenti (Pd^{2+} , Pd e PdO).

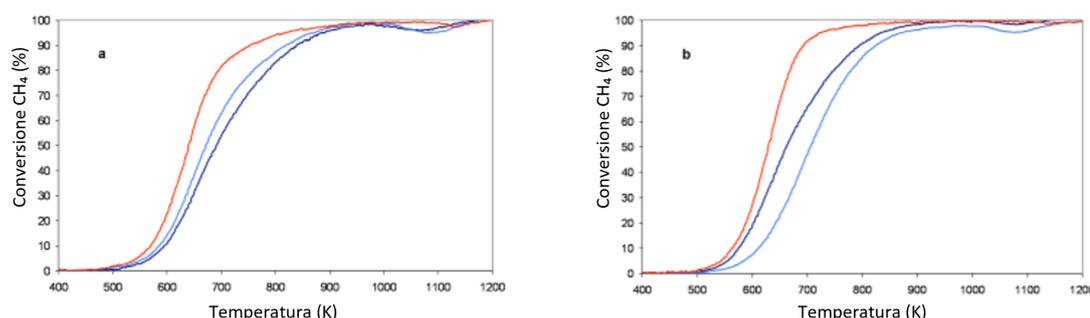


Figura 2.18: Curve di conversione del metano per catalizzatori a base ceria: a) 1%wt Pd; b) 1.7% Pd. Curva rossa: sintesi SCS, Curva azzurra e blu: IWI per due catalizzatori (in azzurro il campione con minore area superficiale) (Immagine tratta da [41]).

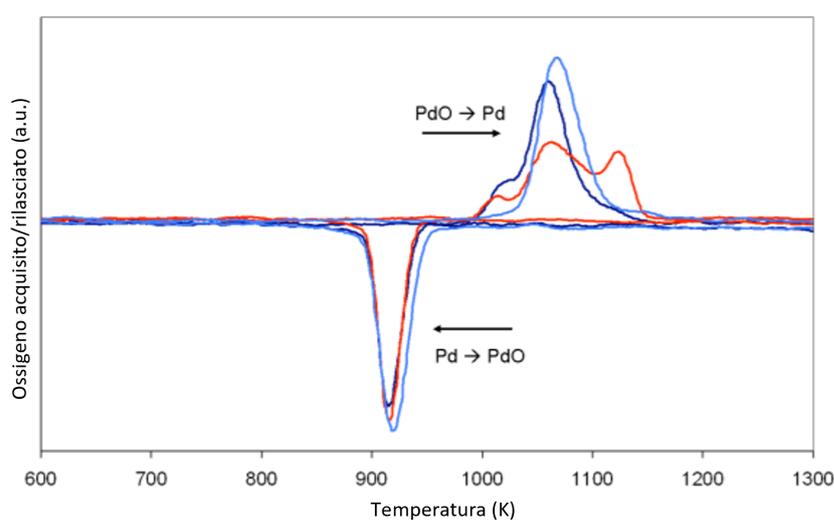


Figura 2.19: TPO di catalizzatori a base ceria (1.7% Pd). Curva rossa: sintesi SCS, Curva azzurra e blu: IWI per due catalizzatori (in azzurro il campione con minore area superficiale). Condizioni: 60 mL/min con 2% O_2 in N_2 (Immagine tratta da [41]).

Numerosi sono i catalizzatori caratterizzati da una forte interazione Pd-ceria, che può garantire proprietà uniche per l'ossidazione del metano, a volte anche superiori rispetto a campioni ottenuti per sintesi SCS.

Cargnello et al. [11] descrivono l'elevata attività di un catalizzatore costituito da nanoparticelle con struttura core-shell, con un cuore di palladio circondato dalla ceria, supportato su allumina funzionalizzata e resa idrofobica. PdO_x è riconosciuto dagli autori come la fase attiva per questa reazione.

Nel caso di un catalizzatore standard preparato per impregnazione, tra 650 e 850°C PdO si decompone in Pd, che è molto meno attivo. Al contrario, la natura porosa dello shell di ceria del campione sintetizzato per lo studio massimizza il contatto tra il palladio e la ceria stessa e stabilizza la fase attiva, soprattutto ad alta temperatura. Non si nota infatti

(Figura 2.20) una diminuzione dell'attività durante l'ossidazione del metano, sia durante il riscaldamento, che durante il raffreddamento.

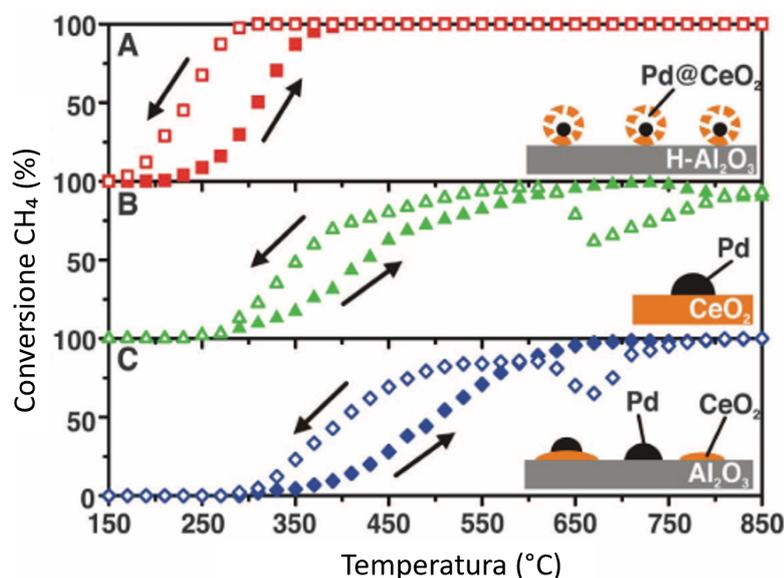


Figura 2.20: Conversione del metano (0.5% di CH_4 e 2% di O_2 in Ar) per tre diversi catalizzatori: A) Core-shell $Pd@CeO_2$ su allumina funzionalizzata; B) Pd/CeO_2 preparato per impregnazione; C) $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ preparato per impregnazione dei sali nitrato di palladio e ceria su allumina (Immagine tratta da [11]).

Altre strutture sono state proposte in letteratura, con Pd e ceria in domini separati interagenti tra di loro o con Pd inserito nel reticolo della ceria [45; 43; 9; 46]. Abdelmoneim et al. hanno ad esempio preparato un nanocatalizzatore Pd/CeO_2 supportato su allumina mediante metodo SCS (Solution-Combustion Synthesis). Il catalizzatore garantisce un'efficienza verso l'ossidazione del metano del 100% a temperature superiori a 400°C [9]. Interessante è inoltre la preparazione meccanico-chimica utilizzata da Trovarelli et al. [43] per la sintesi di catalizzatori palladio/ceria: il metodo prevede di mescolare meccanicamente nanoparticelle di Pd con una polvere di ceria, all'interno di un mulino a biglie. In questo modo, si evita anche l'utilizzo di nitrati di Pd o cloruri, riducendo così gli scarti e l'impatto ambientale. Per lo studio sono preparati con questa tecnica due catalizzatori, uno a partire da Pd Black (indicato come PdCeM) e uno a partire da PdO (PdOCeM), e per confronto anche catalizzatori SCS e IWI (Incipient Wetness Impregnation).

In Figura 2.21 è riportato il secondo ciclo di riscaldamento e raffreddamento delle curve light-off della combustione del metano in atmosfera lean.

Il catalizzatore di sintesi meccanico-chimica è quello con la migliore attività; le performance dipendono anche dalla natura del precursore del palladio in quanto PdCeM è più attivo di PdOCeM. Anche durante il raffreddamento, dove si ha una perdita di conversione dovuta alla trasformazione Pd-PdO, è il più performante. La stabilità è inoltre verificata grazie a sei cicli di light-off.

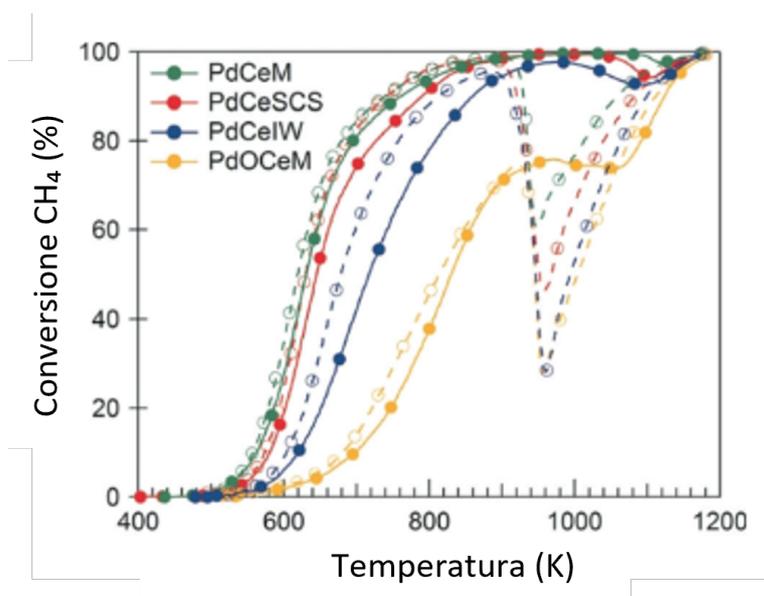


Figura 2.21: Conversione del metano ($0.5\% \text{CH}_4$, $2\% \text{O}_2$ in He). $\text{GHSV}=200000 \text{ h}^{-1}$. Linea continua: riscaldamento; linea tratteggiata: raffreddamento (Immagine tratta da [43]).

Gli autori procedono con un'analisi TPO (Figura 2.22) del solo campione PdCeM. La presenza di almeno tre picchi di decomposizione di PdO indica la coesistenza di diverse specie di palladio. In Figura 2.23 è inoltre presentato il confronto con PdCeIW, quindi con il campione ottenuto per IWI, che invece presenta solo due picchi di rilascio dell'ossigeno. L'origine di questa elevata attività è probabilmente legata a caratteristiche specifiche dell'interfaccia Pd-CeO₂, promossa durante il milling. Mentre il campione IWI mostra nanoparticelle (2 nm) di Pd ben disperse su ceria, da analisi HRTEM (Figura 2.24) si nota come il campione PdCeM sia invece caratterizzato da cristalliti di ceria ricoperti da uno strato amorfo con uno spessore compreso tra 2 e 5 nm. Inoltre, sono anche presenti sullo shell particelle di dimensione minore a 5 nm. Si può quindi stabilire che la miscelazione meccanica determina, oltre che una struttura più arrotondata delle particelle di ceria, anche una distribuzione di nanoparticelle di palladio metallico sul supporto in ceria. Questa struttura inoltre è mantenuta dopo più cicli di reazione.

Da studi di amorfizzazione dello stato solido effettuati dagli autori, si osserva che la miscelazione meccanica aumenta le vacanze, il disordine chimico a livello atomico e i bordi di grano nanocristallini accrescendo l'energia libera della fase cristallina, favorendo quindi la stabilizzazione, soprattutto alla nanoscala, dello stato amorfo. Inoltre, analisi XPS dimostrano che PdCeM mostra una forte interazione tra Pd e ceria, che induce un maggiore grado di riduzione della ceria; in seguito poi a più cicli di reazione aumenta la quantità di Pd⁴⁺, ioni considerati estremamente efficaci per l'attivazione del metano.

Si può quindi concludere che, quando viene effettuato un confronto tra catalizzatori convenzionali e campioni con interazioni Pd-ceria ottimizzate, questi ultimi sono generalmente

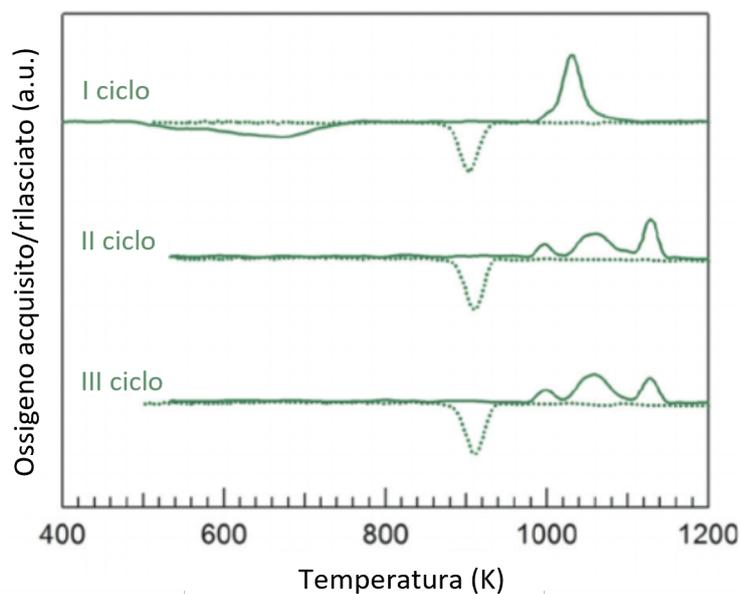


Figura 2.22: Profili TPO di PdCeM in tre cicli consecutivi (60 mL/min di 2% O_2 in N_2 , rampa di $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Linea continua: riscaldamento; linea tratteggiata: raffreddamento (Immagine tratta da [43]).

molto più attivi.

2.4 Disattivazione di catalizzatori palladio/ceria

L'applicazione di catalizzatori a base palladio per il trattamento delle emissioni provenienti da veicoli alimentati con gas naturale può presentare delle difficoltà, quali l'esposizione ad agenti disattivanti e contaminanti presenti nei fumi di scarico. In particolare, è necessario valutare gli effetti del vapore, presente al 10-15% in volume, e dei composti dello zolfo [5]. Inoltre, ad alta temperatura ($>500^\circ\text{C}$), si può avere una perdita di attività e quindi possibile sinterizzazione e indebolimento dell'interazione palladio-supporto [47; 48].

Per quanto riguarda lo zolfo, i suoi composti possono disattivare i catalizzatori a base palladio già in pochi ppm, a causa di un adsorbimento selettivo, in rapporto 1:1, di SO_x su PdO [17]. La scelta della ceria come supporto aumenta la disattivazione in presenza di SO_2 , in quanto può favorire la formazione di solfati stabili sui suoi siti attivi. Poiché però da uno studio sulla solfatazione di Pd/ CeO_2 , non risulta la presenza di specie solforose legate a Pd, si ipotizza che la ceria possa "attrarre" lo zolfo proteggendo le particelle di palladio vicine.

L'acqua è sicuramente una delle principali cause di disattivazione del palladio. Oltre ad essere presente nei gas di scarico, è anche uno dei prodotti principali dell'ossidazione del metano.

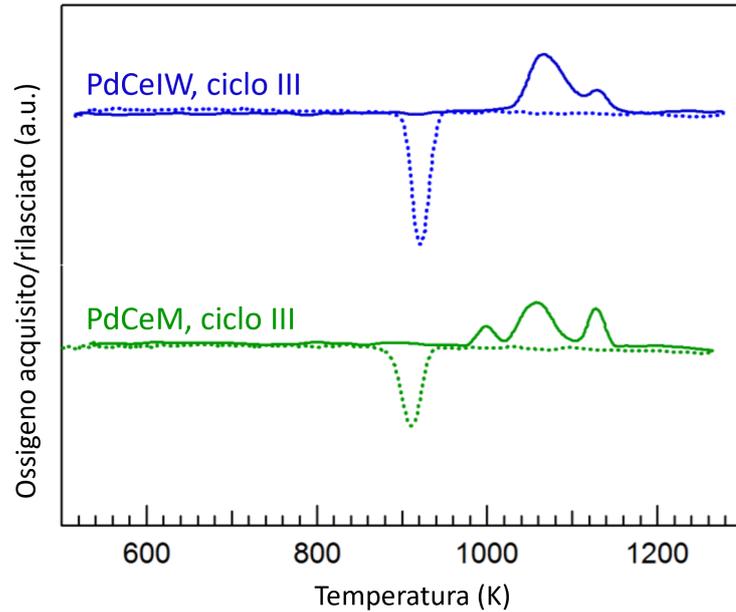


Figura 2.23: Profili TPO (terzo ciclo) di PdCeM e PdCeIW. Linea continua: riscaldamento; linea tratteggiata: raffreddamento (Immagine tratta da [43]).

A basse temperature (sotto i 450°C), l'acqua ha un forte effetto di inibizione sulla velocità di reazione: l'aggiunta di H_2O nel flusso gassoso determina una diminuzione dell'attività catalitica. A queste temperature, misure cinetiche mostrano un ordine di reazione rispetto all'acqua che si aggira intorno a -1 , suggerendo che il desorbimento dell'acqua dalla superficie di PdO possa essere il rate determining step [49].

Diversi studi evidenziano un ritardo del segnale di produzione dell'acqua rispetto alla conversione delle altre specie partecipi all'ossidazione del metano [50]. Mediante analisi FTIR, Cioparu et al. [51] studiano l'ossidazione del metano su $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$: i segnali dei gruppi OH sono presenti anche in assenza di CH_4 , indicando il loro lento desorbimento. I gruppi OH arrivano quindi a saturare la superficie ostacolando l'adsorbimento dei reagenti. Alcuni autori indicano la formazione di $\text{Pd}(\text{OH})_2$ inattivo come principale responsabile della perdita di attività, a causa dell'occlusione dei siti attivi di PdO. Il suo meccanismo di formazione, secondo la reazione:



è possibile a bassa temperatura, visto lo sviluppo della reazione inversa sopra i 450°C [45]. Ad alta temperatura invece, lo step limitante è considerato l'attivazione del metano [18], la velocità di desorbimento aumenta e quindi il ritardo del suo picco diventa trascurabile. Inoltre, è possibile la sinterizzazione delle specie Pd e PdO in presenza di acqua, dando origine a una disattivazione permanente [45].

