

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Ossidazione catalitica del metano: catalizzatori al palladio su sistemi mesoporosi di ceria e praseodimia



Relatore

prof. Samir Bensaid
prof. Enrico Sartoretti

Candidato
Shaila Femia

Novembre 2022

Indice

1. Introduzione	1
2. Stato dell'arte	3
2.1 Metano e impatto ambientale	3
2.1.1 Ossidazione catalitica dei VOC	5
2.1.2 Ossidazione catalitica del metano	6
2.2 Catalizzatori a base palladio (Pd)	7
2.2.1 Ciclo redox del palladio	7
2.2.2 Morfologia del catalizzatore	11
2.2.3 Meccanismo di ossidazione del metano su catalizzatori al palladio	15
2.2.4 Principali cause di disattivazione dei catalizzatori al palladio	17
2.3 Catalizzatori al Pd su supporto di ceria (CeO₂)	19
2.3.1 La ceria	19
2.3.2 Influenza del supporto nel ciclo redox del palladio	20
2.3.3 Il ruolo della ceria su catalizzatori a base palladio	22
2.3.4 Ceria alla nanoscala	24
2.3.5 Sistemi di Pd/Ceria alla nanoscala	26
2.4 Catalizzatori al Pd su base ceria dopati con praseodimio (Pr)	29
3. Metodi e Strumentazione	31
3.1 Sintesi catalizzatori	31
3.1.1 Sintesi idrotermale	31
3.1.2.a Sintesi idrotermale assistita da microonde: nano-sfere	31
3.1.2.b Sintesi idrotermale: nanomanubri	33
3.1.3 Sintesi con template	35
3.2 Caratterizzazione	37
3.2.1 Fisisorbimento con azoto	37
3.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD)	39
3.2.3 Analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ex situ	41
3.2.4 Analisi di riduzione a temperatura programmata (H ₂ -TPR)	42
3.3 Test catalitici	43
4. Risultati del lavoro sperimentale	45
4.1 Caratterizzazione	47
4.1.1 Fisisorbimento con azoto	47
4.1.2 Diffrazione a raggi X (XRD)	52
4.1.3 Riduzione a temperatura programmata con H ₂ (H ₂ -TPR)	55
4.1.4 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)	58
4.2 Test catalitici	65
5. Conclusioni	71
6. Lista dei simboli	73
7. Riferimenti bibliografici	75

1. Introduzione

La crescente sensibilizzazione verso le tematiche del cambiamento climatico ha portato la comunità scientifica a una maggiore attenzione verso la ricerca di alternative più sostenibili e tecnologie che mirino alla riduzione delle emissioni degli inquinanti. Tra i diversi combustibili fossili presenti in natura il metano rappresenta l'alternativa più pulita in quanto la sua combustione comporta ridotte emissioni di inquinanti se paragonate a quelle degli altri combustibili fossili [1]. Tuttavia, si tratta di un potente gas serra noto per contribuire al riscaldamento globale [5]. Ne consegue che i vantaggi nel suo utilizzo come combustibile pulito siano parzialmente vanificati dall'emissione di metano incombusto; è opportuno dunque ridurre al minimo questo parametro attuando combustioni complete. La catalisi permette di facilitare l'ossidazione totale del metano riducendo al minimo la frazione incombusta.

Questo studio si propone di analizzare l'ossidazione catalitica del metano su catalizzatori al palladio supportati da sistemi mesoporosi di ceria-praseodimia.

Il Capitolo 2 espone una ricerca bibliografica al fine di definire i catalizzatori più promettenti per l'ossidazione del metano presenti nello stato dell'arte. La parte bibliografica comprende una sezione dedicata al metano nell'attuale scenario energetico ed il suo impatto ambientale. Vengono analizzati gli aspetti positivi dell'utilizzo dei catalizzatori al palladio ma anche le sue criticità, con particolare focus sul ciclo redox del palladio. Sono stati riportati numerosi studi volti a giustificare la scelta dei catalizzatori e dei supporti scelti per questo lavoro di ricerca. In particolare, è stata dedicata una sezione alla ceria, un materiale che offre buone opportunità di supporto per il palladio oltre che la possibilità di un design alla nano-scala. Infine, in questo capitolo viene giustificato l'interesse verso i sistemi ceria-praseodimia, in quanto l'aggiunta di Pr ne migliorerebbe la riducibilità e ne faciliterebbe la riossidazione.

Nel Capitolo 3 vengono presentati i metodi e le strumentazioni adottate per la sintesi e la caratterizzazione dei campioni. In particolare, sono state utilizzate due sintesi idrotermali, la prima assistita da un digestore a microonde e la seconda svolta in autoclave, e una terza sintesi è stata eseguita tramite un metodo a modello rigido utilizzando SBA-15 come agente di direzione della struttura. Per ciascuna sintesi si è scelto di preparare un supporto di ceria pura e un supporto di ceria dopato con il 10% di praseodimio, fatta a eccezione della sintesi idrotermale in autoclave per cui si è stato preparato anche un campione dopato al 50% di praseodimio per permettere un confronto più approfondito. Sono state descritte le analisi di caratterizzazione e i test catalitici per l'ossidazione del metano eseguite su ciascun campione. Infine, nel Capitolo 4 e 5 vengono esposti e commentati i risultati ottenuti da questo lavoro di ricerca.

2. Stato dell'arte

2.1 Metano e impatto ambientale

Il gas naturale rappresenta l'alternativa a minor impatto ambientale tra i diversi combustibili fossili presenti in natura. Essendo costituito da molecole idrocarburiche alifatiche sature, principalmente metano, la sua ossidazione rilascia quantità relativamente ridotte di inquinanti come CO_x (grazie all'elevato rapporto H:C), NO_x , SO_x (grazie al bassissimo contenuto di zolfo presente nel gas naturale) e frazioni trascurabili di particolato. Diversamente altri combustibili fossili come il carbone o il petrolio essendo composti da molecole strutturalmente più complesse portano alla produzione di un quantitativo maggiore di inquinanti [1]. Per queste considerazioni il metano risulta essere un combustibile promettente per soddisfare determinati requisiti di sostenibilità trovando sempre più impiego in diversi settori e applicazioni. Secondo le stime dell'International Energy Agency (IEA) la domanda mondiale di gas crescerà da 3,4 trilioni di m^3 del 2012 a 5,4 trilioni di m^3 nel 2040 [3; 4].

La Figura 2.1, tratta da [49], confronta i diversi combustibili fossili secondo il rilascio di anidride carbonica. Si osserva come il gas naturale risulti avere le minori emissioni di CO_2 .

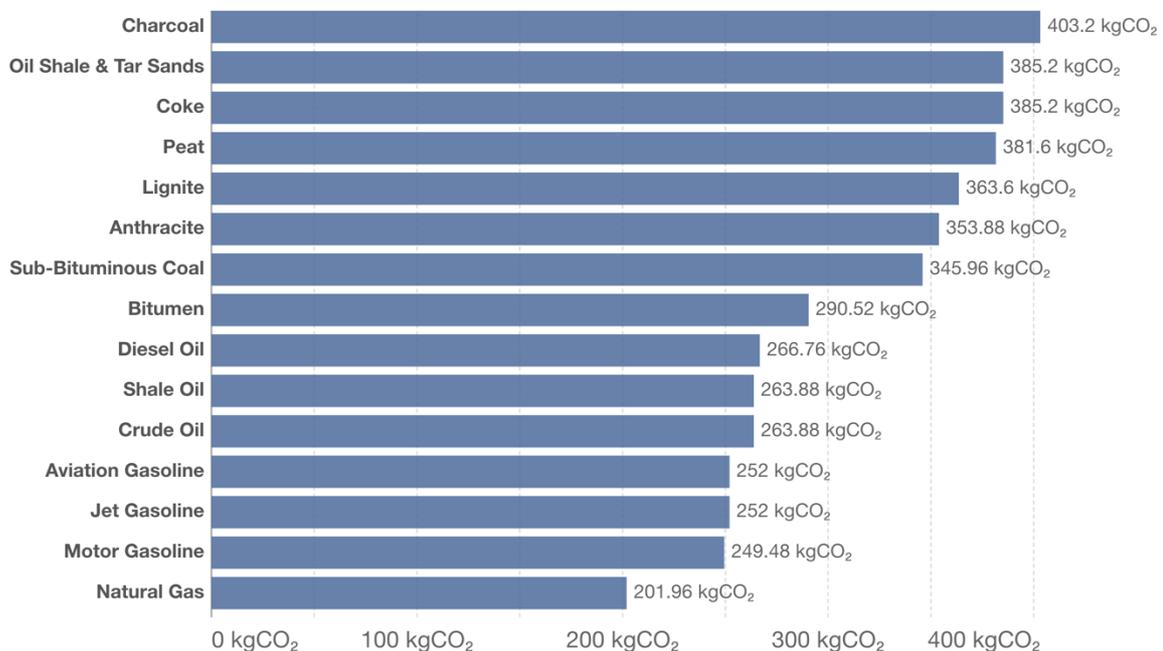


Figura 2.1: Figura tratta da [49]. Fattore di emissione di anidride carbonica (CO_2), misurato in chilogrammi di CO_2 prodotti per MWh di energia prodotta da una determinata fonte di combustibile fossile.

In Tabella 2.1, tratta da [1], il confronto avviene considerando le emissioni di diversi inquinanti. Anche in questo caso il gas naturale risulta essere l'alternativa a minor impatto ambientale.

Pollutant (pounds per billion btu of energy input)	Natural gas	Oil	Coal
Carbon dioxide	117,000	164,000	208,000
Carbon monoxide	40	33	208
Nitrogen oxides	92	448	457
Sulfur dioxide	1	1,122	2,591
Particulates	7	84	2,744
Mercury	0.000	0.007	0.016

Source: EIA - Natural Gas Issues and Trends 1998

Tabella 2.1: Tabella tratta da [1]. Confronto delle emissioni di GHG per i diversi combustibili fossili.

Tuttavia, il metano è anche un potente gas serra noto per contribuire al riscaldamento globale. Esso rappresenta il 14% della quantità totale mondiale di emissioni di gas serra, provenienti principalmente da agricoltura, miniere di carbone, campi, acque reflue, trasporto e impianti di petrolio e gas [2]. In Fig. 2.2 vengono mostrate le emissioni mondiali di metano in base al settore di impiego.

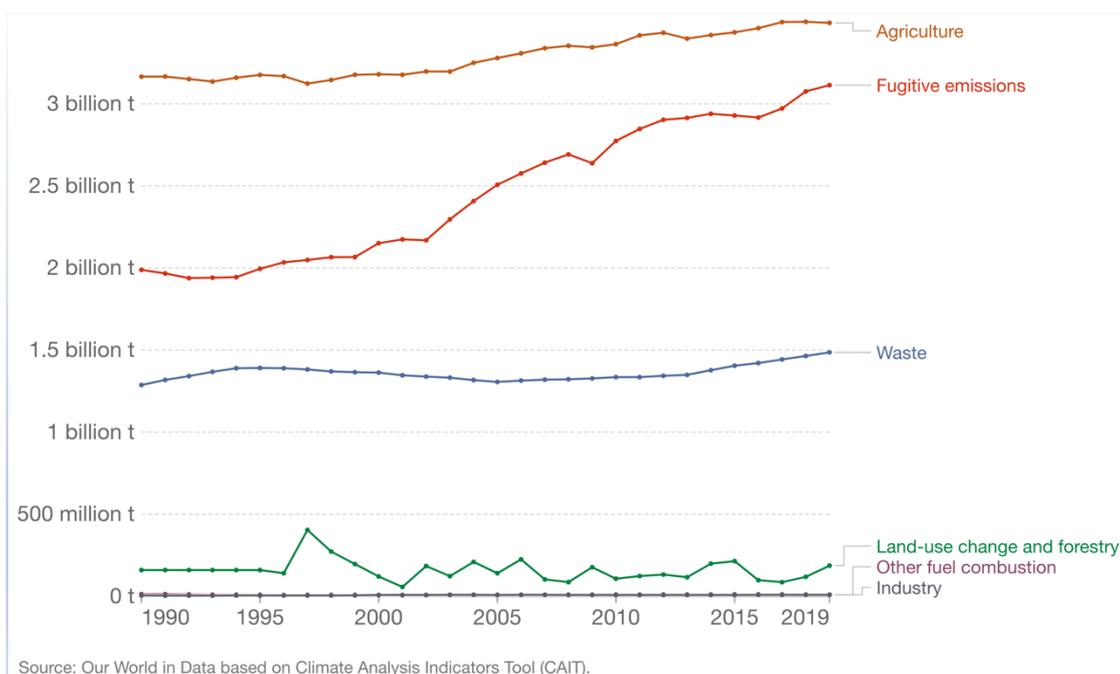


Figura 2.2: Figura tratta da [50]. Emissioni mondiali di metano secondo settore dagli 90 fino ad oggi, misurate in tonnellate di CO₂ equivalente.

Ad oggi il problema delle emissioni di CH₄ è oggetto di crescente preoccupazione; infatti, in un periodo di 100 anni ha un GWP di 28 volte maggiore di quello dell'anidride carbonica e potrebbe avere un impatto ancora maggiore nel breve termine [5]. L'Environmental Protection Agency (EPA) impone all'industria del gas naturale di segnalare le proprie emissioni di gas serra (GHG) al fine di monitorare le emissioni e diminuire le incertezze sulle stime di quest'ultime. Delineando una linea d'azione normativa, cinque white paper tecnici, con le strategie di riduzione delle emissioni di CH₄ [5]. Ne consegue che i vantaggi nell'utilizzo del metano come combustibile pulito siano parzialmente vanificati dalle emissioni di metano incombusto, è opportuno dunque ridurre al minimo questo parametro attuando combustioni complete. A titolo di esempio, nell'ambito del trasporto le emissioni di CH₄ dei veicoli a metano devono essere necessariamente ridotte mediante un post-trattamento catalitico dei gas di scarico in modo da avere ossidazione completa. Per soddisfare le più stringenti normative vigenti in Europa è richiesta una conversione di almeno il 60% [6].

A questo scopo negli ultimi anni sono state rivolte diverse attenzioni all'utilizzo di differenti catalizzatori per ottenere una migliore ossidazione del metano, in sostituzione alla classica combustione termica, al fine di facilitarne la completa ossidazione, in modo da ridurre ulteriormente la frazione incombusta e le emissioni.

2.1.1 Ossidazione catalitica dei VOC

L'emissione di composti organici volatili (VOC), tra cui il metano, è uno dei principali fattori che contribuiscono all'inquinamento atmosferico, pertanto, è fondamentale ridurre al minimo le emissioni. Esse possono essere controllate utilizzando metodi basati sul recupero come adsorbimento e desorbimento oppure basati sulla distruzione dell'inquinante [8]. In quest'ultimo caso i VOC vengono convertiti in anidride carbonica e acqua e i processi possono essere di ossidazione termica, catalitica o biologica.

L'ossidazione termica è adatta ad impianti che lavorano con alte portate di gas di combustione ad alte concentrazioni di VOC. Generalmente con la combustione termica per ottenere una conversione di oltre il 99% vi è bisogno di temperature oltre i 1000°C e ciò richiede del carburante aggiuntivo e dei materiali resistenti a tali condizioni operative [8]. L'ossidazione termica incompleta, inoltre, può portare alla formazione di sottoprodotti indesiderati come diossine e monossido di carbonio.

Tra le tecnologie disponibili per l'abbattimento dei VOC l'ossidazione catalitica risulta essere la più matura e la più promettente in quanto permette di gestire una vasta gamma di inquinanti organici con condizioni operative miti. L'ossidazione catalitica mira alla completa distruzione dei VOC che vengono ossidati in presenza di un opportuno catalizzatore a temperature molto più basse (250-500 °C), con un conseguente diminuzione del quantitativo di carburante necessario, e può essere, inoltre, utilizzata anche con concentrazioni di VOC inferiori all'1% [8].

2.1.2 Ossidazione catalitica del metano

La reazione di ossidazione del metano $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ è favorita termodinamicamente ($\Delta H_{298} = -192 \text{ kcal mol}^{-1}$), ma sfavorita da un punto di vista cinetico a causa dell'elevata stabilità del legame C-H ($104 \text{ kcal mol}^{-1}$) [9]. La combustione termica convenzionale del metano richiede temperature molto elevate fino ai 1600°C con il rischio di produzione di sottoprodotti come gli NO_x [10].

La crescente disponibilità di gas naturale a un costo competitivo ha portato ad un ampliamento dei suoi campi di applicazione tra cui: lo sviluppo di motori più efficienti per i trasporti e il suo utilizzo nelle celle a combustibile a bassa temperatura per la generazione di energia elettrica [7]. Queste applicazioni richiedono che la combustione del metano avvenga a basse temperature per garantire il corretto funzionamento delle tecnologie limitando le emissioni di inquinanti. La stabilità della molecola di CH_4 la rende non reattiva a basse temperature ($<300^\circ\text{C}$), tuttavia, in presenza di un opportuno catalizzatore, l'energia di attivazione può diminuire fino a $7\text{--}10 \text{ kcal mol}^{-1}$ [9].

Il catalizzatore può essere su base di metalli nobili o su base di ossidi di metalli di transizione. Le prestazioni dei catalizzatori a base di metalli nobili dipendono da molteplici fattori, tra cui le proprietà del metallo stesso e del supporto a cui è accoppiato, la sua dispersione e dimensione, e la morfologia delle sue particelle. I catalizzatori come il platino (Pt), palladio (Pd), rodio (Rh) e iridio (Ir) hanno mostrato attività considerevoli, tra questi i catalizzatori a base palladio mostrano le attività catalitiche più elevate per questa reazione [10].

2.2 Catalizzatori a base palladio (Pd)

Il palladio insieme al platino, al rutenio, al rodio, all'osmio e all'iridio fa parte del Platinum Group Metal (PGM). Le caratteristiche principali di questi metalli sono alti punti di fusione, elevata resistenza al calore e alla corrosione e proprietà catalitiche uniche [11]. L'unione Europea li ha inseriti nella lista dei Critical Raw Materials ossia tutti quei materiali che hanno un'alta importanza economica, in termini di applicazioni nei prodotti finali associati ad un settore industriale, e un alto rischio di approvvigionamento, ossia il rischio di interruzione di fornitura del materiale [12]. Questa classificazione permette di indentificare questi materiali e creare un piano strategico per ridurre la dipendenza dalle forniture di queste materie prime. Per queste considerazioni è opportuno che la ricerca si focalizzi su alternative più disponibili per garantirne la fornitura o ridurre la dipendenza e sull'ottimizzazione del riciclaggio in quanto in diversi settori il loro utilizzo è attualmente inevitabile.

Il palladio è molto utilizzato nell'abbattimento degli inquinanti e nel settore del automotive nei motori a metano, ha una considerevole resistenza termica e idrotermale alla sinterizzazione. I catalizzatori al palladio sono particolarmente sensibili verso l'avvelenamento da cloro; infatti, vengono solitamente sintetizzati mediante impregnazione con precursori contenenti nitrati ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) al posto di quelli contenenti cloro in quanto mostrano un'attività migliore [6].

Generalmente quando l'ossidazione catalitica riguarda idrocarburi saturi ad alto peso molecolare il più adeguato tra i metalli nobili risulta essere il platino (Pt), diversamente quando si è in presenza di olefine a basso peso molecolare è preferibile utilizzare il palladio [13]. I catalizzatori a base Pd, infatti, risultano essere i più attivi per la reazione di ossidazione completa del metano. Tuttavia, bisogna tenere in considerazione il suo alto valore di mercato, è opportuno, dunque, realizzare dei catalizzatori che garantiscano, oltre che un'elevata attività, anche un minimo utilizzo di palladio andando a focalizzare la ricerca sull'adeguato supporto da utilizzare in modo da minimizzare il suo quantitativo all'interno del catalizzatore.