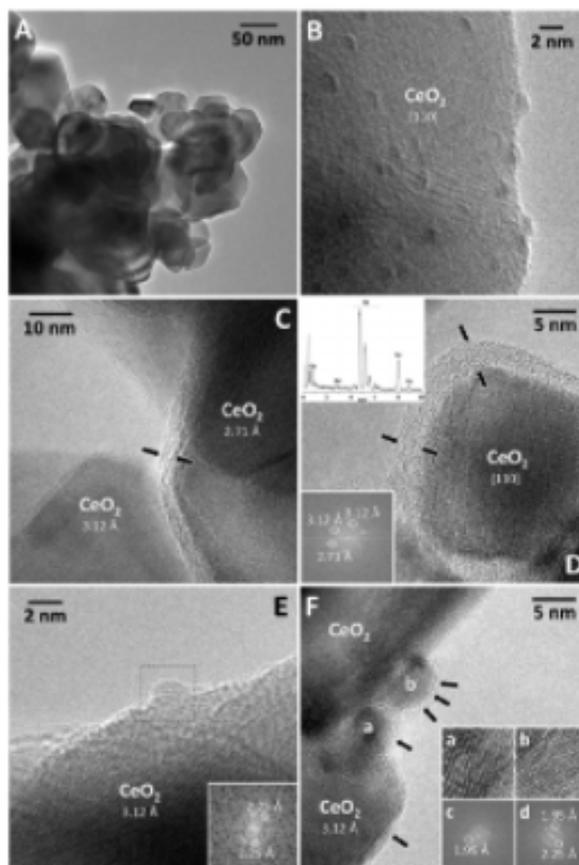


Figura 2.24: HRTEM di PdCeIW (A,B) e di PdCeM (C-F) (Immagine tratta da [43]).

L'avvelenamento causato dall'acqua è anche influenzato dalla scelta del supporto: l'allumina presenta le peggiori performance mentre supporti come SiO_2 e ZrO_2 mostrano la minore disattivazione [17]. L'uso di un supporto con elevata mobilità di ossigeno permette di ridurre l'inibizione da parte di H_2O , consentendo la ri-ossidazione della fase attiva; un forte eccesso di gruppi OH inibisce anche questo meccanismo [52; 53].

Inoltre, mentre non sono stati riscontrati effetti evidenti dell'idrofobicità del supporto, una sua minore acidità sopprime la formazione di $Pd(OH)_2$ [45].

Nel caso dei catalizzatori aventi la ceria come supporto, l'inserimento di atomi di palladio nel reticolo di CeO_2 garantisce una buona stabilità in presenza di acqua, più elevata rispetto ai catalizzatori ottenuti per impregnazione. Nelle strutture core-shell $Pd@CeO_2$, la formazione di gruppi OH stabili sulla ceria inibisce lo scambio di ossigeno con PdO. Infine, studi recenti ritengono che l'incapsulamento di unità Pd-ceria in shell potrebbe essere efficace per preservare l'attività catalitica del sistema e prevenirne la disattivazione da parte di contaminanti presenti nel flusso gassoso [5].

2.5 Effetto del doping con praseodimio

Come discusso in precedenza, la ceria è un supporto molto utilizzato e promettente per le ossidazioni catalitiche, con l'aggiunta di una piccola percentuale di palladio nel caso della combustione del metano.

L'interesse nei confronti del praseodimio è di recente molto aumentato, grazie al suo effetto positivo sulla ceria. In maniera simile a CeO_2 , anche l'ossido di praseodimio Pr_6O_{11} ha una struttura fluorite [54]. L'aggiunta di Pr alla ceria ne migliora la riducibilità e ne favorisce la ri-ossidazione, grazie all'elevata OSC e alla buona mobilità dell'ossigeno [55; 56].

L'uso di supporti ceria-praseodimia sembra quindi promettente per incrementare la stabilità termica dei catalizzatori utilizzati per la combustione del metano, riducendo la diminuzione dell'attività catalitica legata alla transizione PdO/Pd ad alta temperatura.

Capitolo 3

Metodi e strumentazione

3.1 Sintesi dei catalizzatori

Per il lavoro sperimentale, descritto nel Capitolo 4, i catalizzatori a base ceria, praseodimia o ceria-praseodimia sono preparati con sintesi idrotermale. Il palladio è aggiunto come precursore per Incipient Wetness Impregnation (IWI). I supporti e i catalizzatori a base palladio sono indicati rispettivamente con $Ce(100-X)Pr(X)$ e $Pd/Ce(100-X)Pr(X)$, dove con X si indica la quantità di praseodimio in termini di percentuale atomica (X=0, 10, 25, 50 e 100).

3.1.1 Sintesi idrotermale

La sintesi idrotermale consente di ottenere nano-strutture, in base al valore di alcuni parametri (pH, temperatura di aging e composizione della soluzione dei nitrati precursori). In particolare, nel lavoro sperimentale, sono prodotti nano-cubi, per i catalizzatori di ceria pura, e nano-cubi misti a nano-rods, per quelli dopati con Pr.

Pesando 48 g di NaOH e sciogliendoli in 70 mL di acqua deionizzata, si prepara una soluzione 8M di soda; si miscela con un agitatore magnetico fino ad avere completa dissoluzione. Allo stesso tempo si sciolgono quantità opportune di $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e di $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in 9 mL di acqua deionizzata: le quantità dei nitrati sono scelte in modo da avere 20 mmol di cationi di Ce e/o Pr, suddivise tra i due elementi in modo da ottenere la composizione voluta per il supporto.

A questo punto, si aggiunge la soluzione dei nitrati goccia a goccia in quella basica, continuando ad agitare. La soluzione opaca ottenuta è mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per un'ora e poi trasferita in un'autoclave di teflon per un trattamento di aging a 180°C (rampa di 3°C/min) per 24 ore. Il precipitato è separato attraverso diversi cicli di centrifugazione e lavato con etanolo e acqua deionizzata per rimuovere i residui di idrossido di sodio. Si lascia poi essiccare per una notte a 70°C.

Infine, la polvere ottenuta è pestata in un mortaio e calcinata per 4 ore a 650°C (rampa di 10°C/min).

3.1.2 Impregnazione con palladio

Il palladio è aggiunto al 2%wt mediante incipient wetness impregnation.

In particolare, 1.5 g di ogni supporto sono posti in un piccolo crogiolo, collocato su una piastra, e gradualmente riscaldati fino a 150°C. I supporti sono impregnati aggiungendo goccia a goccia una soluzione contenente 10 mL di acqua deionizzata e 45 mg di $Pd(NO_3)_2$. Dopo aver ricoperto tutta la superficie del campione con gocce di soluzione, si lascia asciugare la polvere e e si procede in modo analogo fino ad esaurimento.

Infine, i catalizzatori sono calcinati in aria a 900°C (rampa di 5°C/min) per 4 ore.

3.2 Caratterizzazione

3.2.1 Fisisorbimento di azoto

L'area superficiale specifica, valutata in $m^2/g_{catalizzatore}$, e il volume dei pori V_p sono determinati mediante fisisorbimento di azoto, condotto con uno strumento Micromeritics Tristar II 3020. I campioni sono inizialmente trattati con azoto per 2 ore a 200°C, per eliminare l'umidità ed eventuali impurità adsorbite sulla superficie. Si inviano poi quantità crescenti di N_2 alla sua temperatura di liquefazione, pari a -196°C, che inizia a condensare nei pori del materiale.

Per il calcolo dell'area superficiale specifica S_{BET} è utilizzato il modello BET (Brunauer-Emmett-Teller), che tiene conto della formazione, in seguito a fisisorbimento, di multistrati di molecole sulla superficie.

Secondo questo modello, l'isoterma di adsorbimento ha la forma:

$$\frac{P}{V_a(P - P^0)} = \frac{(c - 1)P}{V_m c P^0} + \frac{1}{V_m c} \quad (3.1)$$

con P pressione di equilibrio dell'adsorbato, P^0 pressione di saturazione del liquido alla temperatura considerata, V_a volume di gas adsorbito, V_m volume occupato dal monolayer di gas e c una costante che dipende dalle entalpie di adsorbimento dei vari layer. Dall'intercetta e dalla pendenza della retta ottenuta al variare di P , è possibile determinare il V_m .

L'area superficiale è calcolata dall'equazione:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{m\tilde{V}} N_A A_m \quad (3.2)$$

con N_A numero di Avogadro, m la massa di catalizzatore e \tilde{V} il volume molare del gas in $m^3/moli_{azoto}$.

Il volume dei pori V_p è determinato applicando l'algoritmo BJH (Barret-Joyner-Halenda) alla curva di desorbimento e assumendo le porosità come cilindriche.

3.2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)

La tecnica della diffrazione dei raggi X fornisce informazioni sulla struttura di bulk dei materiali cristallini. L'analisi si realizza colpendo il campione, mantenuto fermo, con

un fascio di raggi X proveniente da una sorgente mobile. Parte del fascio subisce una diffrazione, che dipende dalla struttura cristallina del solido stesso; il fascio diffratto è rilevato da un detector.

Quando è rispettata la legge di Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

con n numero intero positivo, λ la lunghezza d'onda della radiazione e d la distanza tra due piani cristallini, si ha diffrazione costruttiva. In particolare, $2d \sin \theta$ rappresenta la differenza di cammino ottico tra due raggi incidenti su piani cristallini successivi distanti d , come illustrato in Figura 3.1.

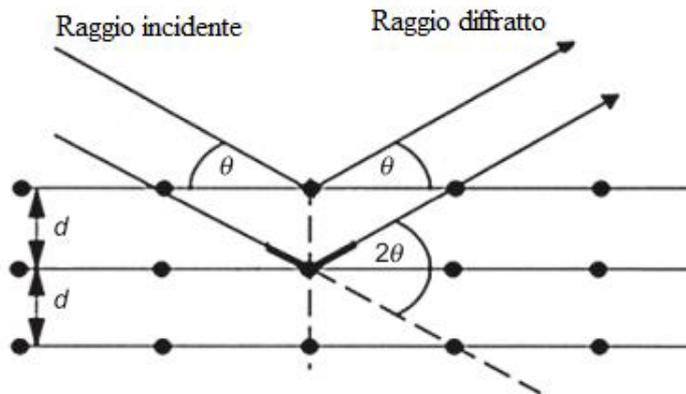


Figura 3.1: Raggi X incidenti e diffratti (Immagine tratta da [57]).

Le analisi sono effettuate facendo variare l'angolo 2θ tra 20° e 80° , con uno step di 0.013° e un tempo di acquisizione di 0.2 s per step. Il diffrattometro scelto (Philips X'Pert PW3040) usa la radiazione $\text{Cu K}\alpha$, caratterizzata da una lunghezza d'onda di 1.5419 \AA . I picchi osservati nei diffrattogrammi corrispondono a una certa distanza d e quindi a precisi piani cristallini; inoltre, a ognuno di essi è associata una terna di indici di Miller, cioè una precisa orientazione nello spazio. Le fasi cristalline del campione sono poi identificate dal confronto con il database ICDD (International Center for Diffraction Data).

Si procede nel valutare la dimensione media dei cristalliti D_c attraverso l'equazione di Scherrer:

$$D_c = \frac{K\lambda}{b \cos \theta} \quad (3.4)$$

dove K (assunto pari a 0.9) è un fattore geometrico legato alla forma delle particelle, λ è la lunghezza d'onda dei raggi e b la larghezza a metà altezza del picco (corretta dal confronto con uno standard di esaboruro di lantanio LaB_6). I cristalli più piccoli mostreranno quindi picchi più larghi e viceversa.

Infine è valutato il parametro di reticolo a , indicativo della distanza tra celle unitarie del reticolo cristallino. Per un picco i -esimo, indicando con d_i la distanza tra i piani nella

direzione della cella considerata e α_i un fattore geometrico, è dato dal prodotto:

$$a_i = d_i \alpha_i \quad (3.5)$$

Grazie all'estrapolazione di Nelson-Riley è possibile ottenere il valore di a per il campione.

3.2.3 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

La microscopia FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) prevede la scansione del campione con un fascio di elettroni primari a bassa energia (tra 0.5 kV e 30 kV); la loro interazione con la superficie forma elettroni secondari, con un'intensità legata alla topologia della superficie. È così possibile ricreare un'immagine della superficie del catalizzatore.

L'analisi è condotta in condizioni di vuoto utilizzando un microscopio di tipo Zeiss MERLIN, con colonna Gemini-II.

3.2.4 Riduzione in temperatura programmata con idrogeno

L'analisi H_2 -TPR è condotta per valutare il comportamento dei catalizzatori in condizioni riducenti al variare della temperatura. L'idrogeno inviato reagisce con gli atomi di ossigeno degli ossidi di cerio, praseodimio e palladio formando acqua. Utilizzando un detector TCD (Thermal Conductivity Detector), costituito da un filamento metallico, si monitora la composizione del gas uscente: a un suo cambiamento corrisponde una variazione anche della sua conducibilità e quindi della conduttività elettrica.

Per poter osservare la variazione di composizione è necessario di conseguenza un gas carrier con una conducibilità molto diversa dall'idrogeno: in particolare è inviata una miscela 5% H_2 in Ar.

Lo strumento utilizzato è un Thermo Scientific TPDRO 1100.

Inizialmente si effettua un pretrattamento costituito dai seguenti step:

- Invio di 20 ccm/min di elio per 5 minuti;
- Invio di 20 ccm/min di ossigeno e riscaldamento del campione fino a 550°C con una rampa di 10°C/min;
- Mantenimento a questa temperatura per un'ora;
- Invio di 20 ccm/min di elio, mantenendo 550°C per 20 minuti;
- Interruzione del riscaldamento, invio di elio per 10 minuti e termine del pretrattamento a 50°C.

L'analisi consiste invece nell'invio di 20 ccm/min di una miscela 5% H_2 in Ar, scaldando da 50°C a 900°C con una rampa di 10°C/min. La temperatura finale è mantenuta per 30 minuti.

Mediante la formula dei trapezi si valuta l'integrale e quindi l'area delle curve tempo-segnale o temperatura-segnale. Si ottiene un valore in mV·s. Usando un opportuno fattore di calibrazione, si quantifica il consumo di ossigeno, rapportato infine alla massa del catalizzatore (circa 50 mg).

3.2.5 Spettroscopia di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)

La spettroscopia di massa a plasma accoppiato induttivamente è la tecnica utilizzata per valutare l'effettivo rapporto molare Pr/Ce e la reale percentuale in peso di palladio dei vari campioni.

Per le prove è stato utilizzato lo strumento Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS. La polvere dei catalizzatori è inizialmente processata con una miscela di acido nitrico, acido cloridrico e perossido di idrogeno a 200°C per 30 minuti e successivamente diluita per ottenere la concentrazione del metallo adatta per l'analisi.

3.2.6 Ossidazione in temperatura programmata (TPO)

Le proprietà redox dei catalizzatori sono valutate conducendo delle analisi TPO. In particolare, attraverso le prove di ossidazione in temperatura programmata, è possibile valutare la quantità di ossigeno rilasciata, durante il riscaldamento, o acquisita, durante il raffreddamento, in seguito alla transizione PdO/Pd.

I test sono condotti in un reattore a U di quarzo, dal diametro interno di 4 mm, riscaldato da un forno con un controllore di temperatura PID. La temperatura nel reattore è monitorata attraverso una termocoppia localizzata subito sopra il letto catalitico, costituito da 120 mg del catalizzatore scelto.

L'analisi consiste nell'invio di 50 mL/min di una miscela di 2% di ossigeno in azoto. Tutti i test sono costituiti da tre cicli di riscaldamento e raffreddamento, il primo tra 100°C e 950°C, gli ultimi due tra 250°C e 950°C (rampa di 10°C/min). Il terzo ciclo è scelto come rappresentativo della prova.

La miscela di gas in uscita è analizzata con l'analizzatore infrarosso non-dispersivo ABB AO2020 per CH_4 , CO e CO_2 , mentre la concentrazione di O_2 è fornita dall'analizzatore paramagnetico Emerson XStream X2GP.

A partire dal valore in ppm di O_2 , se ne valuta la concentrazione in mol/s. Utilizzando il metodo dei trapezi, si valuta l'integrale e quindi l'area delle curve tempo-concentrazione. Rapportando i valori ottenuti alla massa del catalizzatore (120 mg), si ottengono le mmol di $O_2/g_{catalizzatore}$.

3.2.7 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ex-situ

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X è una tecnica spettroscopica che consente di analizzare i primi strati atomici della superficie di un solido (pochi nanometri) per capirne la composizione chimica ed elementale; è condotta in condizioni di ultra-alto vuoto. Un fascio monocromatico di raggi X ad alta energia (< 2 keV) viene collimato sul campione e determina l'espulsione di alcuni elettroni dagli orbitali degli atomi più esterni, generando dei fotoelettroni. L'energia cinetica degli e^- dipende dalla loro energia di legame (binding energy):

$$K = h\nu - E_B - \Phi \quad (3.6)$$

K rappresenta l'energia cinetica dell'elettrone espulso, h è la costante di Plank, ν la

frequenza dei raggi X, E_B l'energia di legame e Φ è un termine correttivo che dipende dallo strumento.

Dall'energia cinetica degli elettroni si calcola l'energia che legava gli e^- ai loro atomi, ottenendo così uno spettro che riporta l'intensità degli elettroni rilevati al variare della binding energy. Gli elementi presenti sulla superficie e il numero di ossidazione possono essere ricavati dai picchi presenti nello spettro.

Le analisi XPS ex-situ sono condotte per studiare come varia lo stato di ossidazione del palladio durante un normale test di ossidazione catalitica del metano, sia in presenza che in assenza di acqua. I test di ossidazione di CH_4 sono interrotti durante il secondo ciclo a diverse temperature di interesse; il sistema è raffreddato fino a temperatura ambiente nel minor tempo possibile, inviando un gas inerte (azoto) al reattore. Il campione è quindi analizzato mediante XPS, attraverso uno strumento XPS PHI 5000 Versa Probe e utilizzando un'energia di band-pass di 187.85 eV, un angolo di incidenza di 45° e diametro dello spot dei raggi X di 100 μm . In particolare, sono effettuate una prova in condizioni dry, interrotta a 850/900°C, e una in condizioni wet (5% di acqua), interrotta in tre punti diversi:

- 850/900 °C;
- 700/750°C nel riscaldamento;
- 650/700°C nel raffreddamento.

La temperatura a cui si assiste alla perdita di attività del catalizzatore è, infatti, pari a 650/700°C.