2.2.1 Ciclo redox del palladio

Come ampiamente detto i sistemi a base di Pd sono i catalizzatori più attivi per l'ossidazione del metano. Tuttavia, in queste condizioni operative possono presentare anche una serie di problematiche come cambiamenti nel loro stato di ossidazione, nella dimensione delle particelle e nella struttura [9].

Dopo un lungo dibattito scientifico, l'ossido di palladio (PdO) è stato riconosciuto come la fase più attiva del catalizzatore. Tuttavia, ad alte temperature, circa 1000 K, presenta un'instabilità termica dovuta alla sua decomposizione in palladio metallico ($\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$). Questa trasformazione da ossido di palladio in palladio ha un effetto negativo sulla reazione, riducendone la conversione. Con la ri-ossidazione di $\text{Pd} \rightarrow \text{PdO}$ viene recuperata solo una parte dell'attività catalitica persa durante la decomposizione dell'ossido, in quanto tra la fase di decomposizione del PdO e la ri-ossidazione del Pd vi è un'isteresi termica che si traduce in una perdita di attività del catalizzatore in un intervallo di temperatura abbastanza ampio [14].

Durante la reazione di combustione del metano, l'isteresi termica tra riduzione di PdO e ri-ossidazione di Pd viene osservata rispettivamente nelle rampe di riscaldamento e di raffreddamento di un ciclo termico. Le prestazioni del catalizzatore vengono influenzate negativamente, causando una diminuzione della conversione del metano durante la parte di raffreddamento del ciclo di ossidazione [15].

Tra i primi studi effettuati per analizzare il comportamento redox del palladio, si ha il lavoro condotto da Farrauto et al. [16] nel 1992. A questo scopo è stato utilizzato un catalizzatore al 4% di Pd su allumina (Al_2O_3), preparato per impregnazione del supporto con una soluzione di $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Su di esso sono state svolte un'analisi termogravimetrica (TGA) in aria e un'analisi di conversione con un flusso di 1% di CH_4 in aria. La Figura 2.3, tratta da [16], mostra il profilo TGA in una prima fase di riscaldamento, decomposizione di PdO in Pd, e in una seconda fase di raffreddamento con parziale ri-ossidazione a PdO. Nella prima fase di riscaldamento si può osservare una prima perdita di peso dovuta alla volatilizzazione dell'acqua adsorbita sul supporto (Al_2O_3). La trasformazione da PdO \rightarrow Pd si verifica al di sopra degli 800 °C e si completa intorno agli 850 °C. Una volta raggiunti i 1000 °C, inizia la fase di raffreddamento. In questa fase avviene la ri-ossidazione del Pd, si osserva un aumento di peso nel range di temperatura che va dai 650°C ai 530 °C. L'aumento di peso nella fase di raffreddamento corrisponde a un 1/3 della perdita di peso osservata durante la decomposizione nella fase di riscaldamento. La differenza di temperatura tra decomposizione e ri-ossidazione rappresenta un'isteresi di 150 ± 25 °C. Successivamente è stato effettuato un secondo ciclo di riscaldamento-raffreddamento, Figura 2.4 tratta da [16], nella fase di riscaldamento da 530 °C a 730° C si osserva un piccolo aumento di peso. Continuando a riscaldare si osservano due perdite di peso, la prima si verifica tra i 750 °C e 800 °C e la seconda avviene tra gli 800 °C e gli 850°C, il cui valore è leggermente inferiore a quello recuperato nel primo ciclo durante il raffreddamento. A 950 °C la rampa è stata invertita per iniziare il raffreddamento, si osserva un significativo aumento di peso fino al quasi raggiungimento del peso iniziale; pertanto, l'adsorbimento dell'ossigeno dopo il raffreddamento mostra una piccola isteresi di circa 45 °C. Questo è dovuto probabilmente al PdO residuo presente che influenza la reazione ri-ossidazione, catalizzandola. Un terzo ciclo genera un andamento identico al precedente conseguentemente il ciclo 2 viene considerato quello convenzionale. I risultati di questa analisi evidenziano come il ciclo redox del palladio non sia completamente reversibile e che è opportuna una seconda fase di riscaldamento per rigenerare la quantità iniziale di PdO.

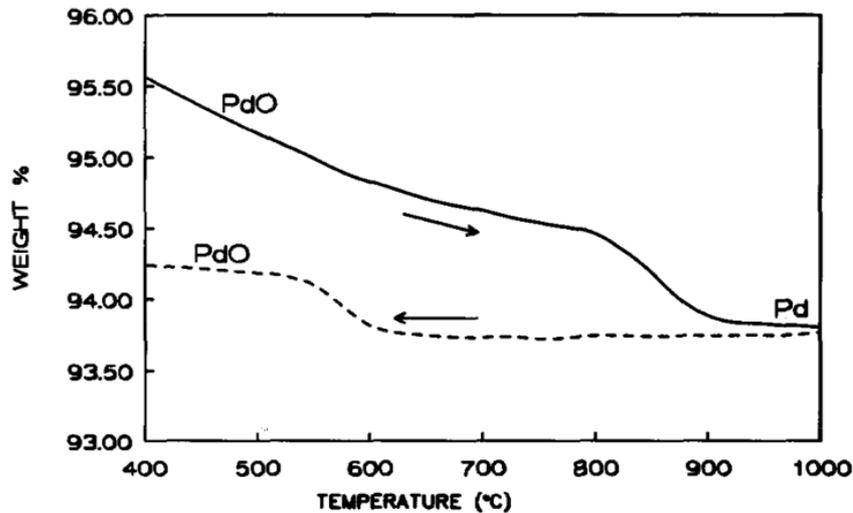


Figura 2.3: Immagine tratta da [16]. Decomposizione termica di 4% PdO/Al₂O₃ in aria. Ciclo 1: decomposizione di PdO e parziale ri-ossidazione; (—) riscaldamento; (- - -) raffreddamento;

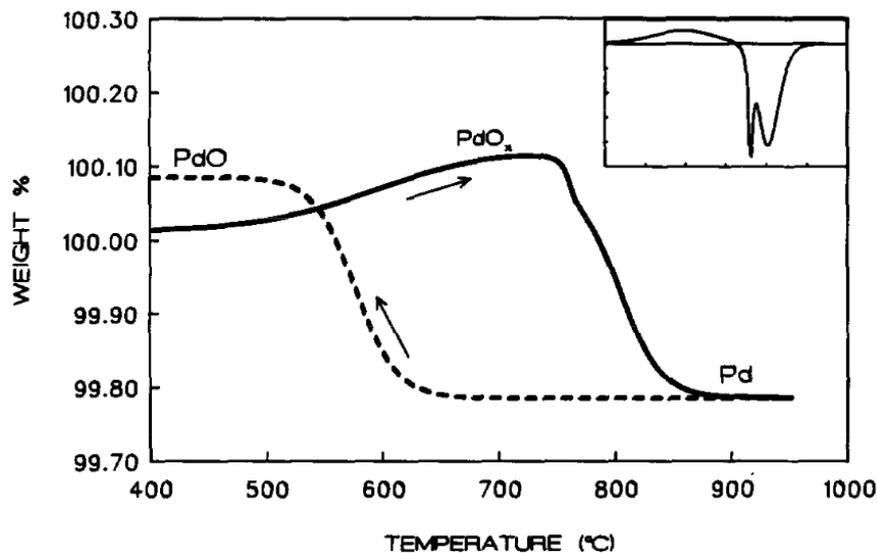


Figura 2.4: Immagine tratta da [16]. Decomposizione termica di 4% PdO/Al₂O₃ in aria. Ciclo 2: decomposizione di PdO e parziale ri-ossidazione; L'inserto è la prima derivata dei dati della curva di riscaldamento che mostrano i due gradini di decomposizione compresi tra 750 e 850 °C. (—) riscaldamento; (- - -) raffreddamento;

In seguito, è stata eseguita un'analisi di conversione del metano per valutare l'attività di ossidazione in funzione della temperatura del catalizzatore selezionato (4% di PdO/Al₂O₃). In Figura 2.5.A, tratta da [16], si può notare come una prima conversione si ha circa a 340 °C, intorno ai 430 °C si ha una conversione del 30% che giunge al completamento intorno ai 650 °C; il campione viene scaldato fino a 1000 °C, oltre la temperatura di decomposizione di PdO. Successivamente la temperatura viene invertita, il campione si raffredda e diminuisce la conversione. A circa 680°C si verifica un ripristino dell'attività che passa da un valore del 60% fino ad un massimo dell'80% intorno ai 600 °C, per poi diminuire

nuovamente. Questo aumento di attività è da attribuire ad una riformazione di PdO in fase di raffreddamento, messa in evidenza anche dall'analisi TGA (aumento di peso).

La Figura 2.5.B, tratta da [16], mostra lo stesso profilo di conversione ma la temperatura arriva fino a 770 °C che corrisponde alla prima perdita di peso dovuta alla decomposizione di PdO. Nella fase di raffreddamento la conversione diminuisce lentamente fino ai 680 °C dove vi è un aumento della conversione molto meno marcato rispetto al caso precedente. Anche qui l'aumento dell'attività corrisponde all'aumento di peso osservato nella curva di raffreddamento della TGA.