Per i test sono utilizzati 80 mg di catalizzatore e 80 mL/min di una miscela di 0.3% di CH_4 e 1.2% di O_2 in azoto.

3.3 Test catalitici

Al fine di valutare l'attività catalitica dei vari catalizzatori durante la reazione di ossidazione del metano, si realizzano dei test in un reattore a U di quarzo, dal diametro interno di 4 mm, riscaldato da un forno con controllore di temperatura PID. La temperatura all'interno del reattore è monitorata attraverso una termocoppia localizzata subito sopra il letto catalitico. Questo è realizzato diluendo 50 mg di catalizzatore in 150 mg di SiC e depositandoli su lana di quarzo. Il carburo di silicio è necessario in quanto, grazie alla sua elevata conducibilità termica, può dissipare il calore prodotto dalla combustione del metano e quindi consente di limitare aumenti localizzati di temperatura.

Prima di iniziare l'analisi, i campioni sono pretrattati per rimuovere l'umidità: si inviano 150 mL/min di aria, si scalda fino a 100°C (rampa di 10°C/min) e si mantiene questa temperatura per 30 minuti.

Il test consiste invece nell'invio di 150 mL/min di una miscela di 0.3% di CH_4 e 1.2% di O_2 in azoto: la GHSV (gas hourly space velocity) è tra 60000 e 80000 h^{-1} . In condizioni wet, si aggiunge al flusso in ingresso il 5% in volume di acqua, attraverso l'uso di un sistema Bronkhorst Controlled Evaporation and Mixing (CEM). In tutti i test si conducono due cicli successivi di riscaldamento e raffreddamento tra 100°C e 950°C, con una rampa

di 5°C/min. La miscela di gas in uscita è analizzata con l'analizzatore infrarosso non-dispersivo ABB AO2020 per CH_4 , CO e CO_2 , mentre la concentrazione di O_2 è fornita dall'analizzatore paramagnetico Emerson XStream X2GP.

La conversione di CH_4 è calcolata come:

$$Conversione = \frac{Concentrazione_{CH_4, iniziale} - Concentrazione_{CH_4}}{Concentrazione_{CH_4, iniziale}} \quad (3.7)$$

Si calcola inoltre anche la velocità di reazione (in μmol di CH_4 convertite/s/ $g_{catalizzatore}$) a 350°C, in condizioni dry, e 400°C, in condizioni wet. Queste temperature sono scelte in modo che la conversione sia sufficientemente elevata ma che non si abbiano ancora limitazioni dovute, ad esempio, al trasporto di materia.

Capitolo 4

Punto di partenza

Il punto di partenza, necessario per comprendere i risultati sperimentali descritti nel Capitolo 5, è fornito dal lavoro di tesi di Valli [7]. Lo studio in questione si concentra sulla valutazione dell'effetto del doping del praseodimio su catalizzatori a base ceria con il 2% di palladio, preparati per sintesi idrotermale o SCS.

Sono di seguito descritti i risultati ottenuti da Valli per le analisi di caratterizzazione e per i test catalitici sui soli catalizzatori ottenuti per sintesi idrotermale, in particolare Pd/Ce100, Pd/Ce90Pr10, Pd/Ce75Pr25, Pd/Ce50Pr50 e i corrispondenti supporti.

4.1 Caratterizzazione

4.1.1 Fisisorbimento di azoto

L'area superficiale specifica, valutata in $m^2/g_{catalizzatore}$, e il volume dei pori V_p sono determinati mediante fisisorbimento di azoto, utilizzando i metodi BET e BJH.

Per i campioni ottenuti per sintesi idrotermale, i valori di S_{BET} e V_p sono riportati in tabella 4.1.

Campione	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
Ce100	5.1	0.0211
Ce90Pr10	6.8	0.0357
Ce75Pr25	7.9	0.0296
Ce50Pr50	13.1	0.0488
Pd/Ce100	4.1	0.0232
Pd/Ce90Pr10	5.6	0.0347
Pd/Ce75Pr25	5.7	0.0238
Pd/Ce50Pr50	7.2	0.0316

Tabella 4.1: Area superficiale e volume dei pori.

Si può notare come l'area superficiale dei catalizzatori aumenti al crescere del contenuto di praseodimio, evidenziando un effetto positivo del dopante scelto. In generale, il valore

di S_{BET} dei catalizzatori impregnati con palladio è minore dei supporti corrispondenti, a causa di un fenomeno di sinterizzazione legato alla calcinazione a 900°C . Il volume dei pori è molto piccolo in quanto i materiali non sono porosi: il valore è quindi legato ai pori interparticellari.

4.1.2 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

In Figura 4.1 sono illustrate le strutture, ottenute mediante microscopia elettronica a scansione, dei campioni impregnati con palladio al crescere del contenuto di praseodimio. All'aumentare di Pr aumenta la frazione di nano-rods rispetto a quella di nano-cubi.

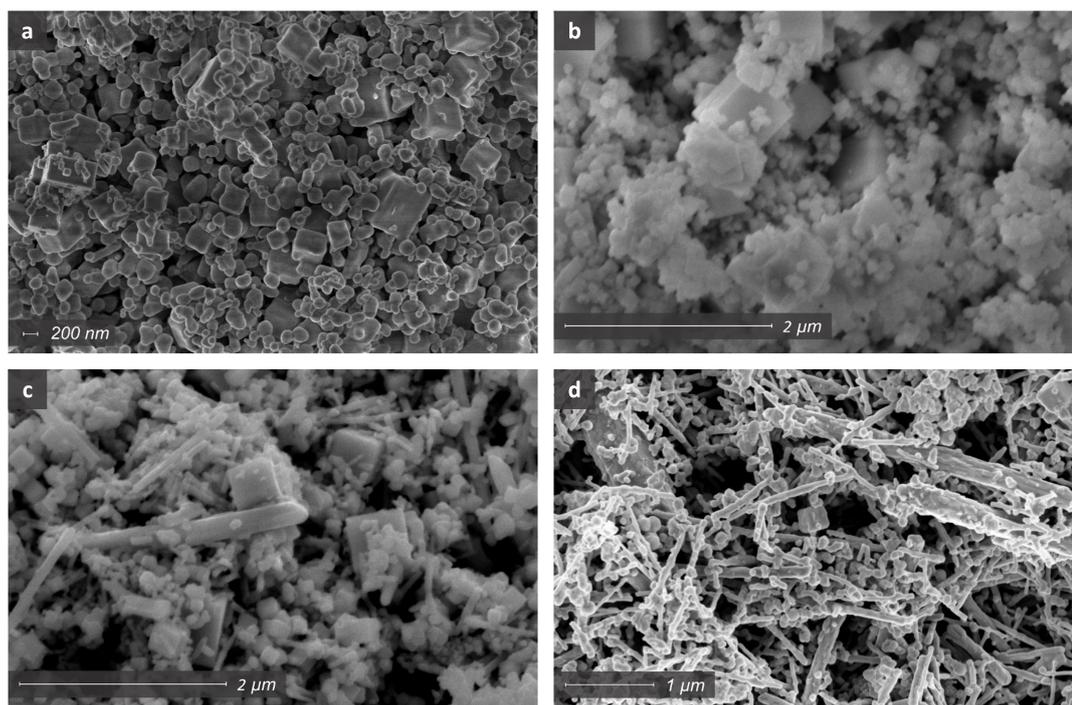


Figura 4.1: Immagini FESEM per i campioni impregnati con palladio: a) Pd/Ce100; b) Pd/Ce90Pr10; c) Pd/Ce75Pr25; d) Pd/Ce50Pr50.

4.1.3 Diffrazione dei raggi X (XRD)

Gli spettri XRD dei supporti e dei campioni impregnati con palladio sono mostrati rispettivamente in Figura 4.2 e in Figura 4.3. Gli otto picchi corrispondono ai piani (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420) della struttura fluorite della ceria.

L'elevata somiglianza tra i diffrattogrammi di ceria e praseodimia è dovuta al fatto che i cationi Pr^{4+} e Ce^{4+} hanno raggi ionici molto simili, come riportato in Tabella 4.2. L'assenza di doppi picchi suggerisce la mancanza di una segregazione di fase e la formazione di una fase solida ceria-praseodimia.

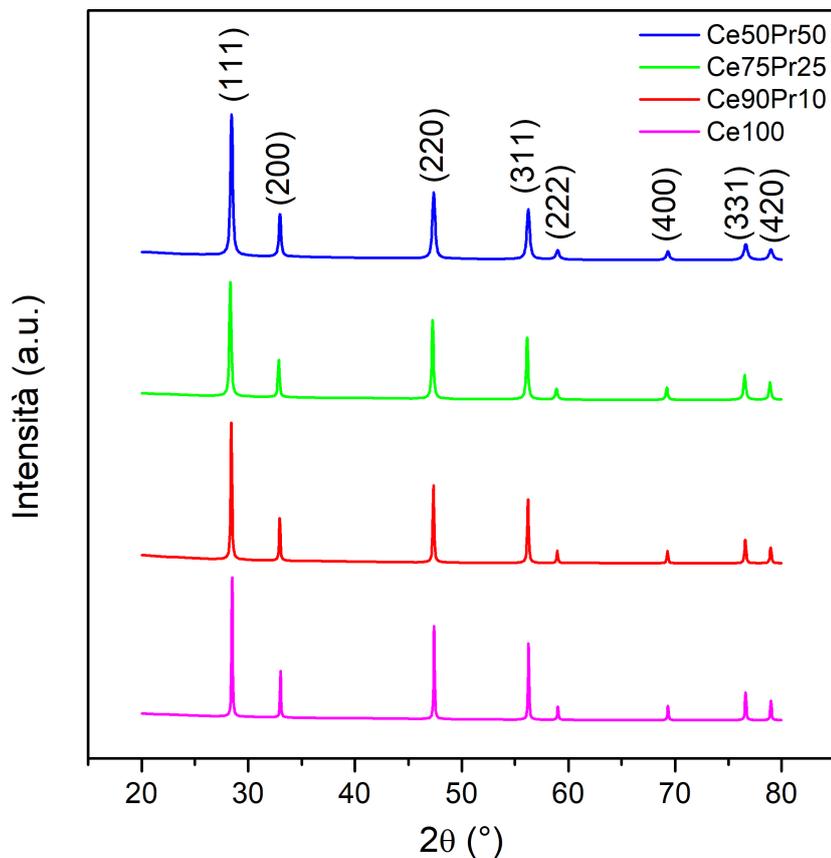


Figura 4.2: Diffratogrammi dei supporti.

Ione	Raggio ionico (\AA)
Ce^{4+}	0.97
Ce^{3+}	1.01-1.34
Pr^{4+}	0.96
Pr^{3+}	0.99-1.179
Pd^{4+}	0.615
Pd^{3+}	0.64

Tabella 4.2: Raggi ionici dei cationi (Tratti da [58]).

Il diffrattogramma di Pd/Ce100 presenta un picco addizionale intorno a 33.8° rispetto al supporto, probabilmente legato alla presenza di PdO segregato.

All'aumentare del contenuto di Pr sembra ostacolata la formazione di una fase segregata di PdO: infatti solo nel campione Pd/Ce100 essa è visibile. Non sono invece osservati picchi legati a Pd metallico.

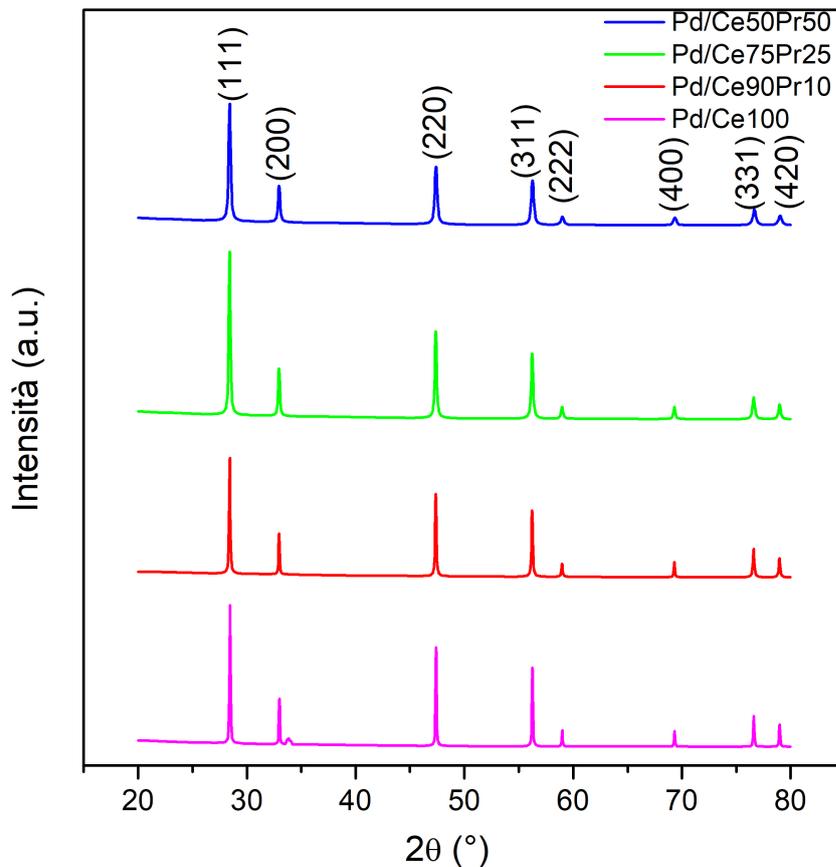


Figura 4.3: Diffrattogrammi dei catalizzatori impregnati con palladio.

In Tabella 4.3 sono riportati le dimensioni dei cristalliti D_c , calcolati attraverso l'equazione di Scherrer, e i parametri di reticolo a , ottenuti grazie all'estrapolazione di Nelson-Riley.

Campione	D_c (nm)	a (Å)
Ce100	246.3	5.41448
Pd/Ce100	285	5.41374
Ce90Pr10	125.0	5.41253
Pd/Ce90Pr10	218	5.41295
Ce75Pr25	70.0	5.41168
Pd/Ce75Pr25	73	5.41182
Ce50Pr50	43.4	5.41162
Pd/Ce50Pr50	50	5.40756

Tabella 4.3: Dimensioni dei cristalliti D_c e dei parametri di reticolo a dei vari campioni.

Le dimensioni medie dei cristalliti aumentano in seguito ad impregnazione con palladio e calcinazione a 900°C , in accordo con la diminuzione di S_{BET} . Sia nel caso dei supporti, sia per i catalizzatori impregnati con palladio, si può notare inoltre che sia D_c sia a diminuiscono al crescere del contenuto di Pr.

4.1.4 Riduzione in temperatura programmata con idrogeno

L'analisi H_2 -TPR è condotta per valutare il comportamento dei catalizzatori in condizioni riducenti al variare della temperatura. Le condizioni utilizzate per il pretrattamento e l'analisi sono descritte nel Capitolo 3.

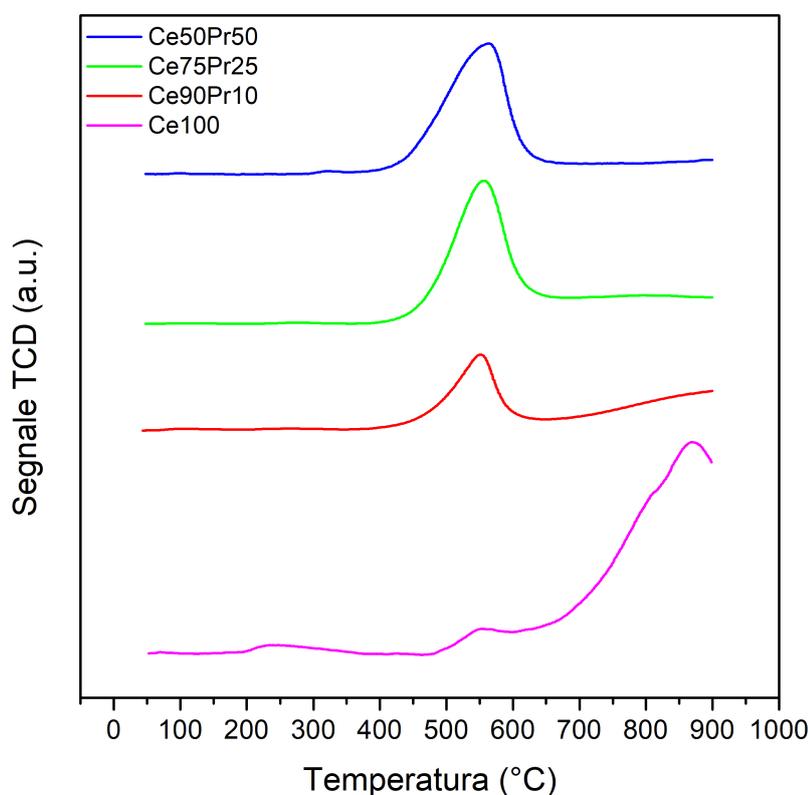


Figura 4.4: H_2 -TPR per supporti.

Da Figura 4.4 si può notare come l'aggiunta di Pr migliori la riducibilità della ceria, determinando, a partire dai 400°C , un consumo maggiore di H_2 . La ceria presenta due picchi, uno a temperatura più bassa legato al consumo di O superficiali e uno a più alta temperatura, intorno agli 870°C , associato a O di bulk. A partire da Ce100, l'aggiunta di praseodimio promuove una riduzione simultanea di bulk e di superficie a temperature minori. È infatti presente un unico picco intorno a 550°C .

Supporto	mmol H_2 / $g_{catalizzatore}$
Ce100	0.45
Ce90Pr10	0.85
Ce75Pr25	1.42
Ce50Pr50	1.19

Tabella 4.4: Consumo di ossigeno dei supporti espresso come mmol di $H_2/g_{catalizzatore}$.

In Tabella 4.4 sono riportate le mmol di H_2 consumate per grammo di catalizzatore, in modo da quantificare la riducibilità in presenza di idrogeno per i supporti.

Gli andamenti per i campioni impregnati con palladio sono invece rappresentati in Figura 4.5, mentre in Tabella 4.5 sono riportate le mmol di $H_2/g_{catalizzatore}$ consumate.