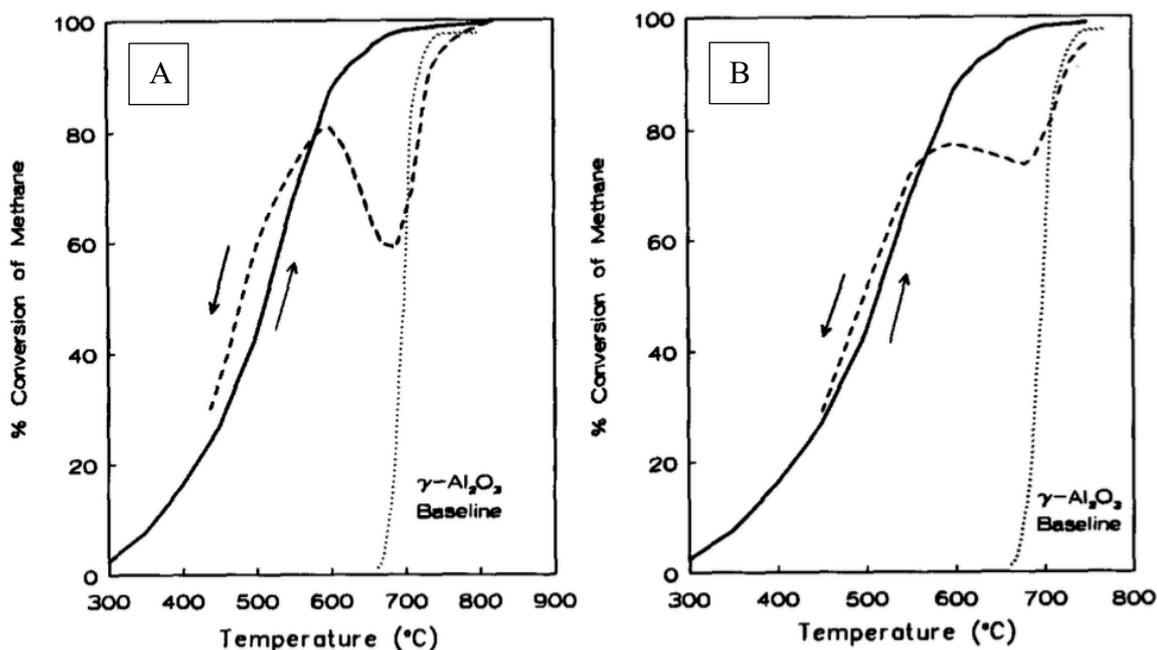


Figura 2.5: Immagine tratta da [16]. A) Conversione del metano del 4% PdO/Al₂O₃ in funzione della temperatura da 300 a 900°C. B) Conversione del metano del 4% PdO/Al₂O₃ in funzione della temperatura non superiore ai 770 °C; (—) riscaldamento; (- - -) raffreddamento; (· · ·) baseline.

I risultati ottenuti suggeriscono che il palladio metallico a bassa temperatura assorba ossigeno e formi sulla superficie del catalizzatore alcune specie indicate come PdO_x/Pd che promuovono il chemisorbimento all'aumentare della temperatura. Dopo la formazione degli ossidi di palladio per temperature superiori ai 570 °C avviene la decomposizione e la reazione dell'ossigeno con il palladio metallico sottostante. Questo dimostra che ad alte temperature PdO non è presente sulla superficie e non si ha più chemisorbimento di O₂, con conseguente crollo della resa di ossidazione del metano.

La perdita di ossigeno avviene in due momenti differenti; la prima si verifica a una temperatura inferiore rispetto alla reazione PdO → Pd, è quasi reversibile, ha un ordine di grandezza paragonabile all'aumento di peso che avviene durante il riscaldamento e si verifica solo in presenza di altro Pd metallico. Questo lascia intendere che vi possano essere specie di PdO_x non cristalline disperse su un bulk metallico.

Gli autori dell'articolo Farrauto et al. [16] propongono un possibile meccanismo redox che viene riportato nella Figura 2.6. L'ossido di palladio è ben disperso sul supporto; un riscaldamento superiore agli 800°C converte tutti gli PdO_x e PdO in palladio metallico in

uno stato di agglomerato. Un successivo raffreddamento porta alla formazione di specie ridisperse indicate come $\text{PdO}_x\text{-Pd/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{PdO/Al}_2\text{O}_3$. Con una seconda fase di riscaldamento a temperature intorno i 770°C si ha la decomposizione solo delle specie PdO .

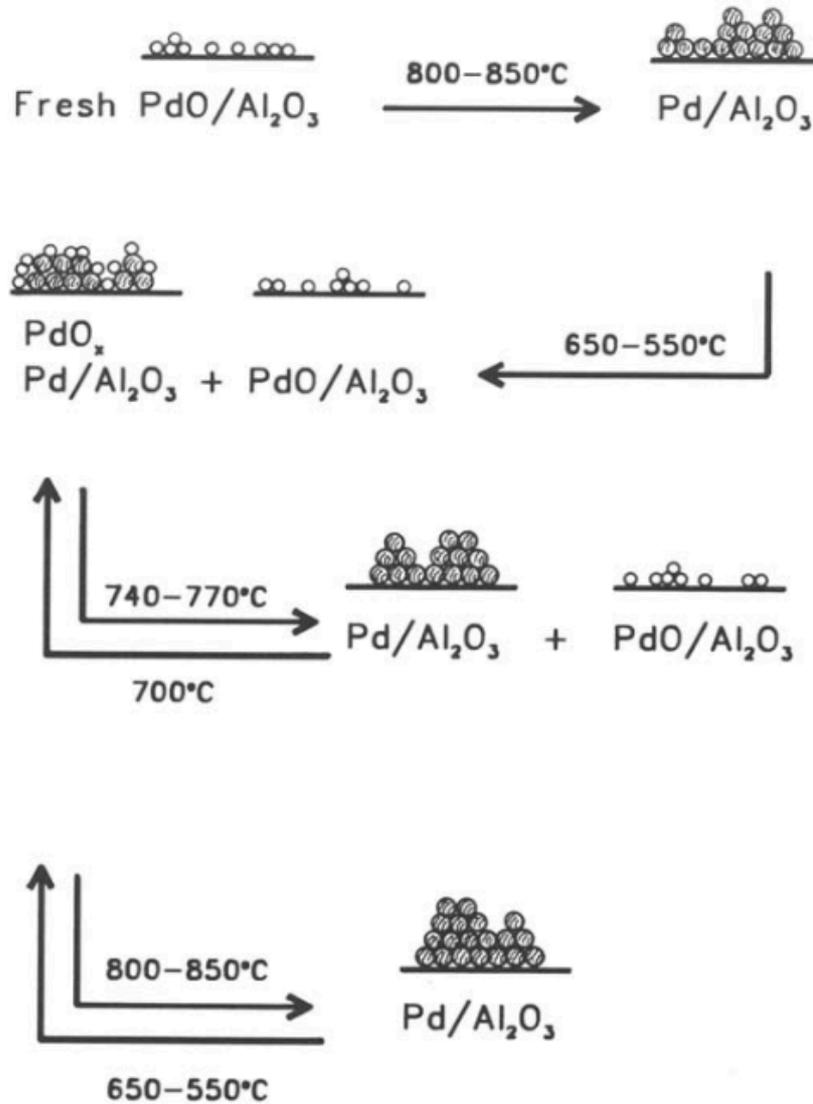


Figura 2.6: Immagine tratta da [16]; meccanismo proposto per il ciclo termico in aria $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}$ su allumina.

2.2.2 Morfologia del catalizzatore

Al fine di comprendere al meglio il ciclo redox del palladio è opportuno investigare sulla morfologia del catalizzatore durante la trasformazione critica di fase.

Nello studio condotto nel 2000 da Dayte et al. [18] viene utilizzato un catalizzatore al 5% di Pd su allumina commerciale, preparato mediante impregnazione $\text{Pd}(\text{NO}_2)_3$. I risultati ottenuti dalle analisi TGA risultano essere molto simili a quelli ottenuti da Farrauto et al. [16] per comprendere la cinetica di questi processi di trasformazione di fase sono state eseguite analisi TEM, XRD e XPS. La Fig. 2.7, tratta da [18], è un'immagine TEM del catalizzatore di partenza. Nella vista a basso ingrandimento [Fig. 2.7.A] si possono osservare le particelle di Pd metallico (10 e 15 nm di diametro); ad alti ingrandimenti [Fig. 2.7.B] si possono vedere frange reticolari di Pd che si estendono fino alla superficie, il

catalizzatore contiene particelle di palladio metallico a cristallo singolo, confermato anche dall'analisi XRD e XPS. Questi risultati indicano che la manipolazione del campione di Pd ridotto nell'aria non provoca la formazione di ossido sulla superficie delle particelle di metallo.

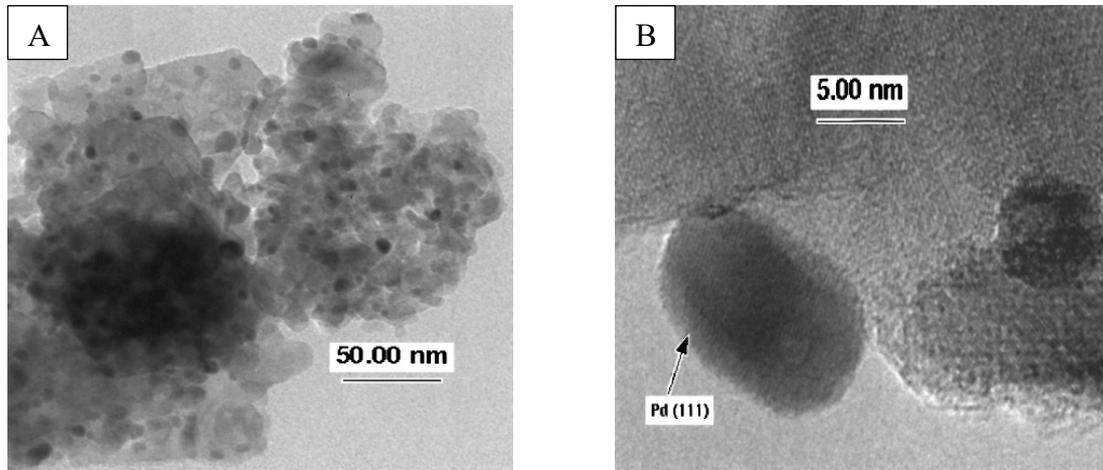


Figura 2.7: Immagine tratta da [18]; A) Una micrografia TEM a basso ingrandimento del catalizzatore Pd/Al₂O₃ calcinato a 700 °C e ridotto in H₂ a 400 °C; B) Immagine TEM ad alto ingrandimento del catalizzatore mostrato in A.