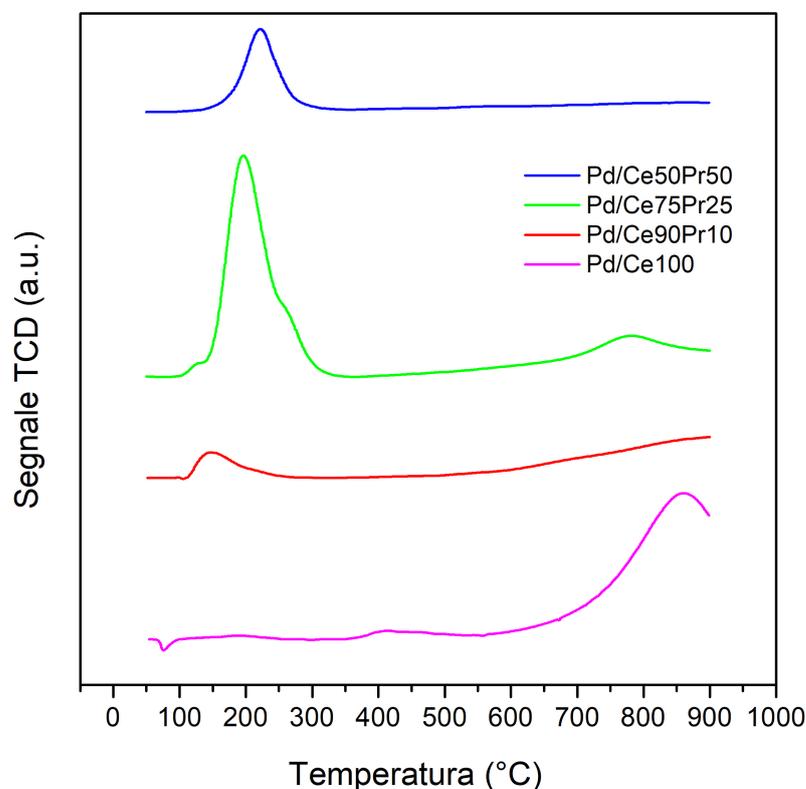


Figura 4.5: H_2 -TPR per catalizzatori impregnati con palladio.

Si può notare come il profilo della ceria non sembri cambiare con l'impregnazione del palladio. Da letteratura [45], i picchi di decomposizione di PdO, per questo campione, sono in un range di temperatura inferiore rispetto a quello utilizzato per il test ($<50^\circ\text{C}$). La presenza di Pr diminuisce la riducibilità del palladio, come si può notare dallo spostamento dei picchi di riduzione a temperature superiori aggiungendo praseodimio. Allo

Catalizzatore	mmol H_2 / $g_{catalizzatore}$
Pd/Ce100	0.46
Pd/Ce90Pr10	0.64
Pd/Ce75Pr25	1.63
Pd/Ce50Pr50	0.56

Tabella 4.5: Consumo di ossigeno dei catalizzatori espresso come mmol di $H_2/g_{catalizzatore}$.

stesso tempo, la presenza del metallo nobile migliora però la riducibilità di Pr, in quanto, in seguito ad impregnazione, i catalizzatori presentano temperature dei picchi più basse. Secondo Chun et al. [55], questi risultati sono indicativi delle forti interazioni tra l'ossido di palladio e i supporti contenenti praseodimio.

Per poter valutare le specie ridotte, si calcola il consumo teorico di idrogeno, ottenuto considerando tutto il palladio nella forma PdO:



pari a 0.16 mmol di $H_2/g_{catalizzatore}$. I picchi potrebbero quindi essere legati alla riduzione, oltre che delle specie Pd, anche del supporto.

Inoltre, la ceria presenta un picco negativo a circa 75°C, che potrebbe essere legato alla decomposizione di idruri di palladio precedentemente formati [35; 45].

4.2 Test catalitici in condizioni dry

Al fine di valutare l'effetto dell'aggiunta di Pr e Pd nei campioni, sono condotti dei test catalitici in condizioni dry (senza acqua), sia sui catalizzatori impregnati con palladio sia sui soli supporti.

Da Figura 4.6, è evidente come la ceria sia il sistema meno attivo, mentre l'attività catalitica sembra aumentare con il contenuto di praseodimio nel supporto. Il campione più performante è quindi Ce50Pr50.

La situazione si complica in seguito all'aggiunta di palladio: si presenta infatti la tipica perdita di attività intorno ai 700-800°C legata alla trasformazione PdO-Pd.

Si considerino inizialmente le curve di riscaldamento (Figura 4.7). La presenza di una piccola quantità di praseodimio, come per Pd/Ce90Pr10, aumenta l'attività rispetto a Pd/Ce100 sia ad alta, sia a bassa temperatura e non si nota la perdita di attività dovuta alla decomposizione delle specie ossidate del palladio. Continuando ad aumentare il contenuto di Pr nella struttura cristallina della ceria, le curve di conversione si spostano a temperature maggiori.

Nei cicli di raffreddamento (Figura 4.8), la disattivazione è più pronunciata e diminuisce invece al crescere della percentuale di praseodimio nel supporto: la perdita di attività è infatti completamente assente in Pd/Ce50Pr50. L'elevata stabilità termica dei catalizzatori contenenti Pr potrebbe essere legata a forti interazioni delle particelle di palladio con gli ossidi di praseodimio, che limitano la loro riduzione alla forma metallica.

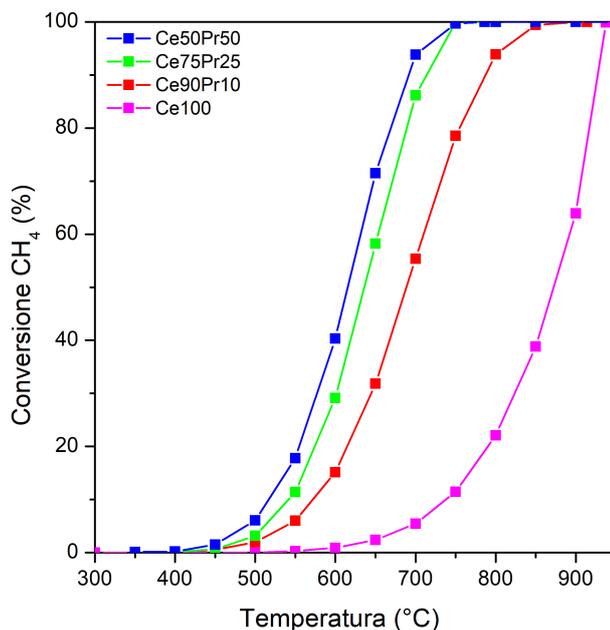


Figura 4.6: Curve di riscaldamento dei test catalitici effettuati sui supporti.

Questo forte legame ha un effetto negativo sull'attività catalitica: le performance infatti di Pd/Ce50Pr50 e del rispettivo supporto sono molto simili (Figura 4.9).

Si può quindi stabilire che Pd/Ce90Pr10 sia un eccellente compromesso tra i materiali studiati nell'intervallo 150-900°C.

Infine, si sono valutate le velocità di reazione a 350°C, riportate in Tabella 4.6, per i catalizzatori contenenti palladio e calcinati a 900°C: questa temperatura è scelta in modo da poter considerare la reazione con cinetica controllante e non influenzata da fattori come il trasferimento di materia. Tali valori possono essere considerati come degli indici di attività a bassa temperatura.

Catalizzatore	$\mu\text{mol } CH_4/\text{s}/g_{\text{catalizzatore}}$
Pd/Ce100	24.0
Pd/Ce90Pr10	51.4
Pd/Ce75Pr25	4.16
Pd/Ce50Pr50	1.47

Tabella 4.6: Velocità di reazione a 350°C per i catalizzatori contenenti palladio e calcinati a 900°C.

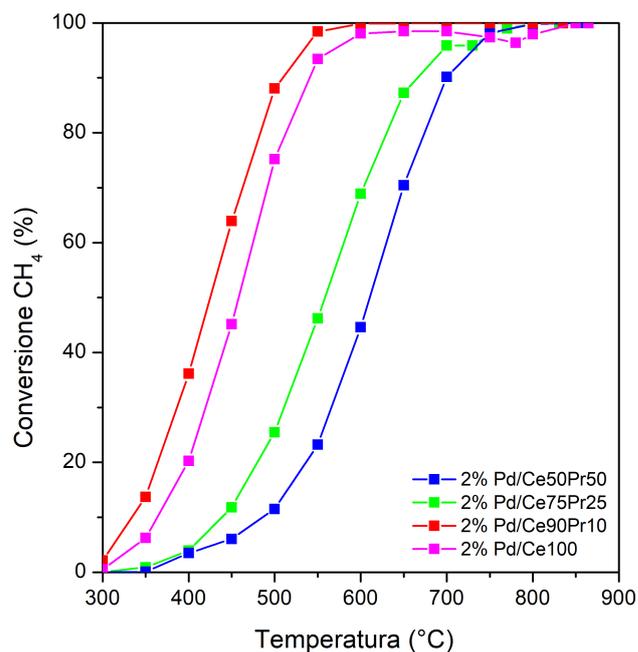


Figura 4.7: Curve di riscaldamento dei test catalitici effettuati sui catalizzatori impregnati con palladio.

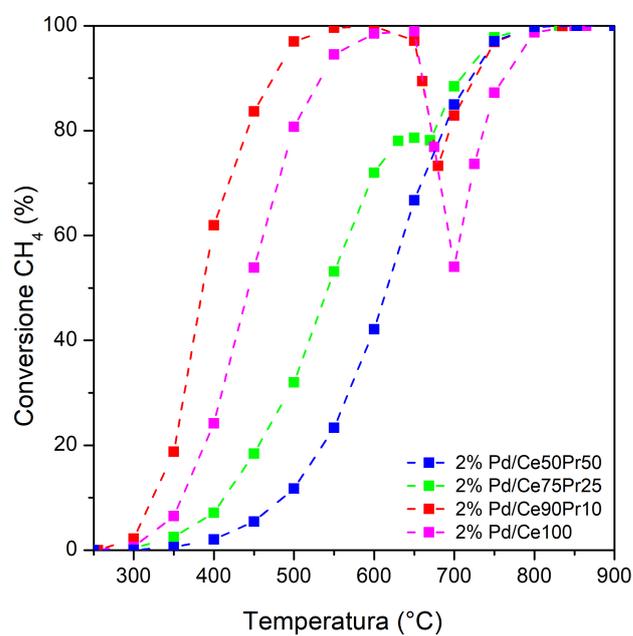


Figura 4.8: Curve di raffreddamento dei test catalitici effettuati sui catalizzatori impregnati con palladio.

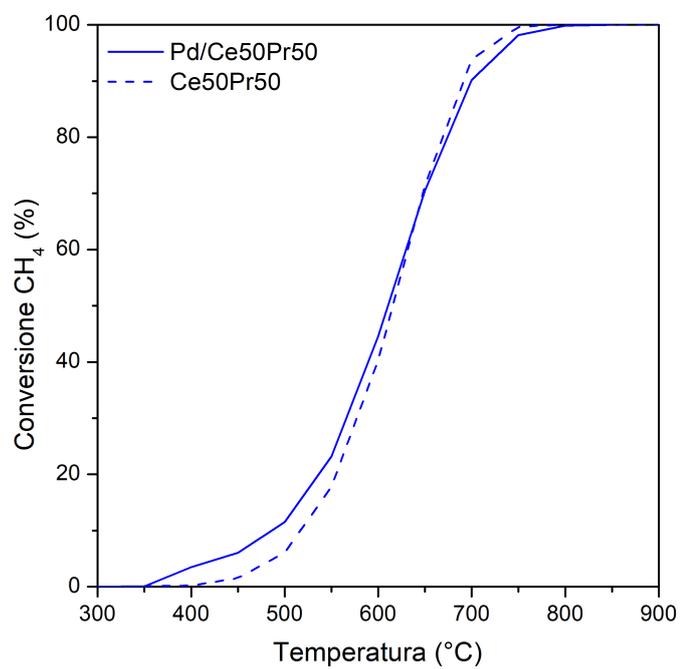


Figura 4.9: Curve di riscaldamento di Pd/Ce50Pr50 e Ce50Pr50.

Capitolo 5

Risultati dello studio sperimentale

Il seguente capitolo si propone di approfondire, con uno studio sperimentale, l'effetto del praseodimio su catalizzatori al palladio supportato su ceria ottenuti per sintesi idrotermale, valutando in particolare le interazioni tra il metallo nobile e il supporto.

Rispetto allo studio condotto da Valli [7], si è anche analizzato un nuovo catalizzatore Pd/Pr100: il supporto di praseodimia è ottenuto per sintesi idrotermale, impregnato mediante Incipient Wetness Impregnation, per aggiungere il 2% in peso di palladio, e calcinato a 900°C.

Tutti i campioni sono stati poi sottoposti a diverse prove di caratterizzazione: la composizione reale dei campioni è stata valutata attraverso analisi ICP e si sono effettuate delle analisi TPO (Ossidazione in temperatura programmata) e XPS ex-situ (Spettroscopia fotoelettronica a raggi X).

Infine, i test catalitici sono stati condotti anche in condizioni wet, quindi in presenza di acqua.

I metodi e la strumentazione utilizzati per le analisi sono descritti nel Capitolo 3.

5.1 Caratterizzazione

5.1.1 Fisisorbimento di azoto

Il fisisorbimento di azoto a -196°C è stato utilizzato per determinare l'area superficiale S_{BET} e il volume dei pori V_p di Pd/Pr100 e Pr100. Per confronto, in Tabella 5.1 sono riportati anche i valori degli altri catalizzatori.

Anche nel caso di Pd/Pr100, si ha una diminuzione del valore di S_{BET} e di V_p rispetto al supporto. Mentre l'area superficiale aumenta al crescere del contenuto in Pr, per Pd/Pr100 si osserva un valore molto più piccolo ($2.6 \text{ m}^2/\text{g}$).

Campione	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
Ce100	5.1	0.0211
Ce90Pr10	6.8	0.0357
Ce75Pr25	7.9	0.0296
Ce50Pr50	13.1	0.0488
Pr100	5.3	0.0309
Pd/Ce100	4.1	0.0232
Pd/Ce90Pr10	5.6	0.0347
Pd/Ce75Pr25	5.7	0.0238
Pd/Ce50Pr50	7.2	0.0316
Pd/Pr100	2.6	0.0054

Tabella 5.1: Area superficiale e volume dei pori.

5.1.2 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

In Figura 5.1 sono rappresentate le strutture caratterizzanti il campione Pd/Pr100, ottenute per microscopia elettronica a scansione. Il campione presenta agglomerati di particelle con morfologia irregolare di dimensione 100-200 nm.

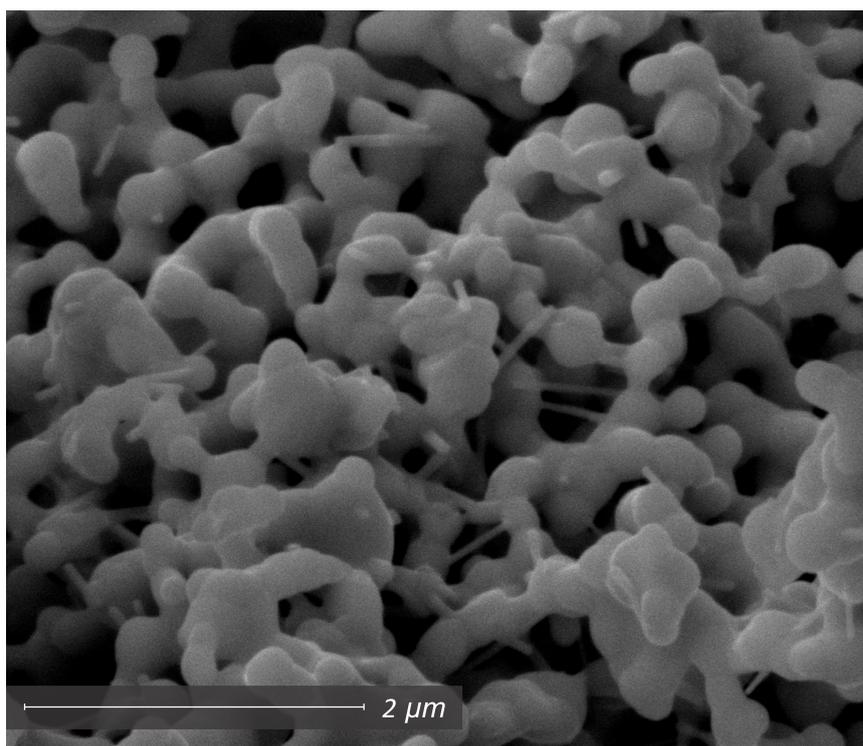


Figura 5.1: Immagini FESEM per Pd/Pr100

5.1.3 Diffrazione dei raggi X (XRD)

L'analisi XRD è condotta sia sul campione Pd/Pr100 sia sul suo supporto, la praseodimia. In Figura 5.2 e Figura 5.3 si riportano, rispettivamente, i diffrattogrammi di tutti i catalizzatori presi in esame per lo studio e dei loro supporti.

Gli otto picchi corrispondono ai piani (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420) della struttura fluorite della ceria.

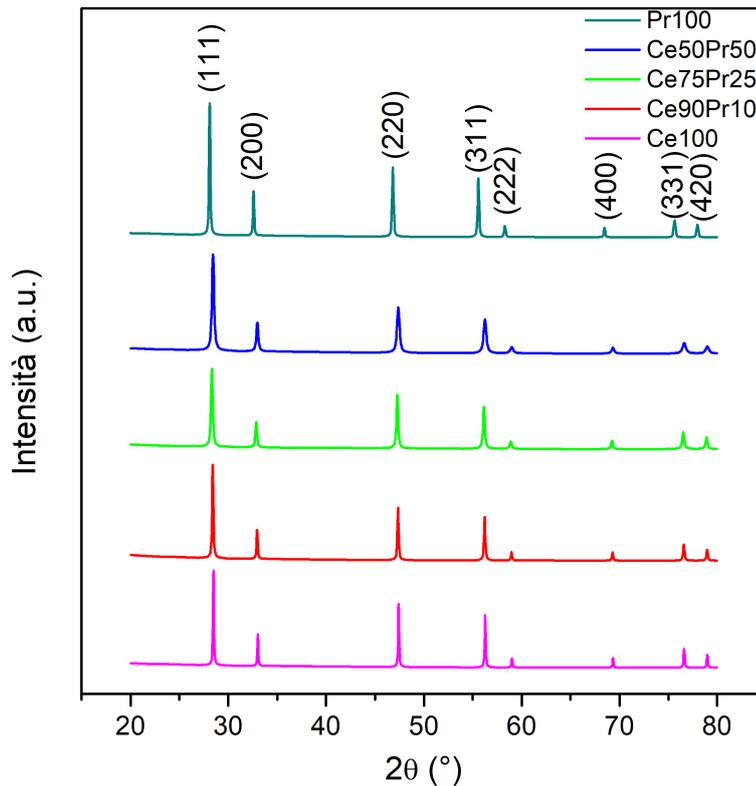


Figura 5.2: Diffrattogrammi dei supporti.