Il catalizzatore è stato successivamente riscaldato ad una temperatura inferiore (770 °C) alla temperatura di decomposizione (795°C). Attorno a questa temperatura corrisponde un piccolo aumento di peso, Farrauto et al. [16] attribuisce ad esso la formazione di diversi tipi di specie (PdO_x). Nell'immagine TEM della Fig. 2.8, tratta da [18], e le corrispettive analisi XRD e XPS indicano che la sola fase presente è il PdO cristallino. In particolare, dall'analisi TEM si può osservare (Fig. 2.6) che si tratta di cristalli singoli della fase PdO ortorombica con un leggero accenno di una fase amorfa sulla superficie dovuta ad una fase di PdO_x non stechiometrica. Essendo il campione stato esposto all'aria dopo essere stato raffreddato è possibile che la fase PdO_x si sia facilmente trasformata in PdO, quindi, non è stato rilevato dall'XPS e dall'XRD. Tuttavia, la quantità di questa fase non stechiometrica, se presente, non può superare alcuni strati atomici come si vede da queste immagini TEM.

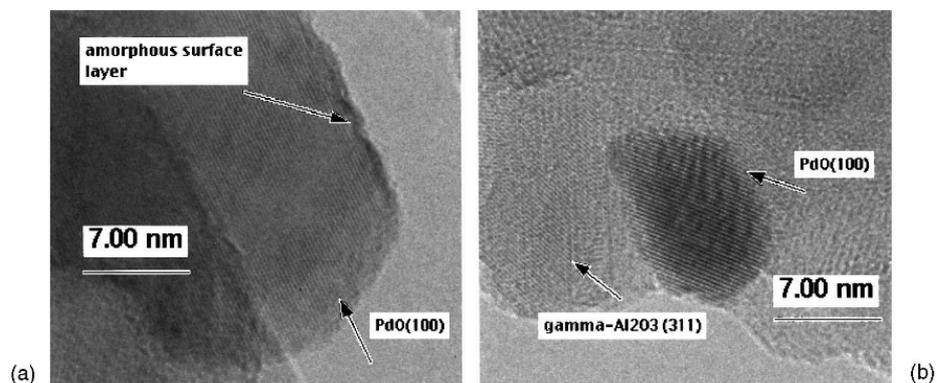


Figura 2.8: Immagine tratta da [18]; Micrografia TEM del Pd/Al₂O₃ fermto in N₂ liquido a 770 °C dopo essere stato riscaldato a 5 K/min in aria. (a) Sul monocristallo PdO si vede uno strato superficiale amorfo; (b) Una particella PdO di dimensione inferiore sull' Al₂O₃.

In seguito, un campione è stato riscaldato fino a 850 °C. A questa temperatura la reazione $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$ è completa per circa il 30% sulla base dei dati TGA. Nelle immagini TEM, Fig. 2.9 (tratta da [18]), troviamo che la maggior parte delle particelle è in forma PdO, con alcune particelle che mostrano la prova di una trasformazione di fase in metallo Pd ma solo sullo strato superficiale. Dunque, si osservano piccoli domini di Pd sulla superficie del PdO cristallino.

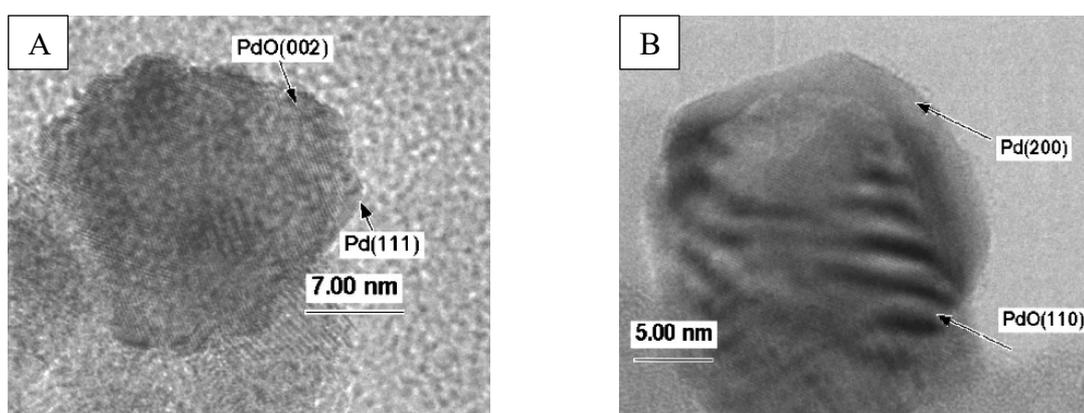


Figura 2.9: Immagine tratta da [18]; A) Micrografia TEM del catalizzatore spento a 850 °C in aria. Questa immagine mostra che la trasformazione $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$ viene avviata sulla superficie dei singoli cristalli di PdO. Sulla superficie del PdO sono visibili macchie di metallo Pd. B) Un'altra immagine TEM del catalizzatore si è spenta a 850 °C. Un guscio di metallo Pd sembra formarsi su parte della particella, mentre il PdO sottostante è ancora un singolo cristallo. L'interferenza tra il reticolo Pd e PdO provoca frange Moiré che appaiono come bande scure.

Successivamente, un campione è stato mantenuto fino ad una temperatura di 900 °C, per garantire la completa trasformazione in palladio metallico, infatti sia le analisi TEM, XPS, XRD confermano che l'unica fase rilevata fosse il Pd metallico. Il trattamento ad alta temperatura e la trasformazione del PdO in Pd porta ad una sinterizzazione del catalizzatore. Le dimensioni delle particelle si stimano essere intorno ai 22 nm [18].

Infine, il catalizzatore è stato prelevato dalla trasformazione di fase ad alta temperatura e raffreddato lentamente a temperatura ambiente. Le immagini TEM, Fig 2.10 tratta da [18], mostrano l'esistenza di domini PdO che coesistono con il metallo Pd. Si prevede che la piccola quantità di Pd metallico rimasta dopo il raffreddamento a temperatura ambiente possa ossidarsi quando il campione viene riscaldato in aria.

Dalle immagini ottenuti dalla TEM e confermate dall'XPS e XRD, sembrerebbe che quando processo di decomposizione del $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$ non è completo generi sulla superficie del catalizzatore dei piccoli domini metallici Pd, che grazie alle loro ridotte dimensioni risultino essere più facili da riossidare quando il catalizzatore viene raffreddato con aria. Diversamente se si ha una decomposizione completa dell'ossido il palladio risulta molto più difficile da riossidare in quanto le particelle metalliche hanno dimensioni maggiori.

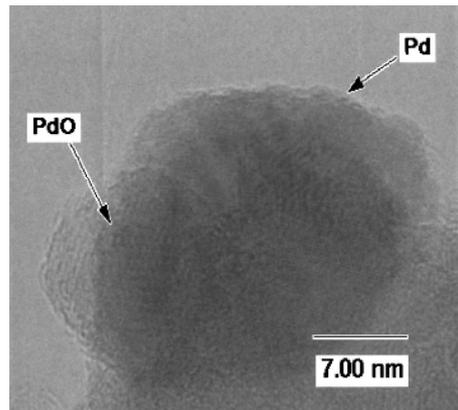


Figura 2.10: Immagine tratta da [18]; Immagine TEM del campione dopo il riscaldamento a 850°C e il raffreddamento a temperatura ambiente. Le velocità di riscaldamento e raffreddamento erano di 5 K/min. La maggior parte delle particelle sono PdO, ma come in questo caso, coesiste con il metallo Pd.

Dai risultati ottenuti da questo documento [18] sembrerebbe che durante la ri-ossidazione $\text{Pd} \rightarrow \text{PdO}$, l'ossido di palladio si formi in domini orientati casualmente, generando una particella policristallina, anziché una struttura di PdO a cristallo singolo. Il passaggio da particelle di palladio metalliche formate ad alte temperature in domini policristallini di PdO porta a una diminuzione della dimensione dei cristalliti. Questa diminuzione dopo l'ossidazione potrebbe essere interpretata come una ri-disperzione. In questo paper viene attribuita una maggiore probabilità per una trasformazione che coinvolga multidomini, cioè fasi policristalline di PdO e Pd mentre l'ossidazione di bulk appare inibita dall'ossigeno legato in modo troppo forte alla superficie di Pd.

Nella Fig 2.11, tratta da [13], vengono schematizzati le possibili vie per la riossidazione, dai risultati ottenuti in [18], il meccanismo più probabile sembra essere quello di tipo A.

Si evince che la riformazione di PdO su allumina per raffreddamento è un processo limitato cinematicamente, che coinvolge la formazione di due domini di particelle PdO-Pd, probabilmente dovuto alla formazione di una specie intermedia PdO_x , e per essere completamente ri-ossidate è necessario un successivo riscaldamento. Il supporto ha un ruolo fondamentale sia nel ritardare la riduzione a Pd metallico che nel favorire la ri-ossidazione a PdO.