Pd/Pr100 presenta tre picchi peculiari centrati a 30.9° , 31.3° e 34.3° , che potrebbero essere legati alla formazione di un ossido di palladio-praseodimio in seguito alla calcinazione ad alta temperatura per un tempo prolungato [59].

Come riportato in Tabella 5.2, le analisi XRD evidenziano la presenza di grandi cristalliti nei campioni, con dimensioni tra i 50 e i 289 nm, formati in seguito a calcinazione ad alta temperatura. Al crescere del contenuto di Pr, le dimensioni dei cristalliti diminuiscono; questa riduzione potrebbe essere legata alla parziale segregazione del dopante ai bordi dei domini nanocristallini [60]. Pd/Pr100 presenta invece un valore di D_c intermedio.

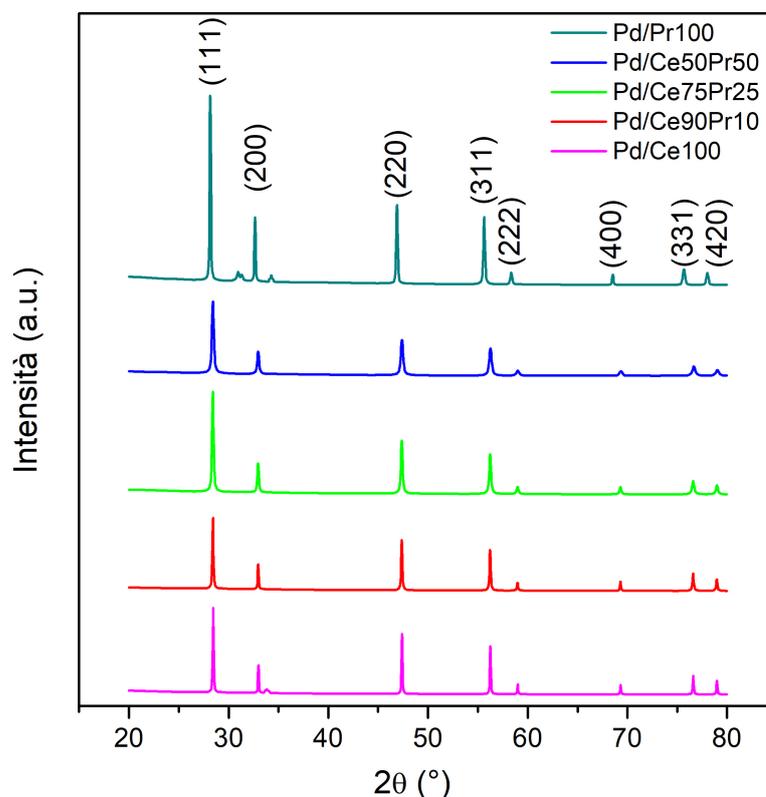


Figura 5.3: Diffratogrammi dei catalizzatori impregnati con palladio.

Ione	D_c (nm)
Pd/Ce100	289
Pd/Ce90Pr10	222
Pd/Ce75Pr25	73
Pd/Ce50Pr50	50
Pd/Pr100	110

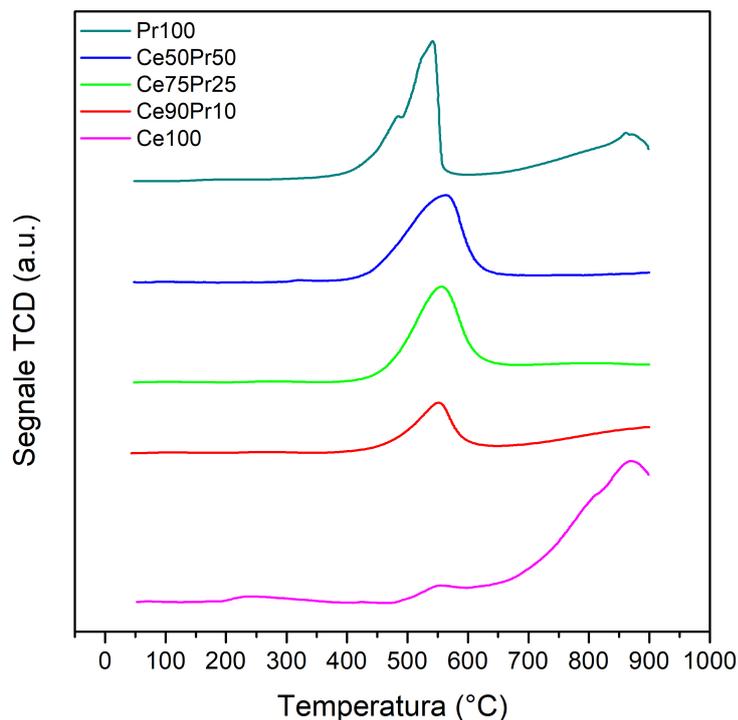
Tabella 5.2: Dimensione media dei cristalliti.

5.1.4 Riduzione in temperatura programmata con idrogeno

In Figura 5.4 e Figura 5.5 sono riportati, rispettivamente, gli spettri delle analisi H_2 -TPR condotte su Pd/Pr100 e Pr100. Per confronto, sono anche rappresentati gli andamenti degli altri catalizzatori oggetto dello studio.

Il profilo di riduzione della praseodimia consiste di due picchi parzialmente sovrapposti, centrati ad una temperatura leggermente inferiore rispetto a quella della ceria.

Anche per Pr100 si è calcolata l'area dei picchi rapportata alla quantità di catalizzatore usata nel test. I valori sono riportati, insieme a quelli degli altri supporti, in Tabella 5.3.

Figura 5.4: H_2 -TPR per supporti.

Supporto	mmol H_2 / $g_{catalizzatore}$
Ce100	0.45
Ce90Pr10	0.85
Ce75Pr25	1.42
Ce50Pr50	1.19
Pr100	1.75

Tabella 5.3: Consumo di ossigeno dei supporti espresso come mmol di $H_2/g_{catalizzatore}$.

Il valore di Pr100 è in linea con l'andamento degli altri campioni: al crescere del contenuto di praseodimio si ha un maggiore consumo di idrogeno e quindi una maggiore riducibilità del campione.

In seguito all'impregnazione con palladio e al trattamento di calcinazione, i catalizzatori evidenziano comportamenti differenti. Il consumo di ossigeno, espresso in mmol di $H_2/g_{catalizzatore}$, di Pd/Pr100 è riportato in Tabella 5.4.

Anche per Pd/Pr100, l'aggiunta del palladio determina uno shift dei picchi di riduzione verso temperature più basse rispetto a quelle dei supporti. L'aumento nel contenuto di praseodimio diminuisce invece la riducibilità del palladio, come si può notare dallo spostamento dei picchi di riduzione a temperature superiori. Questi risultati sono attribuiti

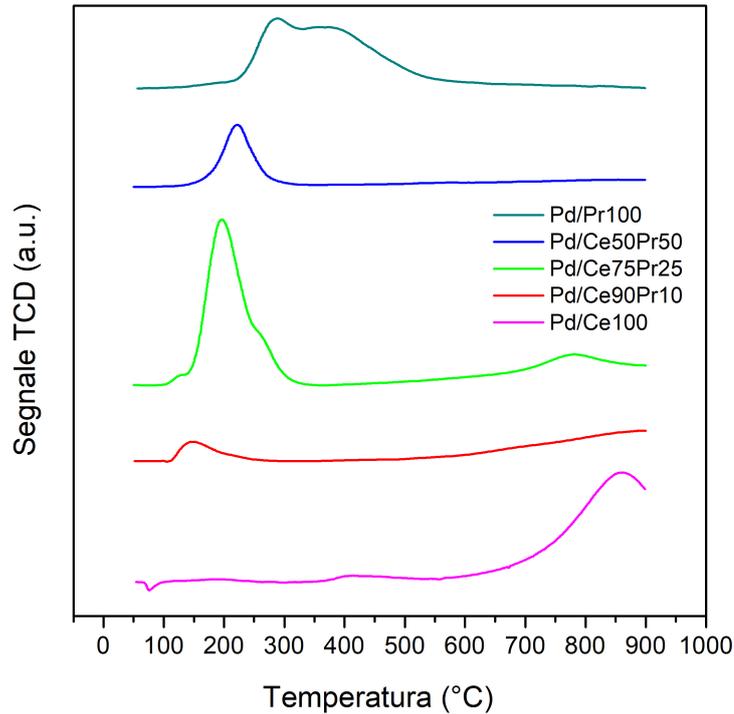


Figura 5.5: H_2 -TPR per catalizzatori impregnati con palladio.

Catalizzatore	mmol H_2 / $g_{catalizzatore}$
Pd/Ce100	0.46
Pd/Ce90Pr10	0.64
Pd/Ce75Pr25	1.63
Pd/Ce50Pr50	0.56
Pd/Pr100	1.33

Tabella 5.4: Consumo di ossigeno dei catalizzatori espresso come mmol di $H_2/g_{catalizzatore}$.

da Chun et al. [55] alle forti interazioni tra PdO e PrO_x .

5.1.5 Spettroscopia di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)

La spettroscopia di massa a plasma accoppiato induttivamente è la tecnica scelta per valutare l'effettivo rapporto molare Ce/Pr e la reale percentuale in peso di palladio dei catalizzatori. Poiché l'introduzione di palladio non modifica il rapporto Ce/Pr, queste analisi non sono state effettuate sui supporti. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 5.5.

Campione	Contenuto di Pd (%wt)	Rapporto molare Ce/Pr
Pd/Ce100	1.59	-
Pd/Ce90Pr10	1.64	9.00
Pd/Ce75Pr25	1.74	3.06
Pd/Ce50Pr50	1.53	1.03
Pd/Pr100	2.19	-

Tabella 5.5: Contenuto di palladio e rapporto molare Ce/Pr dei catalizzatori.

Le analisi rilevano come l'effettivo contenuto di palladio sia compreso tra 1.53 e 2.19%wt, molto vicino al valore nominale del 2%. In particolare, il valore è sempre 1.5-1.6% per i catalizzatori a base ceria, è più alto per Pd/Pr100. Anche i valori del rapporto molare Ce/Pr sono in linea con quelli desiderati.

5.1.6 Ossidazione in temperatura programmata (TPO)

Le proprietà redox dei catalizzatori sono state valutate conducendo delle analisi TPO. In particolare, attraverso le prove di ossidazione in temperatura programmata, è possibile osservare la quantità di ossigeno rilasciata, durante il riscaldamento, o acquisita, durante il raffreddamento, in seguito alla transizione PdO/Pd. Il terzo ciclo dell'analisi TPO è scelto come rappresentativo della prova.

Per riuscire a valutare il contributo nelle analisi del solo palladio e quindi poter studiare la transizione PdO/Pd, sono state condotte delle prove TPO anche sui supporti. L'effetto del supporto è stato poi sottratto dai profili dei catalizzatori impregnati con palladio.

Inizialmente si è valutato l'effetto della calcinazione. L'impregnazione con palladio dei supporti è seguita da una calcinazione a 900°C, mentre i supporti sono calcinati a 650°C. Un campione, Ce90Pr10, è stato quindi calcinato a 900°C e poi sottoposto anch'esso ad analisi TPO. I risultati sono presentati in Figura 5.6.

Confrontando i due andamenti, non si notano cambiamenti significativi. Si è quindi deciso di procedere nelle analisi con i supporti calcinati a 650°C.

In Figura 5.7 sono riportati i risultati della prova TPO condotta su Ce100 e Pd/Ce100. Come evidente dalle immagini a e b, il contributo della ceria è praticamente nullo. Nell'immagine c è riportato l'intero terzo ciclo dell'analisi TPO, considerando il solo contributo del palladio. Pd/Ce100 presenta due picchi di rilascio di ossigeno ad alta temperatura durante il riscaldamento (linea continua), a 740°C e 810°C, e uno di recupero di O_2 , a 650°C, nel raffreddamento (linea tratteggiata). Come atteso, è quindi presente un'isteresi, corrispondente ad una perdita di attività.

mmol $O_2/g_{catalizzatore}$	Riscaldamento	Raffreddamento
Supporto	0.0009	-0.0006
Pd/Ce100	0.0416	-0.0383

Tabella 5.6: Ossigeno rilasciato/acquisito espresso in mmol di $O_2/g_{catalizzatore}$ per Pd/Ce100 e Ce100.

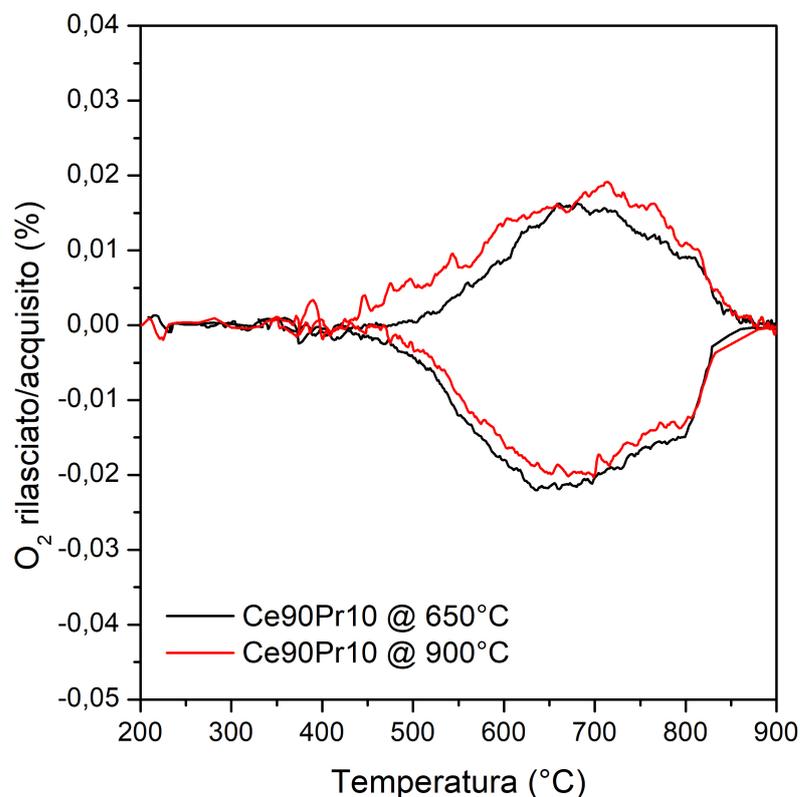


Figura 5.6: Analisi TPO per Ce90Pr10 calcinato a 650°C e a 900°C.

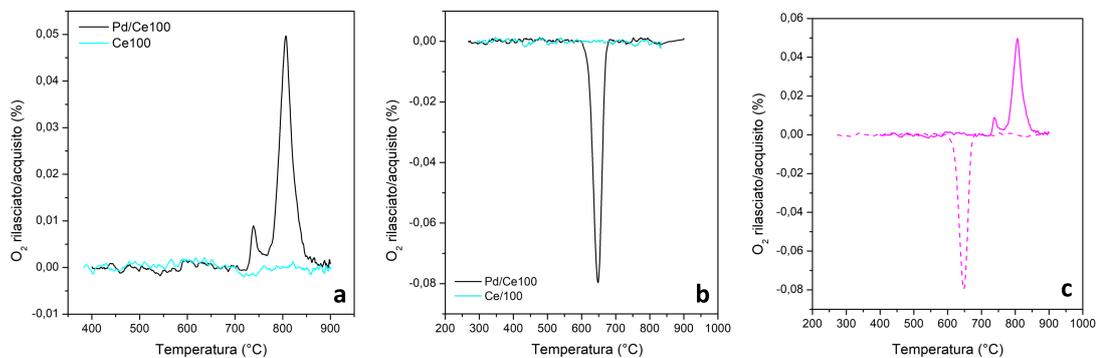


Figura 5.7: Analisi TPO. a-b) Confronto tra Ce100 (in azzurro) e Pd/Ce100 (in nero). a) Riscaldamento; b) Raffreddamento. c) Contributo del solo palladio in Pd/Ce100, linea continua: riscaldamento; linea tratteggiata: raffreddamento.

Si è poi proceduto con il calcolo delle $\text{mmol di } O_2/g_{\text{catalizzatore}}$, a partire dall'area sottesa alle curve (Tabella 5.6), sia per il supporto, che come previsto ha valori prossimi a zero,

sia per Pd/Ce100.

Il contributo del supporto non è invece trascurabile per gli altri catalizzatori.

I risultati ottenuti per Ce90Pr10 e Pd/Ce90Pr10 sono riportati in Figura 5.8 e Tabella 5.7. Dalla sottrazione del supporto, si ottengono gli andamenti presentati nell'immagine c. Sono presenti due picchi di rilascio di ossigeno a 690°C e 760 °C e, a differenza di Pd/Ce100, anche due picchi durante il raffreddamento, rispettivamente a 640°C e 560°C.