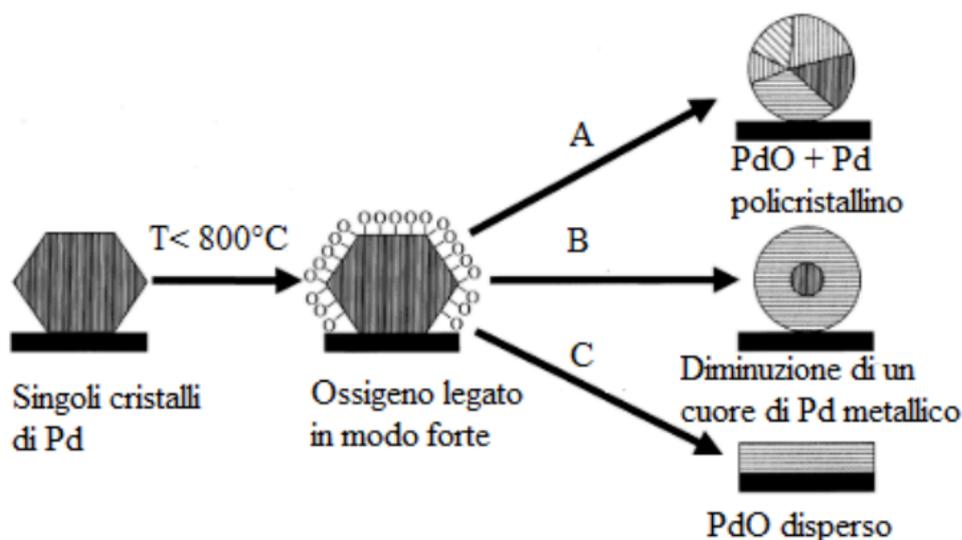


Figura 2.11: Immagine tratta da [13]; Possibili meccanismi di ri-ossidazione del Pd/Al₂O₃ dopo la formazione di cristalli di Pd metallico ad alte temperature. L'ossigeno si lega a Pd metallico ed è responsabile della ri-ossidazione, che si sviluppa secondo: A) formazione di multidomini PdO-Pd policristallini, senza una regolarità strutturale; B) formazione di PdO attorno ad un cuore di Pd, restringendosi man mano; C) formazione di PdO disperso sulla superficie del supporto.

2.2.3 Meccanismo di ossidazione del metano su catalizzatori al palladio

Nel corso degli anni sono stati condotti diversi studi per comprendere al meglio il meccanismo di ossidazione del metano sui catalizzatori a base palladio. Nel corso della reazione il palladio varia i suoi stati di ossidazione, creando anche delle interazioni con il supporto scelto, per queste ragioni è difficile determinare quali siti contribuiscano maggiormente all'attività del catalizzatore.

La bassa reattività del metano è dovuta alla forza del legame C-H; si potrebbe presupporre che l'attivazione di questo legame sulla superficie catalitica sia il rate-determining step. Inoltre, la formazione di PdO sulla superficie catalitica potrebbe indicare che le coppie di ioni Pd²⁺ e O²⁻ attivino il legame C-H permettendo la reazione di ossidazione. Un fattore molto importante da tenere in considerazione è l'avvelenamento da acqua, infatti, sembrerebbe che ci sia un assorbimento competitivo dell'acqua nei siti sia per l'attivazione di ossigeno che di metano. L'acqua, dunque, competerebbe con il metano per i siti superficiali con la formazione di forti legami con la superficie: in un caso di Pd(OH)₂ e nell'altro di PdO, avendo così un effetto inibente per la reazione di ossidazione [7].

In uno studio condotto nel 1998 da Fujimoto et al. [19], gli autori propongono un meccanismo per la reazione di ossidazione del metano a seguito di studi cinetici su un catalizzatore PdO/ZrO₂ preparato per impregnazione; evidenziando i meccanismi redox ed il ruolo del supporto che hanno portato alla formulazione di un modello di tipo Mars-Van

Krevelen. La velocità di ossidazione del metano risulta essere ben descritta dall'espressione, tratta da [19]:

$$r = k(CH_4)^{1.0}(O_2)^0(H_2O)^{-1} \quad (2.1)$$

I tassi di ossidazione del metano diminuiscono con l'aumentare della concentrazione di H_2O , ciò suggerisce che le specie derivate dal riassorbimento di acqua siano gli intermedi di superficie maggiormente presenti durante la catalisi. La CO_2 inibisce la reazione solo con concentrazioni elevate, il reaction rates (r) è proporzionale a $(CO_2)^{-2}$. Come riportato nello schema sottostante, Fig. 2.10 tratta da [19], il meccanismo è concorde con il modello di Mars-Van Krevelen e suggerisce come rate determining step il chemisorbimento dissociativo del metano su una coppia di siti liberi di Pd e PdO adiacenti. È importante sottolineare la dipendenza dal tasso di ossigeno, ordine zero, per il proseguimento della reazione.

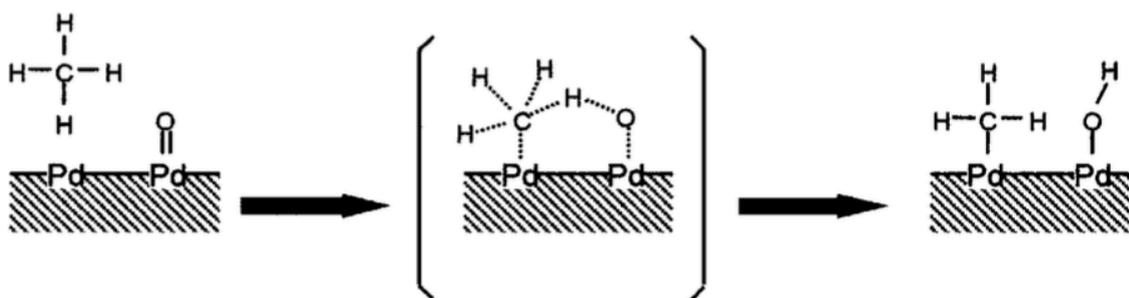


Figura 2.12: Immagine tratta da [19]. Dissociazione del metano su una coppia di siti superficiali Pd- PdO.

In questa sequenza, Fig. 2.12, gli atomi di carbonio in fase gassosa interagiscono con i siti di Pd insaturi sulla superficie dei cristalliti di PdO. Gli atomi di H vengono rimossi dal CH_4 adsorbito dalle specie vicine di Pd-O, formando gruppi ossidrili (Pd-OH). Gli spazi liberi di superficie vengono rigenerati dalla condensazione delle specie Pd-OH con formazione di acqua. Il meccanismo proposto esclude la coesistenza di cristalliti di PdO_x e Pd metallico, in accordo con Ferrauto et al. [16] secondo cui la fase metallica Pd formata in condizioni di reazione riducente porta ad una perdita di attività che verrà poi recuperata lentamente con la ri-ossidazione. Questo schema prevede un sito di Pd nella sequenza di reazione presupponendo la presenza di posti vacanti di ossigeno sulle superfici PdO_x ; queste vacanze verranno rigenerate alla fine di un ciclo tramite ricombinazione di gruppi ossidrili di superficie formati nelle fasi di attivazione del legame C-H. Inoltre, suggerirebbe che se si è in presenza di legami Pd-O forti in piccoli cluster di PdO o cristalliti PdO_x non completamente ossidati possono provocare una densità superficiale minore di vacanze e conseguentemente tassi di ossidazione del metano inferiore.

2.2.4 Principali cause di disattivazione dei catalizzatori al palladio

Nei paragrafi antecedenti si è discusso sulla perdita di attività del palladio per alte temperature, dovuto alla decomposizione di PdO, che comporta la sinterizzazione e la possibile disattivazione del catalizzatore. Un modo per limitare questo effetto è l'utilizzo di un adeguato supporto, in quanto l'attività è strettamente connessa all'interazione tra palladio-supporto, aspetto che verrà approfondito in seguito.

Tra i possibili avvelenanti si ha lo zolfo, che è in grado di disattivare i catalizzatori al palladio già per concentrazioni di 1 ppm [6] a causa di un adsorbimento selettivo di SO_x su PdO.

Ma il principale avvelante per il palladio è l'acqua. L'acqua è uno dei prodotti dell'ossidazione del metano e inoltre, in alcune applicazioni come il trattamento dei gas di scarico dei NGV è presente in abbondanza, per cui il focus a questo problema è grande. Da un punto di vista cinetico, la velocità di reazione per l'ossidazione del metano è dell'ordine di -1 rispetto all'acqua; la sua presenza da fonti esterne rallenta la reazione inibendo il desorbimento dell'acqua (prodotto di reazione) dalla superficie del catalizzatore [34]. Dunque, principalmente a basse temperature la perdita di attività in presenza di acqua è dovuta alla difficoltà di desorbimento dei gruppi OH, che arrivano a saturare la superficie ostacolando l'adsorbimento dei reagenti (metano e ossigeno). Diversamente altri autori attribuiscono la perdita di attività legata alla formazione di Pd(OH)₂ secondo la reazione $\text{PdO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pd(OH)}_2$, che va a bloccare i siti attivi di PdO. A temperature più elevate è stata segnalata la sinterizzazione permanente di Pd in presenza di acqua; inoltre, è stato osservato un effetto più forte dell'acqua sui cristalliti di palladio grandi rispetto a quelli più piccoli, suggerendo una sorta di sensibilità della struttura all'inibizione indotta dall'acqua [34]. Tuttavia, anche in questo caso un ruolo chiave per la prevenzione dalla disattivazione la gioca il supporto. Sembrerebbe che la scelta di un supporto con un'elevata mobilità di ossigeno permetta di attenuare l'effetto dell'acqua; in seguito, verranno discussi alcuni studi a riguardo.

2.3 Catalizzatori al Pd su supporto di ceria (CeO_2)

L'ossido di palladio ad alte temperature risulta essere la fase attiva per l'ossidazione del metano. Come ampiamente discusso presenta l'inconveniente di decomporsi in palladio metallico per alte temperature andando ad influire negativamente sulla conversione del metano, in particolare durante la fase di raffreddamento. L'attività può essere recuperata grazie alla ri-ossidazione a PdO ma ciò avviene solo per temperature più basse. Questo comportamento risulta essere dannoso per le applicazioni nei motori a metano, a causa delle oscillazioni di temperatura subite dai gas di scarico. L'isteresi termica è stata studiata principalmente negli anni '90 e inizio anni 2000, quando la combustione catalitica del metano iniziò ad essere utilizzata anche per la produzione di energia, un processo che tipicamente richiede temperature più elevate rispetto all'abbattimento del metano di scarico.

Sono stati condotte diverse prove atte a finalizzare un catalizzatore che facesse fronte al problema dell'isteresi termica e fra tutte le soluzioni proposte l'aggiunta di ceria come promotore o il suo utilizzo come supporto attivo si è rivelata essere la più promettente. La ceria, infatti, promuoverebbe la ri-ossidazione del Pd a temperature più elevate, aumentando il range di stabilità termica del PdO e conseguentemente l'attività complessiva del catalizzatore. Il suo utilizzo in combinazione con ossido di zirconio o praseodimio migliorerebbe anche la stabilità del catalizzatore in presenza di acqua o composti solfonati [20].

2.3.1 La ceria

La ceria (CeO_2) rappresenta gran parte del mercato degli ossidi delle terre rare per via del suo largo impiego in diversi settori come la catalisi, celle a combustibile, nanomedicina e nanobiologia, ecc. La sua principale applicazione è nel trattamento delle emissioni dei motori a combustione interna [23], in particolare è ampiamente utilizzata come catalizzatore nelle reazioni di ossidazione. Presenta una struttura cristallina di fluorite con unità cubiche; all'interno del reticolo ogni ione Ce^{4+} è coordinato a otto ioni O^{2-} , come illustrato in Figura 2.13.

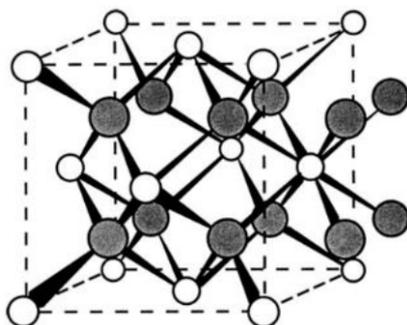


Figura 2.13: Immagine tratta da [24]. Struttura della ceria: fluorite con unità cubiche a facce centrate. Gli atomi chiari rappresentano le ceria, quelli scuri l'ossigeno.

La ceria è ampiamente utilizzata come supporto del catalizzatore grazie alle sue proprietà redox di immagazzinamento e rilascio di ossigeno, caratteristica definita come OSC (Oxygen Storage Capacity). Poiché il rilascio di ossigeno favorisce le reazioni di ossidazione, l'attività catalitica della ceria è correlata all'OSC che può essere influenzato da una serie di fattori, come la natura dell'agente riducente, le condizioni di riduzione del flusso di gas e della temperatura di esercizio, l'invecchiamento, la composizione e le proprietà fisiche e geometriche dei materiali a base di CeO_2 e il tipo di tecnica analitica utilizzata.

Quando la ceria viene trattata in atmosfera riducente a temperature sufficientemente elevate, si decompone formando degli ossidi di CeO_{2-x} carenti di ossigeno e non stechiometrici (con $0 < x \leq 0,5$). Tuttavia, mantiene la sua struttura cristallina di fluorite anche dopo la perdita di quantità rilevanti di ossigeno dal suo reticolo, creando un gran numero di posti vacanti. Una volta che il materiale viene riesposto a un ambiente ossidante gli ossidi di CeO_{2-x} vengono riossidati a CeO_2 , ciò indica che la ceria può immagazzinare e rilasciare ossigeno grazie alle sue ottime capacità redox ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) [23]. La formazione delle vacanze di ossigeno risulta essere favorita dal comportamento redox del materiale e risultano essere molto utili nelle reazioni di ossidazione in quanto possono funzionare come centri di attivazione per la reazione. La ceria, infatti, fornisce ossigeno alla reazione, riducendosi (condizioni rich) e può a sua volta immagazzinarlo, ossidandosi (condizione lean). 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.

2.3.2 Influenza del supporto nel ciclo redox del palladio

Durante l'ossidazione del metano si raggiungono temperature sufficientemente alte da provocare fenomeni di sinterizzazione o completa decomposizione dell'ossido di palladio in palladio metallico che possono portare alla disattivazione del catalizzatore usato [9].

Un secondo studio effettuato da Farrauto et al. [17] indaga sull'influenza del supporto nel ciclo redox del palladio. In questo studio vengono testati catalizzatori al 4% di palladio, preparati a partire da soluzioni di $\text{Pd}(\text{NO}_2)_3$, su diversi supporti.

Nello studio precedentemente citato del Farrauto et al. [16] veniva messo alla luce come $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ si decomponga per temperature intorno agli $800\text{ }^\circ\text{C}$ e non si riossidi finché la temperatura non scenda nuovamente intorno ai $600\text{ }^\circ\text{C}$; comportando una grande isteresi in cui il Pd metallico non chemisorbendo in modo apprezzabile l'ossigeno risulta avere un'attività pressoché nulla. La successiva ri-ossidazione del Pd comportava un significativo aumento dell'attività del catalizzatore.

La Figura 2.14, tratta da [16], mostra un generico profilo termico per la decomposizione del PdO: l'attività del metano è massima quando è presente PdO e minima quando Pd metallo è la fase stabile. Il profilo termico generico è simile per tutti i catalizzatori ciò che cambia in base al supporto scelto è la temperatura di inizio decomposizione del PdO (T_D), durante il riscaldamento, e quella di inizio riformazione del PdO (T_R), durante il raffreddamento. La differenza tra le due temperature rappresenta l'isteresi. L'aumento di peso dopo la ri-ossidazione risulta essere approssimativamente la stessa per ciascun catalizzatore, circa il 30-40% della perdita di peso durante la decomposizione. Bisogna tener presente però che la riformazione non comporta necessariamente la formazione di PdO cristallina ma bensì anche di altre specie del tipo PdOx. Tuttavia, un'ulteriore analisi XRD, riportata sempre all'interno del documento [16], non mostra altre specie oltre a Pd e PdO, non si può però escludere in assoluto la formazione di specie differenti.

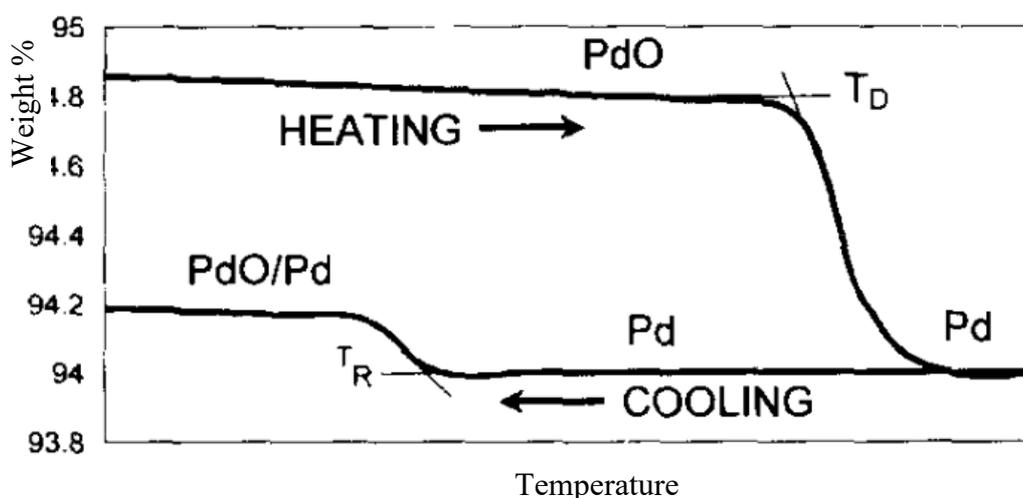


Figura 2.14: Immagine tratta da [17]. Generico profilo gravimetrico termico (ciclo 1) in aria per la decomposizione del PdO supportato (riscaldamento) e la riformazione (raffreddamento) del Pd in PdO. T_D : temperatura di decomposizione; T_R : temperatura di riformazione.

La Tab. 2.2, adattata da [17], confronta queste temperature e il grado di isteresi ($T_D - T_R$) per i diversi supporti utilizzati. Dalla Tab. 2.2 si evince come PdO/TiO₂ e PdO/CeO₂ siano i sistemi più vantaggiosi da un punto di vista del ciclo redox del palladio, poiché presentano isteresi piccole con T_D alte, soprattutto nel caso dell'ossido di ceria. Mentre PdO/Al₂O₃ ha un ciclo redox caratterizzato da temperature intermedie e un'isteresi pronunciata; il caso peggiore si riscontra con PdO/ZrO₂ con basse T_D e T_R e isteresi ampia.

Catalizzatori	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

Tabella 2.2: Adattata da [17]; Decomposizione e riformazione di PdO (4%) su diversi supporti. T_D : temperatura di decomposizione; T_R : temperatura di riformazione; $T_D - T_R$: isteresi

Da questi dati risulta chiaro come alcuni supporti promuovano la ri-ossidazione a PdO, riducendo l'isteresi termica e conseguentemente aumentando l'attività del catalizzatore. Essendo la perdita di peso corrispondente alla quantità stechiometrica di ossigeno presente nel PdO iniziale vuol dire che nessun supporto è in grado di trattenere ossigeno. È possibile però che supporti come la CeO₂ e TiO₂ mettano a disposizione l'ossigeno strutturale per il

Pd durante la ri-ossidazione, aumentando la velocità della reazione, ossigeno che verrà poi restituito dal gas.

Uno screening della letteratura per i sistemi catalitici PdO conferma che Pd/CeO₂ mostra sempre un'isteresi termica bassa ($T_D - T_R$) indipendentemente dalla tecnica sperimentale usata e dalla pressione parziale dell'ossigeno, anche quando la ceria viene aggiunta solo come drogante su catalizzatori al Pd/Al₂O₃ [21].