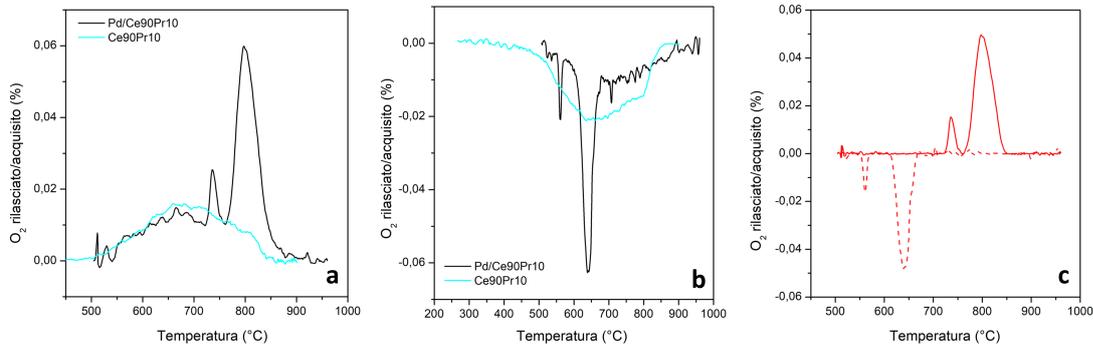


Figura 5.8: Analisi TPO. a-b) Confronto tra Ce90Pr10 (in azzurro) e Pd/Ce90Pr10 (in nero). a) Riscaldamento; b) Raffreddamento. c) Contributo del solo palladio in Pd/Ce90Pr10, linea continua: riscaldamento; linea tratteggiata: raffreddamento.

$\text{mmol } O_2/g_{\text{catalizzatore}}$	Riscaldamento	Raffreddamento
Supporto	0.0608	-0.0910
Pd/Ce90Pr10 con supporto	0.0992	-0.1257
Pd/Ce90Pr10 no supporto	0.0386	-0.0348

Tabella 5.7: Ossigeno rilasciato/acquisito espresso in mmol di $O_2/g_{\text{catalizzatore}}$ per Pd/Ce90Pr10 e Ce90Pr10.

In Tabella 5.7, sono riportate le mmol di $O_2/g_{\text{catalizzatore}}$ per Ce90Pr10, per il campione Pd/Ce90Pr10, senza aver sottratto l'effetto del supporto, e per Pd/Ce90Pr10 con la sottrazione, quindi considerando il solo contributo del palladio.

Gli andamenti di Pd/Ce75Pr25 e del relativo supporto sono rappresentati in Figura 5.9.

$\text{mmol } O_2/g_{\text{catalizzatore}}$	Riscaldamento	Raffreddamento
Supporto	0.2224	-0.1059
Pd/Ce75Pr25 con supporto	0.2326	-0.1116
Pd/Ce75Pr25 no supporto	0.0102	-0.0057

Tabella 5.8: Ossigeno rilasciato/acquisito espresso in mmol di $O_2/g_{\text{catalizzatore}}$ per Pd/Ce75Pr25 e Ce75Pr25.

Sono presenti in questo caso solo un picco durante il riscaldamento, a 750°C, e uno durante il raffreddamento a 640°C. Come si può notare anche da Tabella 5.8, il rilascio di ossigeno

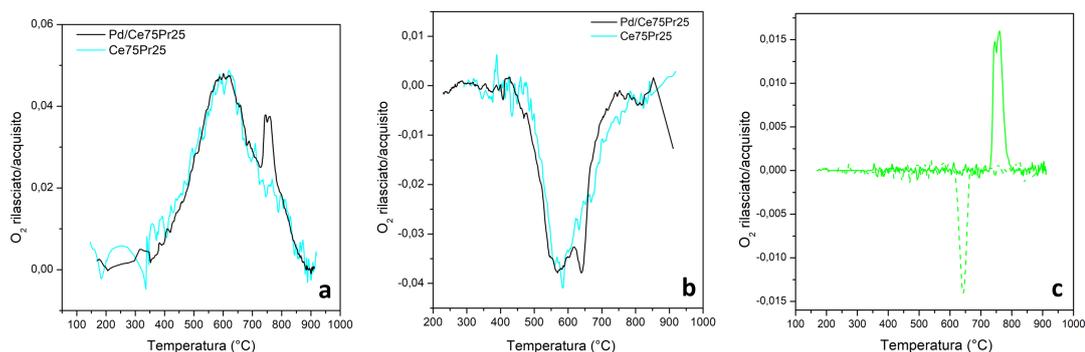


Figura 5.9: Analisi TPO. a-b) Confronto tra Ce75Pr25 (in azzurro) e Pd/Ce75Pr25 (in nero). a) Riscaldamento; b) Raffreddamento. c) Contributo del solo palladio in Pd/Ce75Pr25, linea continua: riscaldamento; linea tratteggiata: raffreddamento.

per Pd/Ce75Pr25 e Ce75Pr25, durante il riscaldamento, è molto maggiore della ripresa, durante il raffreddamento.

Anche per Pd/Ce50Pr50 l'effetto del supporto durante il riscaldamento è molto maggiore rispetto al raffreddamento. I risultati sono presentati in Figura 5.10 e Tabella 5.9. Anche per questo campione è visibile un solo picco di rilascio a 740°C e uno di ripresa di ossigeno a 690°C.

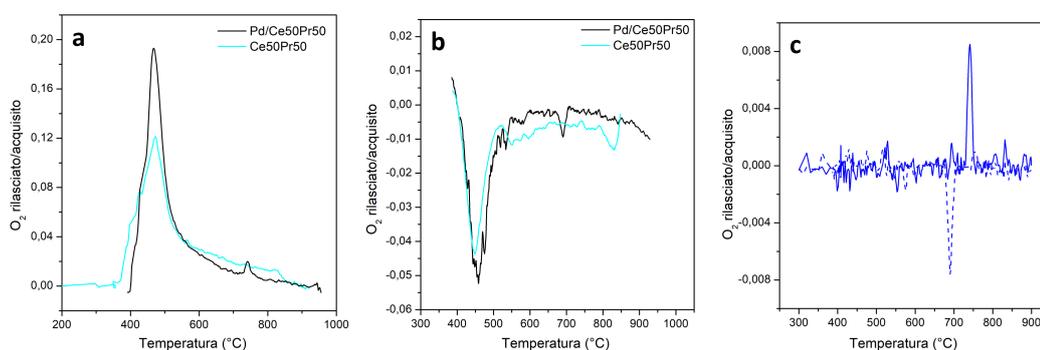


Figura 5.10: Analisi TPO. a-b) Confronto tra Ce50Pr50 (in azzurro) e Pd/Ce50Pr50 (in nero). a) Riscaldamento; b) Raffreddamento. c) Contributo del solo palladio in Pd/Ce50Pr50, linea continua: riscaldamento; linea tratteggiata: raffreddamento.

Dal confronto di tutti i campioni, è possibile notare come l'effetto del supporto sembra crescere all'aumentare del contenuto di praseodimio. Un'ulteriore conferma si ha dai risultati dell'analisi ottenuti per Pr100 e Pd/Pr100, riportati in Figura 5.11.

Data l'elevata presenza di picchi, la procedura, utilizzata per gli altri campioni, di sottrazione del supporto e di calcolo dell'ossigeno rilasciato/acquisito è difficilmente applicabile: sarebbe infatti fonte di errori.

$\text{mmol } O_2/g_{\text{catalizzatore}}$	Riscaldamento	Raffreddamento
Supporto	0.3190	-0.1608
Pd/Ce50Pr50 con supporto	0.3239	-0.1646
Pd/Ce50Pr50 no supporto	0.0049	-0.0038

Tabella 5.9: Ossigeno rilasciato/acquisito espresso in $\text{mmol di } O_2/g_{\text{catalizzatore}}$ per Pd/Ce50Pr50 e Ce50Pr50.

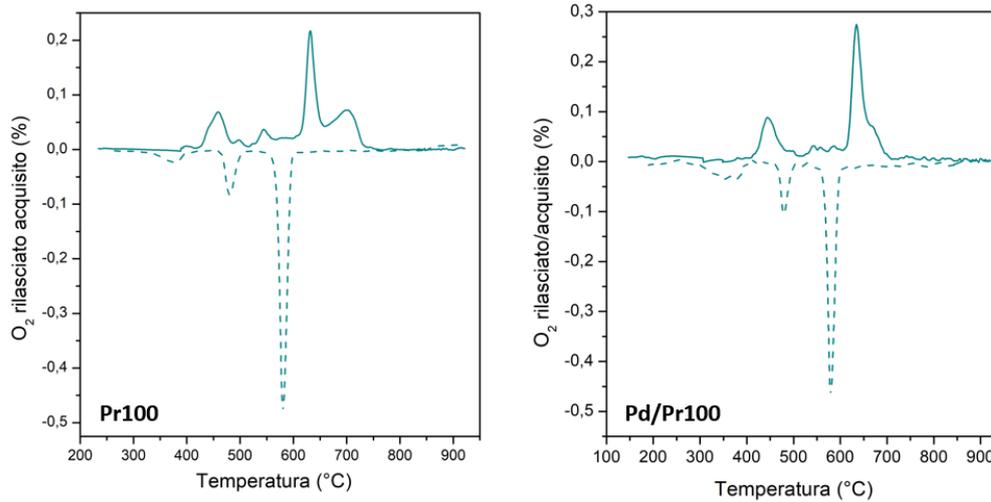


Figura 5.11: Analisi TPO di Pr100 e Pd/Pr100. Linea continua: riscaldamento; linea tratteggiata: raffreddamento

Infine, si riporta in Figura 5.12 e in Tabella 5.10 il confronto delle analisi condotte su tutti i campioni, considerando il solo contributo del palladio.

$\text{mmol } O_2/g_{\text{catalizzatore}}$	Riscaldamento	Raffreddamento
Pd/Ce50Pr50	0.0049	-0.0038
Pd/Ce75Pr25	0.0102	-0.0057
Pd/Ce90Pr10	0.0386	-0.0348
Pd/Ce100	0.0416	-0.0383

Tabella 5.10: Ossigeno rilasciato/acquisito espresso in $\text{mmol di } O_2/g_{\text{catalizzatore}}$.

Al crescere del contenuto di praseodimio, l'isteresi si riduce, mentre le aree dei picchi, rappresentanti la quantità di ossigeno rilasciato/acquisito, diminuiscono notevolmente. La quantità di specie palladio (nella forma ossidata), che prendono parte al ciclo redox, diminuiscono quindi all'aumentare del dopante nella struttura, per le possibili forti interazioni tra gli ossidi PdO-PrOx. Inoltre, l' O_2 rilasciato durante il riscaldamento è sempre maggiore di quello recuperato durante il raffreddamento. Da letteratura infatti [4], non tutto l'ossigeno è riacquisito durante il raffreddamento, ma è presente anche un piccolo

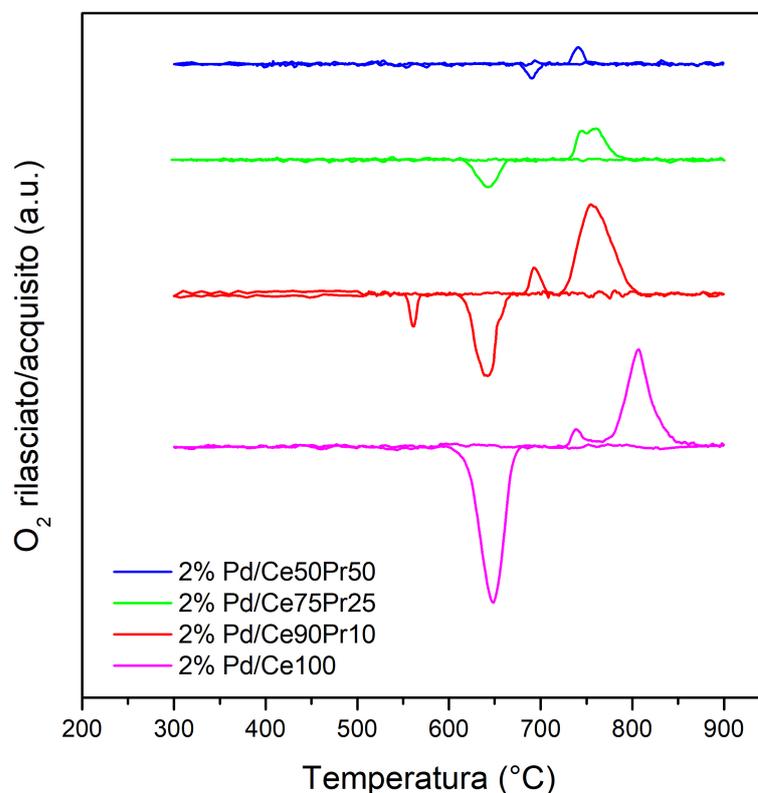


Figura 5.12: Analisi TPO di Pd/Ce50Pr50, Pd/Ce75Pr25, Pd/Ce90Pr10 e Pd/Ce100.

uptake all'inizio del riscaldamento successivo.

5.1.7 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ex-situ

Le analisi XPS ex-situ sono condotte per studiare come varia lo stato di ossidazione del palladio durante un normale test di ossidazione catalitica, sia in presenza che in assenza di acqua.

Per i campioni Pd/Ce90Pr10 e Pd/Ce100 sono state effettuate una prova di ossidazione del metano in condizioni dry, in cui il test catalitico è interrotto a 850/900°C, e una in condizioni wet (5% di acqua), interrotta in tre punti diversi:

- 850/900 °C;
- 700/750°C nel riscaldamento;
- 650/700°C nel raffreddamento.

Questi punti sono indicati con una croce in Figura 5.13, per Pd/Ce100, e in Figura 5.14, per Pd/Ce90Pr10, sulle curve di conversione del metano.

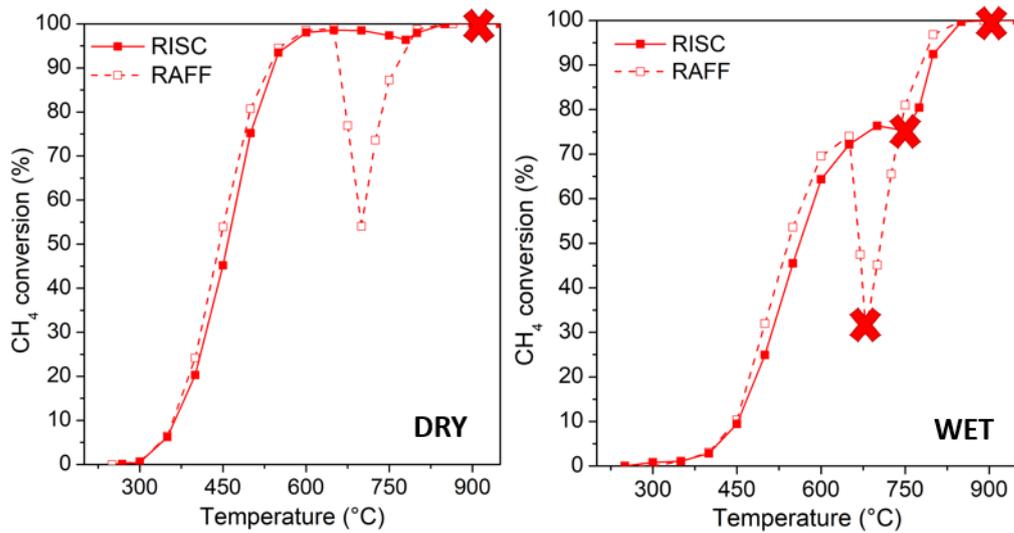


Figura 5.13: Curve di conversione del metano per Pd/Ce100 e punti in cui la prova è interrotta.

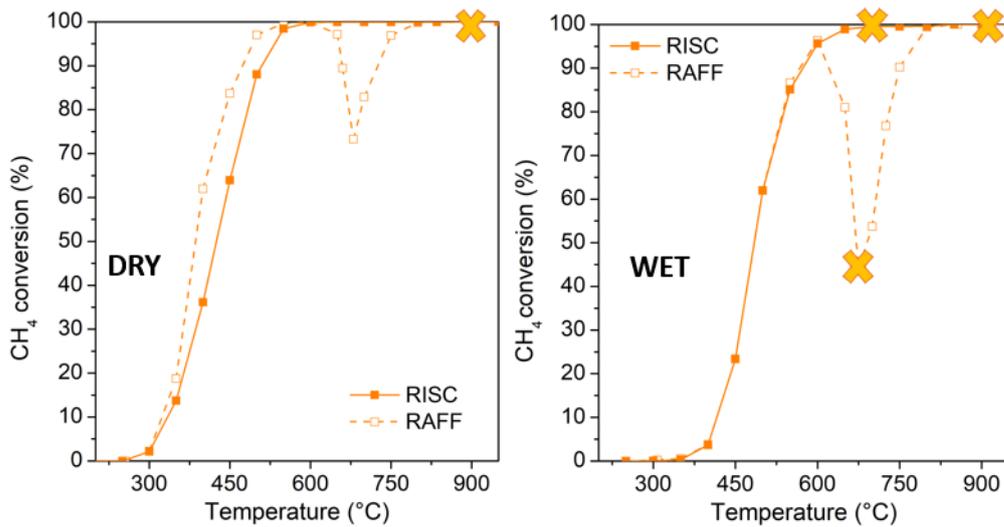


Figura 5.14: Curve di conversione del metano per Pd/Ce90Pr10 e punti in cui la prova è interrotta.

Nel caso di Pd/Ce100, si riportano in Figura 5.15 le deconvoluzioni degli spettri per il palladio, a temperatura ambiente e nelle condizioni citate in precedenza. I risultati ottenuti a temperatura ambiente non sono però rappresentativi delle reali condizioni di partenza del ciclo, rappresentato in Figura 5.13. Queste si otterrebbero interrompendo la

prova alla fine del primo ciclo o all'inizio del secondo.

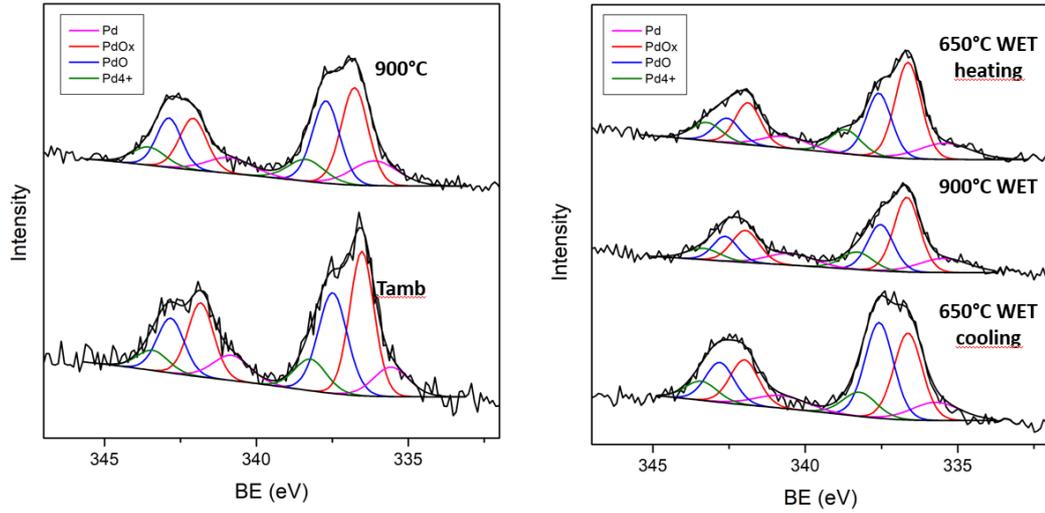


Figura 5.15: Deconvoluzione degli spettri XPS per il palladio per Pd/Ce100.

Gli spettri sono stati suddivisi in quattro coppie di picchi, legati ad altrettante specie di palladio con diversi stati di ossidazione.

- Palladio metallico Pd intorno a 335.7 eV e 340.5 eV;
- Ioni Pd^{2+} a 337.5 eV e 342.7 eV;
- PdO_x ($x < 1$) a 336.7 eV e 341.7 eV;
- Specie fortemente ossidate di palladio $Pd^{(2+\gamma)+}$ a 338.2 eV e 343.3 eV.

Le specie PdO_x , secondo letteratura [19], hanno un ruolo fondamentale nei processi di ossidazione e decomposizione e potrebbero derivare dal contatto tra PdO e Pd metallico. Gli ioni $Pd^{(2+\gamma)+}$, invece, sono legati alla formazione di una soluzione solida tra gli ioni palladio e il supporto, in seguito all'incorporazione del palladio nella struttura della ceria. Le concentrazioni di queste specie, espresse in percentuale, sono riportate in Tabella 5.11 per il campione Pd/Ce100.

Campione	Pd	PdO_x	Pd^{2+}	$Pd^{(2+\gamma)+}$
Temperatura ambiente	14.8	40.4	32.7	12.1
900°C DRY	17.4	37.3	32.3	13.0
750°C WET Heating	16.2	42.0	26.5	15.3
900°C WET	18.3	41.4	26.7	13.6
700°C WET Cooling	14.6	35.4	36.6	13.5

Tabella 5.11: Concentrazione (%) delle specie di palladio per Pd/Ce100.

È evidente come la percentuale degli ioni $Pd^{(2+\gamma)+}$, quindi delle specie incorporate nella struttura della ceria, non varii particolarmente nelle varie condizioni. Confrontando inoltre a $900^{\circ}C$ le condizioni in presenza e assenza di acqua, si può notare solo un leggero aumento delle specie PdO_x , a discapito degli ioni Pd^{2+} .

Valutando l'intero caso wet, il valore di Pd metallico e Pd^{2+} varia meno di quanto atteso per la transizione PdO/Pd. Ci si aspetterebbe infatti una maggiore diminuzione di Pd^{2+} e un conseguente aumento del palladio metallico, durante il riscaldamento, e l'andamento opposto, durante il raffreddamento. Poichè anche la concentrazione della specie PdO_x varia, ciò potrebbe essere dovuto a una loro partecipazione al ciclo redox.

Si può quindi proseguire con l'analisi XPS del campione Pd/Ce90Pr10. La deconvoluzione degli spettri e le concentrazioni delle varie specie sono riportate in Figura 5.16 e Tabella 5.12.

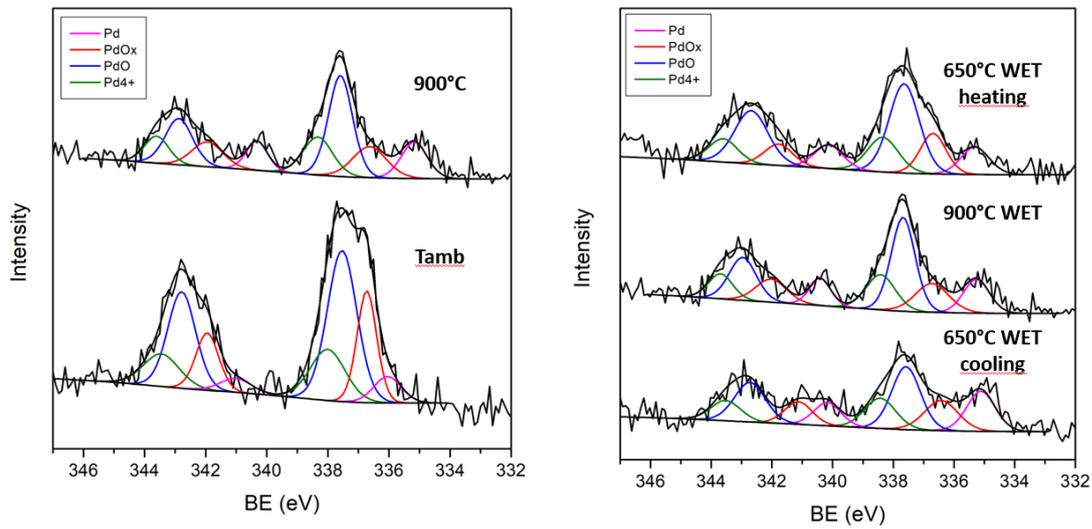


Figura 5.16: Deconvoluzione degli spettri XPS per il palladio per Pd/Ce90Pr10.

Campione	Pd	PdO_x	Pd^{2+}	$Pd^{(2+\gamma)+}$
Temperatura ambiente	7.9	23.7	48.4	20.0
$900^{\circ}C$ DRY	17.7	20.5	41.8	20.0
$700^{\circ}C$ WET Heating	15.6	17.7	48.0	18.7
$900^{\circ}C$ WET	33.4	23.8	23.7	19.2
$650^{\circ}C$ WET Cooling	22.3	20.5	37.9	19.4

Tabella 5.12: Concentrazione (%) delle specie di palladio per Pd/Ce90Pr10.

Anche in questo caso, come per Pd/Ce100, non si ha una particolare variazione nella concentrazione degli ioni $Pd^{(2+\gamma)+}$.

Confrontando i valori a 900°C nelle due condizioni, si possono notare però forti differenze per il palladio metallico, presente in concentrazioni molto più elevate in presenza di acqua, e una corrispondente diminuzione degli ioni Pd^{2+} , quindi delle specie ossidate PdO.

Inoltre, a differenza del catalizzatore precedente, in questo caso è più evidente la variazione nelle concentrazioni di Pd e Pd^{2+} , associata alla transizione Pd/PdO. Considerando infatti i valori nel caso wet, si può evidenziare come, al crescere della temperatura, aumenti la quantità di palladio metallico, mentre si ha una forte diminuzione di PdO. Si ha invece l'andamento opposto durante il raffreddamento, associato alla ri-ossidazione di Pd.

Infine, si è studiato il solo caso, a 900°C e in assenza di acqua, per il catalizzatore Pd/Pr100. In Figura 5.17 e in Tabella 5.13 sono riportati i risultati ottenuti.

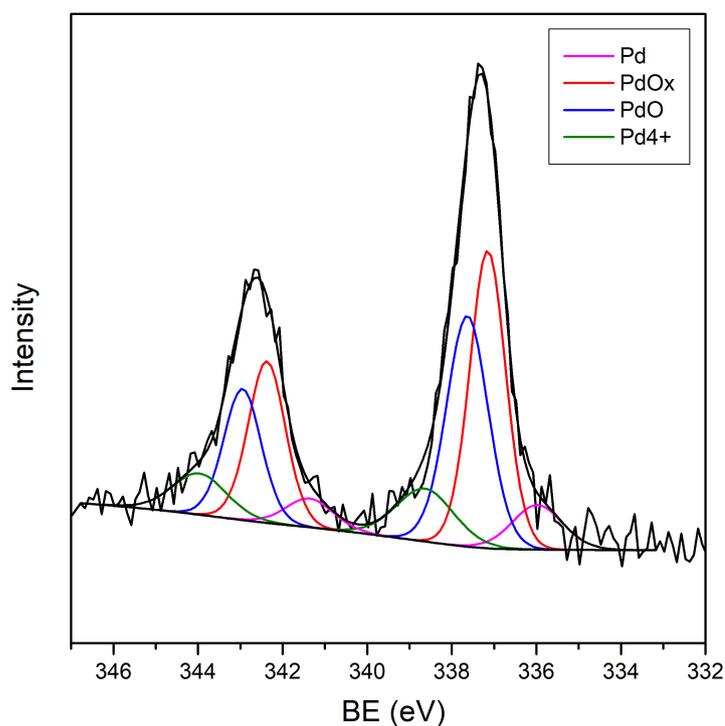


Figura 5.17: Deconvoluzione dello spettro XPS per il palladio per Pd/Pr100.

Campione	Pd	PdO_x	Pd^{2+}	$Pd^{(2+\gamma)+}$
900°C DRY	9.0	41.6	46.2	13.2

Tabella 5.13: Concentrazione (%) delle specie di palladio per Pd/Pr100.

Il palladio è presente in forma principalmente ossidata, come PdO o PdO_x , confermando quindi le forti interazioni ipotizzate nel caso di un supporto di praseodimia tra PdO e PrO_x , che promuovono il mantenimento di un maggiore stato di ossidazione per Pd.

5.2 Test catalitici in presenza di acqua

Si è proseguito il lavoro di Valli [7] conducendo dei test catalitici, in assenza di acqua, anche sulla praseodimia e su Pd/Pr100, di cui non si era valutata l'attività. Anche in questo caso il secondo ciclo è stato scelto come rappresentativo.

Si riportano in Figura 5.18 le curve di riscaldamento dei test catalitici dei supporti. La praseodimia ha attività superiore rispetto alla ceria, ma minore rispetto a un campione misto ceria-praseodimia.

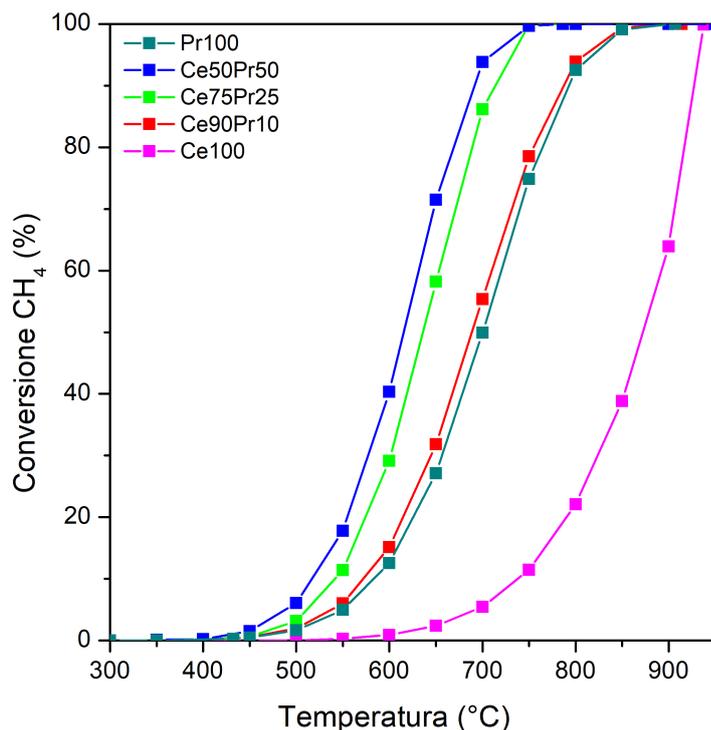


Figura 5.18: Curve di riscaldamento dei test catalitici effettuati sui supporti.

L'attività inoltre peggiora in seguito a impregnazione con il palladio (Figura 5.19). Il sistema infatti presenta una perdita di attività, nell'intervallo di temperatura 700-800°C, a causa della trasformazione PdO/Pd.

Al crescere del contenuto di praseodimio, aumenta la stabilità dei catalizzatori ad alte temperature, probabilmente per le forti interazioni delle particelle di palladio con l'ossido di Pr. Nel caso di Pd/Pr100, la fase PdO-PrO_x rimane molto stabile termicamente fino a 1200°C, prima di decomporsi alla forma metallica [59], come anche dimostrato attraverso l'analisi XPS ex-situ a 900°C. Il forte legame tra Pd e Pr risulta però negativo per l'attività catalitica, che diminuisce notevolmente.

Al fine di valutare l'effetto della disattivazione dell'acqua sui diversi catalizzatori oggetto di studio, si è deciso di condurre dei test in presenza di H₂O, aggiunta al 5% alla corrente

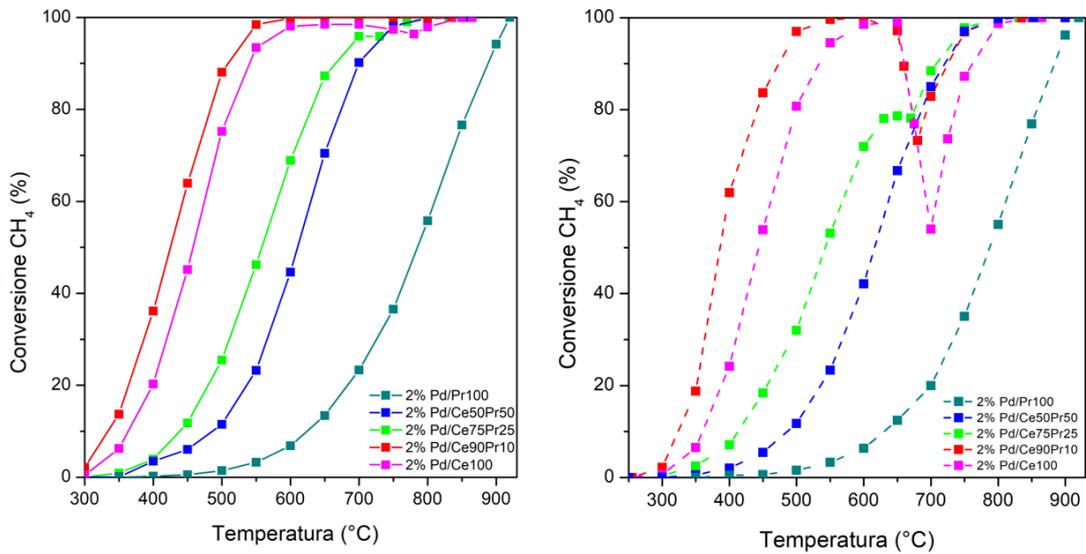


Figura 5.19: Curve dei test catalitici effettuati sui catalizzatori impregnati con palladio. Condizioni dry (0.3% di CH₄ e 1.2% di O₂ in azoto).

in ingresso.

In Figura 5.20 sono riportati gli andamenti, in presenza di acqua, per i cinque catalizzatori.

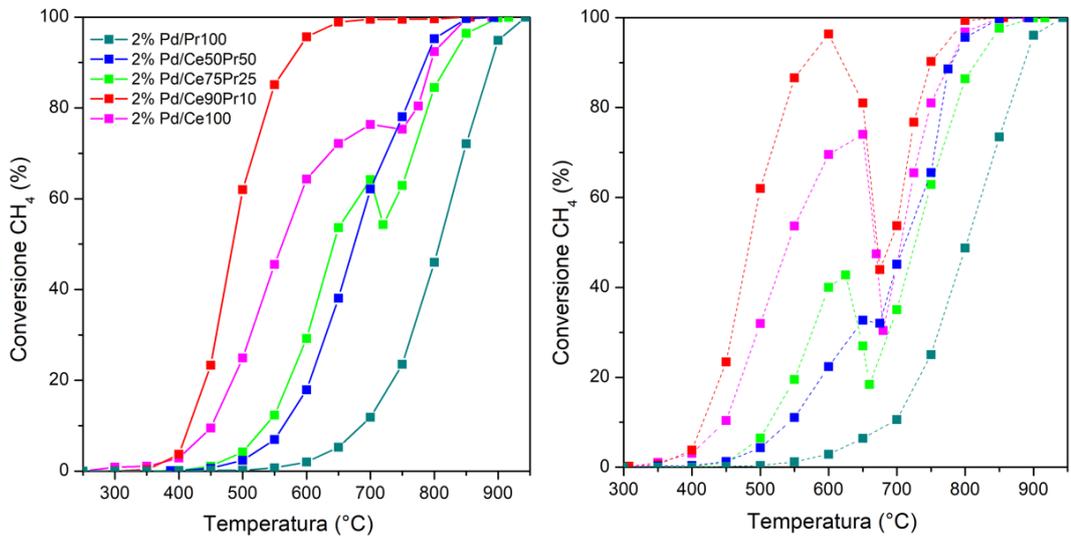


Figura 5.20: Curve dei test catalitici effettuati sui catalizzatori impregnati con palladio. Condizioni wet (5% in volume di acqua).

L'aggiunta di acqua nella corrente entrante determina uno spostamento delle curve di

conversione verso temperature più elevate ed amplifica la perdita di attività ad alta temperatura, soprattutto nei catalizzatori con basso contenuto di praseodimio. Pd/Ce100 ha la maggiore disattivazione, mentre al crescere di Pr l'effetto dell'acqua sembra diminuire. Pd/Ce90Pr10, in particolare, è estremamente attivo anche in presenza di acqua: la sua curva di conversione è a minore temperatura e non è osservata perdita di attività a 700-800°C. Le migliori performance di questo campione potrebbero essere legate alla sua idrofobicità, che consente la riduzione dell'adsorbimento competitivo tra acqua e metano, promuovendo quindi maggiori interazioni tra CH_4 e il catalizzatore.

Capitolo 6

Conclusioni

L'ossidazione catalitica è la tecnologia più efficiente per il controllo delle emissioni del metano, in particolare se avviene in presenza di piccole quantità di palladio su supporti catalitici. Non si ha ancora sufficiente chiarezza sulla fase attiva del palladio: la presenza di Pd in diversi stati di ossidazione (Pd^0 , PdO_x con $x < 1$, PdO) risulta necessaria per l'attivazione della molecola di metano a bassa temperatura, mentre a temperature più elevate, data la perdita di attività catalitica derivante dalla transizione PdO-Pd, si ritiene fondamentale la presenza dell'ossido. L'utilizzo di supporti ceria-praseodimia si rivela promettente per la realizzazione di sistemi attivi e stabili.

Il lavoro sperimentale si è concentrato quindi sulla caratterizzazione di supporti Ce(1-X)Pr(X), con X = 0, 10, 25, 50 e 100, valutando in particolare le interazioni tra il metallo nobile e il supporto, e sullo studio della loro attività catalitica, sia in presenza sia in assenza di acqua. Quest'ultima, oltre ad essere presente in grandi quantità (5-15%) nelle applicazioni di abbattimento di inquinanti, risulta essere un importante veleno per i catalizzatori a base palladio.

Si sono quindi sottoposti tutti i campioni a diverse prove di caratterizzazione. Prima di tutto, la composizione reale dei campioni è stata valutata attraverso analisi ICP. Sono state poi effettuate analisi TPO (Temperature-Programmed Oxidation), sia sui supporti che sui catalizzatori con palladio. Queste prove hanno dimostrato che la quantità di specie palladio (nella forma ossidata) che prende parte al ciclo redox diminuisce all'aumentare del dopante nella struttura per le possibili forti interazioni tra gli ossidi PdO- PrO_x .

Inoltre, analisi XPS ex-situ sono state svolte per studiare come varia lo stato di ossidazione del palladio durante un normale test di ossidazione catalitica, sia in assenza che in presenza di acqua. I test di ossidazione sono stati quindi interrotti a diverse temperature di interesse, raffreddando, in atmosfera inerte, il sistema fino a temperatura ambiente nel minor tempo possibile, e il campione è stato analizzato mediante XPS (X-ray photoelectron spectroscopy).

Infine, l'attività catalitica, sia dei supporti sia dei catalizzatori impregnati con palladio, è stata valutata durante la reazione di ossidazione del metano in condizioni dry (0,3% CH_4 , 1,2% di O_2 in azoto) e wet (aggiunta di 5% di acqua alla corrente entrante).

Dagli studi condotti si può evidenziare come l'attività del catalizzatore diminuisca al crescere della percentuale di praseodimio, mentre la stabilità ha l'andamento opposto.

Pd/Ce90Pr10 è quindi il catalizzatore più promettente tra quelli sintetizzati, in quanto garantisce un buon compromesso tra elevata stabilità ad alta temperatura e un'alta attività a bassa temperatura. L'elevata stabilità conferita dal praseodimio potrebbe essere legata alle forti interazioni tra gli ossidi di palladio e praseodimio, che ostacolano la riduzione di Pd alla forma metallica.

L'aggiunta di praseodimio sembra anche promettente per ridurre l'effetto di inibizione dovuto alla presenza di acqua. In particolare, Pd/Ce90Pr10, oltre a essere il campione con le migliori prestazioni in condizioni dry, mantiene una buona attività e stabilità anche in condizioni wet non mostrando perdita di attività ad alta temperatura. Le migliori performance di questo campione potrebbero essere legate alla sua idrofobicità, che consente la riduzione dell'adsorbimento competitivo tra acqua e metano, promuovendo quindi maggiori interazioni tra CH_4 e il catalizzatore. Inoltre, i gruppi OH superficiali sono meno trattenuti dalla superficie catalitica, garantendo una più veloce rigenerazione dei siti attivi.

Bibliografia

- [1] F. Liang, M. Ryvak, S. Sayeed, and N. Zhao, "The role of natural gas as a primary fuel in the near future, including comparisons of acquisition, transmission and waste handling costs of as with competitive alternatives," *Chemistry Central Journal*, vol. 6, pp. 1–24, 2012.
- [2] M. Monai, T. Montini, R. Gorte, and P. Fornasiero, "Catalytic oxidation of methane: Pd and beyond," *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 2884–2893, 2018.
- [3] R. B. Jackson, E. I. Solomon, J. G. Canadell, M. Cargnello, and C. B. Field, "Methane removal and atmospheric restoration," *Nature Sustainability*, vol. 2, pp. 436–438, 2019.
- [4] S. Colussi, A. Trovarelli, E. Vesselli, A. Baraldi, G. Comelli, G. Groppi, and J. Llorca, "Structure and morphology of pd/al₂o₃ and pd/ceo 2/al₂o₃ combustion catalysts in pd-pdo transformation hysteresis," *Applied Catalysis A: General*, vol. 390, pp. 1–10, 2010.
- [5] S. Colussi, P. Fornasiero, and A. Trovarelli, "Structure-activity relationship in pd / ceo 2 methane oxidation catalysts," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 41, pp. 938–950, 2020.
- [6] T. Andana and al., "Nanostructured equimolar ceria-praseodymia for nox-assisted soot oxidation: Insight into pr dominance over pt nanoparticles and metal–support interaction," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 226, pp. 147–161, 2018.
- [7] E. Valli, "Ossidazione del metano su catalizzatori al palladio: il ruolo della ceria-praseodimia come supporto," laurea magistrale, Politecnico di Torino, 2020.
- [8] D. Wuebbles and K. Hayhoe, "Atmospheric methane and global change," *Earth-Science Reviews*, vol. 57, pp. 177–210, 2002.
- [9] M. Khader, M. Al-Marri, and S. et al., "Active and stable methane oxidation nano-catalyst with highly-ionized palladium species prepared by solution combustion synthesis," *Catalysts*, vol. 8, 2018.
- [10] M. Kamal, S. Razzak, and M. Hossain, "Catalytic oxidation of volatile organic compounds (voc) - a review," *Energy Science and Engineering*, vol. 140, pp. 117–134, 2016.

- [11] M. Cargnello, J. D. Jaén, J. H. Garrido, K. Bakhmutsky, T. Montini, J. C. Gómez, R. Gorte, and P. Fornasiero, "Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO_2 subunits on functionalized Al_2O_3 ," *Science*, vol. 337, pp. 713–717, 2012.
- [12] H. Cho and B. He, "Spark ignition natural gas engines-a review," *Energy Conversion and Management*, vol. 48, pp. 608–618, 2007.
- [13] A. Raj, "Methane emission control," *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 60, pp. 228–235, 2016.
- [14] P. Gélin and M. Primet, "Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, pp. 1–37, 2002.
- [15] H. Haibao, X. Ying, F. Qiuyu, and L. Dennis, "Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review," *Catalysis Science and Technology*, vol. 5, pp. 2649–2669, 2015.
- [16] "Critical raw materials - crm alliance," 2020. <https://www.crmalliance.eu/critical-raw-materials>.
- [17] P. Gélin and M. Primet, "Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, pp. 1–37, 2002.
- [18] D. Ciuparu, M. R. Lyubovsky, E. Altman, L. D. Pfefferle, and A. Datye, "Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts," *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol. 44, pp. 593–649, 2002.
- [19] R. Farrauto, M. Hobson, T. Kennelly, and E. Waterman, "Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane," *Applied Catalysis A, General*, vol. 81, pp. 227–237, 1992.
- [20] G. Bayer and H. G. Wiedemann, "Formation, dissociation and expansion behavior of platinum group metal oxides (PdO , RuO_2 , IrO_2)," *Thermochimica Acta*, vol. 11, pp. 79–88, 1975.
- [21] R. J. Farrauto, J. K. Lampert, M. C. Hobson, and E. M. Waterman, "Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 6, pp. 263–270, 1995.
- [22] A. K. Datye, J. Bravo, T. R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky, and L. Pfefferle, "Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd - PdO transformation on alumina supports," *Applied Catalysis A: General*, vol. 198, pp. 179–196, 2000.
- [23] K. I. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, and E. Iglesia, "Structure and reactivity of PdOx/ZrO_2 catalysts for methane oxidation at low temperatures," *Journal of Catalysis*, vol. 179, pp. 431–442, 1998.

- [24] A. Hellman, A. Resta, N. M. Martin, J. Gustafson, A. Trinchero, P. A. Carlsson, O. Balmes, R. Felici, R. Van Rijn, J. W. Frenken, J. N. Andersen, E. Lundgren, and H. Grönbeck, "The active phase of palladium during methane oxidation," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, pp. 678–682, 2012.
- [25] A. D. Mayernick and M. J. Janik, "Methane oxidation on pd-ceria: A dft study of the mechanism over pd xce1-xo2, pd, and pdo," *Journal of Catalysis*, vol. 278, pp. 16–25, 2011.
- [26] E. D. Goodman, A. Ye, Angela A. Aitbekova, A. R. Mueller, Oliver Riscoe, T. Nguyen Taylor, A. S. Hoffman, A. Boubnov, K. C. Bustillo, M. Nachttegaal, S. R. Bare, and M. Cargnello, "Palladium oxidation leads to methane combustion activity: Effects of particle size and alloying with platinum," *Journal of Chemical Physics*, vol. 151, 2019.
- [27] J. J. Willis, A. Gallo, D. Sokaras, H. Aljama, S. H. Nowak, E. D. Goodman, L. Wu, C. J. Tassone, T. F. Jaramillo, F. Abild-Pedersen, and M. Cargnello, "Systematic structure-property relationship studies in palladium-catalyzed methane complete combustion," *ACS Catalysis*, vol. 7, pp. 7810–7821, 2017.
- [28] T. Guo, J. Du, J. Wu, S. Wang, and J. Li, "Structure and kinetic investigations of surface-stepped ceo2-supported pd catalysts for low-concentration methane oxidation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 306, pp. 745–753, 2016.
- [29] H. Yoshida, T. Nakajima, Y. Yazawa, and T. Hattori, "Support effect on methane combustion over palladium catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 71, pp. 70–79, 2007.
- [30] A. Trovarelli, "Catalytic properties of ceria and ceo2-containing materials," *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol. 38, pp. 439–520, 1996.
- [31] A. Trovarelli and J. Llorca, "Ceria catalysts at nanoscale: How do crystal shapes shape catalysis?," *ACS Catalysis*, vol. 7, pp. 4716–4735, 2017.
- [32] M. Haneda, T. Mizushima, and N. Kakuta, "Synergistic effect between pd and non-stoichiometric cerium oxide for oxygen activation in methane oxidation," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 6579–6587, 1998.
- [33] E. Sartoretti, C. Novara, F. Giorgis, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, and D. Fino, "In situ raman analyses of the soot oxidation reaction over nanostructured ceria-based catalysts," *Scientific Reports*, vol. 9, pp. 9–13, 2019.
- [34] A. Primavera, A. Trovarelli, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, and J. Llorca, "Reactivity and characterization of pd-containing ceria-zirconia catalysts for methane combustion," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 119, pp. 87–92, 1998.
- [35] D. Kaya, D. Singh, S. Kincal, and D. Uner, "Facilitating role of pd for hydrogen, oxygen and water adsorption/desorption processes from bulk ceo2 and ceo2/ γ -al2o3," *Catalysis Today*, vol. 323, pp. 141–147, 2019.

- [36] H. X. Mai, L. D. Sun, Y. W. Zhang, R. Si, W. Feng, H. P. Zhang, H. C. Liu, and C. H. Yan, "Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 24380–24385, 2005.
- [37] M. Cargnello, V. V. Doan-Nguyen, T. R. Gordon, R. E. Diaz, E. A. Stach, R. J. Gorte, P. Fornasiero, and C. B. Murray, "Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts," *Science*, vol. 341, pp. 771–773, 2013.
- [38] Y. Q. Su, I. A. Filot, J. X. Liu, and E. J. Hensen, "Stable pd-doped ceria structures for ch₄ activation and co oxidation," *ACS Catalysis*, vol. 8, pp. 75–80, 2018.
- [39] A. D. Mayernick and M. J. Janik, "Methane activation and oxygen vacancy formation over ceo₂ and zr, pd substituted ceo₂ surfaces," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 14955–14964, 2008.
- [40] T. P. Senftle, A. C. Van Duin, and M. J. Janik, "Role of site stability in methane activation on pdx_{ce}1-xo_d surfaces," *ACS Catalysis*, vol. 5, pp. 6187–6199, 2015.
- [41] S. Colussi, A. Gayen, M. F. Camellone, M. Boaro, J. Llorca, S. Fabris, and A. Trovarelli, "Nanofaceted pd-o sites in pd-ce surface superstructures: Enhanced activity in catalytic combustion of methane," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 48, pp. 8481–8484, 2009.
- [42] T. P. Senftle, A. C. Van Duin, and M. J. Janik, "Methane activation at the pd/ceo₂ interface," *ACS Catalysis*, vol. 7, pp. 327–332, 2017.
- [43] M. Danielis, S. Colussi, C. de Leitenburg, L. Soler, J. Llorca, and A. Trovarelli, "Outstanding methane oxidation performance of palladium-embedded ceria catalysts prepared by a one-step dry ball-milling method," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 57, pp. 10212–10216, 2018.
- [44] S. Colussi, A. Trovarelli, G. Groppi, and J. Llorca, "The effect of ceo₂ on the dynamics of pd-pdo transformation over pd/al₂o₃ combustion catalysts," *Catalysis Communications*, vol. 8, pp. 1263–1266, 2007.
- [45] A. Toso, S. Colussi, S. Padigapaty, C. de Leitenburg, and A. Trovarelli, "High stability and activity of solution combustion synthesized pd-based catalysts for methane combustion in presence of water," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 230, pp. 237–245, 2018.
- [46] S. Zhang, C. Chen, M. Cargnello, P. Fornasiero, R. J. Gorte, G. W. Graham, and X. Pan, "Dynamic structural evolution of supported palladium-ceria core-shell catalysts revealed by in situ electron microscopy," *Nature Communications*, vol. 6, pp. 1–6, 2015.
- [47] Y. Cao, R. Ran, X. Wu, B. Zhao, J. Wan, and D. Weng, "Comparative study of ageing condition effects on pd/ce_{0.5}zr_{0.5}o₂ and pd/al₂o₃ catalysts: Catalytic activity, palladium nanoparticle structure and pd-support interaction," *Applied Catalysis A: General*, vol. 457, pp. 52–61, 2013.

- [48] R. Gholami, M. Alyani, and K. J. Smith, "Deactivation of pd catalysts by water during low temperature methane oxidation relevant to natural gas vehicle converters," *Catalysts*, vol. 5, pp. 561–594, 2015.
- [49] W. Huang, X. Zhang, A. C. Yang, E. D. Goodman, K. C. Kao, and M. Cargnello, "Enhanced catalytic activity for methane combustion through in situ water sorption," *ACS Catalysis*, vol. 10, pp. 8157–8167, 2020.
- [50] D. Ciuparu and L. Pfefferle, "Contributions of lattice oxygen to the overall oxygen balance during methane combustion over pdo-based catalysts," *Catalysis Today*, vol. 77, pp. 167–179, 2002.
- [51] D. Ciuparu, E. Perkins, and L. Pfefferle, "In situ dr-ftir investigation of surface hydroxyls on γ -al₂o₃ supported pdo catalysts during methane combustion," *Applied Catalysis A: General*, vol. 263, pp. 145–153, 2004.
- [52] W. R. Schwartz, D. Ciuparu, and L. D. Pfefferle, "Combustion of methane over palladium-based catalysts: Catalytic deactivation and role of the support," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 8587–8593, 2012.
- [53] W. Huang, E. D. Goodman, P. Losch, and M. Cargnello, "Deconvoluting transient water effects on the activity of pd methane combustion catalysts," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 57, pp. 10261–10268, 2018.
- [54] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, and R. Pirone, "Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 197, pp. 125–137, 2016.
- [55] W. Chun, G. W. Graham, J. A. Lupescu, R. W. McCabe, M. M. Koranne, and R. Brezny, "Reducibility of catalyzed cerium-praseodymium mixed oxides," *Catalysis Letters*, vol. 106, pp. 95–100, 2006.
- [56] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, L. Veyre, C. Thieuleux, N. Russo, D. Fino, E. A. Quadrelli, and R. Pirone, "Nanostructured equimolar ceria-praseodymia for nox-assisted soot oxidation: Insight into pr dominance over pt nanoparticles and metal–support interaction," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 226, pp. 147–161, 2018.
- [57] E. J., "X-ray diffraction (xrd) techniques for materials characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, ch. 4, pp. 81–124, Woodhead Publishing, 2016.
- [58] S. R.D., "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallographica*, vol. A, pp. 751–767, 1976.
- [59] T. Chou, T. Kennelly, and R. Farrauto, "Praseodymium-palladium binary oxide, catalyst, methods of combustion and regeneration," 1992. US Patent 5169300.

- [60] V. A. Sadykov, Y. V. Frolova, G. M. Alikina, A. I. Lukashevich, V. S. Muzykantov, V. A. Rogov, E. M. Moroz, D. A. Zyuzin, V. P. Ivanov, H. Borchert, E. A. Paukshtis, V. I. Bukhtiyarov, V. V. Kaichev, S. Neophytides, E. Kemnitz, and K. Scheurell, "Mobility and reactivity of the lattice oxygen of pr-doped ceria promoted with pt," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 86, pp. 21–28, 2005.

Ringraziamenti

Ringrazio prima di tutto i professori Samir Bensaid e Marco Piumetti per la disponibilità e per avermi dato l'opportunità di realizzare questo lavoro. Grazie Sabrina ed Enrico per la presenza costante, l'aiuto e il continuo spronarmi a fare tanto e bene. È stato davvero un grande piacere conoscervi e condividere con voi questi mesi!

Un ringraziamento molto speciale va alla mia famiglia. A Carla per esserci in ogni momento, per tutti i baci, tutte le serie tv viste insieme la sera e tutte le canzoni cantate. Non riesco a ricordare neanche un giorno in cui non sono stata bene con te, è sempre tutto bellissimo insieme. Grazie ai miei genitori, la mia fonte di ispirazione. Non so se ce l'avrei fatta senza di voi e senza il vostro continuo sostegno. Spero davvero di avervi resi fieri di me. E infine a mia nonna, la mia sostenitrice numero uno. Tu ci sei sempre e mi hai accompagnata passo passo in questo percorso con i tuoi messaggi e le tue foto. Vi voglio bene e a voi dedico tutto questo!