2.3.3 Il ruolo della ceria su catalizzatori a base palladio

La prima prova sperimentale di un'interazione strutturale tra Pd-CeO₂, si ha in uno studio condotto da S. Calussi et al. [21] su un catalizzatore Pd/CeO₂/Al₂O₃. La Fig. 2.12, tratta da [20], mostra le immagini HRTEM del catalizzatore Pd/CeO₂/Al₂O₃ spento in azoto nel mezzo di due picchi di assorbimento di ossigeno durante la fase di raffreddamento dell'analisi TPO. Si può notare come le particelle di Pd metallico a contatto con CeO₂ siano state riossimate a PdO, mentre i cluster di palladio su Al₂O₃ siano rimasti in forma metallica. La ceria, dunque, agirebbe come "pompa di ossigeno" promuovendo il processo di ossidazione del Pd, secondo lo schema illustrato nell'immagine 2.15, tratta da [20].

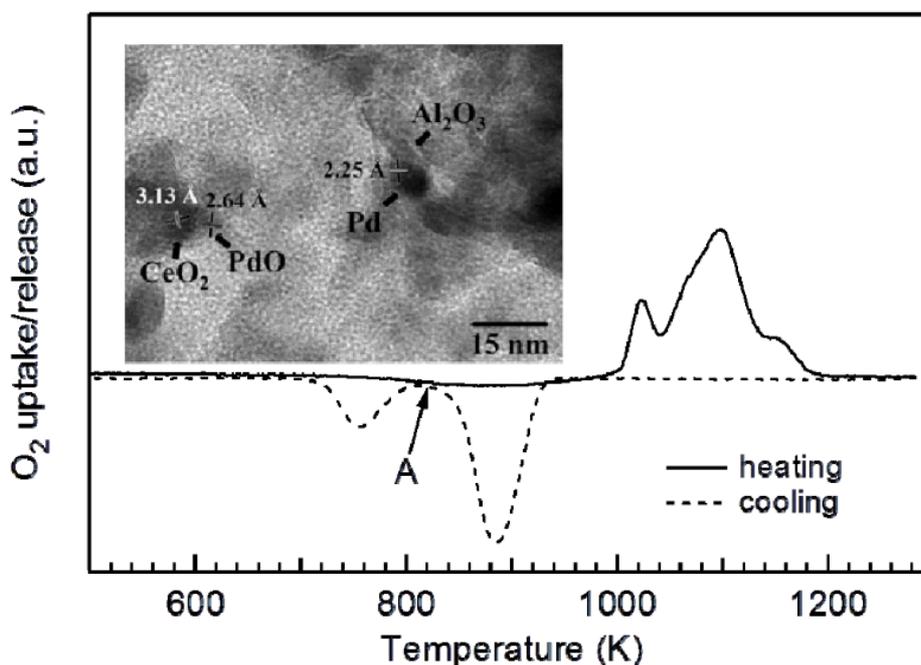


Figura 2.15: Immagine tratta da [20]; Immagine HRTEM di un catalizzatore Pd/CeO₂/Al₂O₃ spento in azoto durante un'analisi TPO (punto A del ramo di raffreddamento, linea tratteggiata). Riscaldamento (—); raffreddamento (- - -).

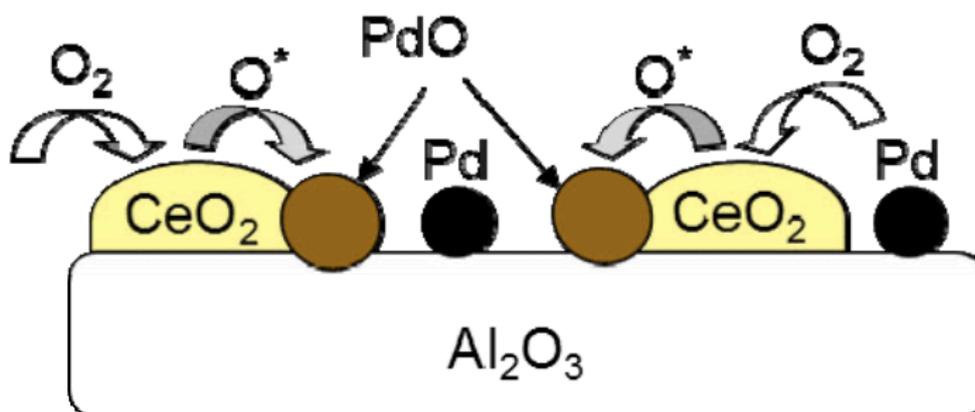


Figura 2.16: Immagine tratta da [20]. Schema di reazione per l'ossidazione di particelle di Pd a contatto con ceria su supporto di allumina.

La ceria oltre a potenziare la riossidazione del Pd durante i cicli di riscaldamento/raffreddamento, spostando la decomposizione del PdO a temperature più elevate e in grado anche di stabilizzare e mantenere il palladio nella sua forma ossidata e di promuoverne la sua ossidazione. Diversi studi presenti in letteratura suggeriscono che l'entità della promozione dell'ossidazione del palladio da parte della ceria possa essere regolata variando il suo stato di ossidazione e le sue proprietà strutturali evidenziando un'influenza dalla struttura cristallina della ceria e dalla sua area superficiale.

Se si considera come unico supporto la ceria pura, l'esposizione delle sue diverse facce può influire sul grado di ossidazione del palladio e sulla riducibilità di PdO e CeO₂. L'energia di adsorbimento di Pd su CeO₂ varia a seconda dei piani esposti della ceria e per ciascun piano risultano esserci dei siti di adsorbimento preferenziali [20]. Questo aspetto è molto importante poiché in determinate condizioni operative e in determinati trattamenti termici la morfologia della ceria può variare influenzando potenzialmente lo stato ossidativo del palladio e la sua interazione con la ceria. L'interazione reciproca e la disposizione del palladio sul supporto ceria può essere regolata attraverso degli adattamenti durante la procedura di sintesi che influenzeranno lo stato chimico delle nanoparticelle di Pd. Infatti, il palladio può essere presente come Pd²⁺ nella forma PdO sulla superficie della ceria o come Pd^{δ+} ($2 < \delta \leq 4$) inserito nel reticolo della ceria. In quest'ultimo caso il palladio sembra meno incline a prendere parte ai cicli redox e più stabile in forma ossidata dopo la reazione rispetto alle nanoparticelle di PdO [20].

In un range di temperatura abbastanza ampio tra ceria e palladio si instaura una forte interazione metallo-supporto, con formazioni di legami M-Ce, come illustrato in Figura 2.14, tratta da [22]. Questa interazione può essere promossa da un pretrattamento di riduzione che facilita la creazione di vacanze di ossigeno e quindi lo scambio elettronico dal palladio alla ceria.

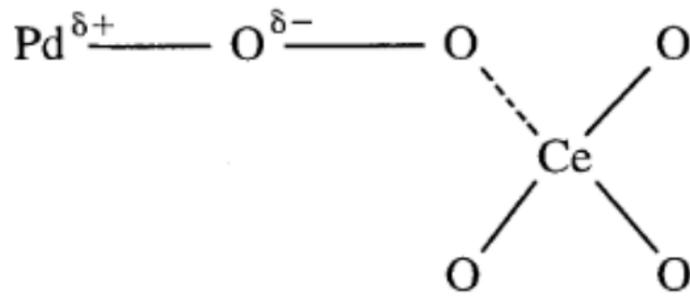


Figura 2.17: Immagine tratta da [22]. Complesso Pd-Ce, favorito in condizioni ossidanti e ad alta temperatura.

In letteratura sono presenti diverse pubblicazioni che mostrano come i catalizzatori che possiedono una forte interazione Pd-CeO₂ possiedono le migliori rese per l'ossidazione del metano. In particolare, i catalizzatori a base palladio in cui il Pd è incorporato nel reticolo cristallino della ceria, sono ad oggi considerati le configurazioni più attive per questa reazione anche dopo ripetuti cicli di reazione ed esposizione ad alte temperature.

2.3.4 Ceria alla nanoscala

Nell'ultimo ventennio, per comprendere in maniera più completa la chimica e fisica dei materiali si è sviluppato un certo interesse verso un approccio alla nanoscala, trovando applicazioni anche nella catalisi.

L'ingegnerizzazione della forma, delle dimensioni delle particelle e dell'interfaccia tra i diversi componenti di un catalizzatore a livello della nanoscala può influire positivamente sulle sue prestazioni. In particolare, i catalizzatori a base ceria sono stati ampiamente studiati a livello della nanoscala; si è visto come un controllo preciso sulla disposizione della superficie atomica della ceria possa modificare la reattività degli ioni Ce⁴⁺ e Ce³⁺ influenzando la sua caratteristica di rilascio e di assorbimento di ossigeno e ciò ne migliora le sue prestazioni catalitiche in molte reazioni, tra cui quella di ossidazione dei VOC. Inoltre, l'esposizione di specifici piani della ceria può far variare la reattività dell'ossigeno superficiale e l'interazione tra metallo e supporto [35]. Infatti, la ceria può modificare la reattività delle particelle metalliche all'interfaccia ed ostacolarne la sinterizzazione ad alta temperatura.

Con le tecniche standard di sintesi del supporto, come la precipitazione o co-precipitazione, si ottengono dei materiali policristallini di CeO₂ con una morfologia disomogenea non adatta ad un controllo della forma del cristallo. L'utilizzo di agenti di direzione della struttura può aiutare ad ottenere morfologie più specifiche, ma la sintesi per via idrotermale permette di controllare la forma e le dimensioni delle particelle della ceria durante la sua preparazione permettendo di ottenere diverse nanostrutture. L'utilizzo di questi nanocristalli permette l'esposizione di diverse facce del materiale, oltre al piano {111} che è il più stabile.

Nella Fig. 2.18, tratta da [35], sono illustrati i tre piani più stabili della ceria: {111} è il più stabile con valori di energia superficiale minori, seguito da {110} e infine da {100}. Per tutte e tre le superfici, il numero di coordinazione è inferiore a quello trovato nei cristalli di CeO₂ sfusi; valori più piccoli del numero di coordinazione corrispondono a un aumento dei siti di coordinazione insaturi e conseguentemente ad una maggiore instabilità della superficie [35].

Il piano $\{111\}$ ha una struttura O-Ce-O-O-Ce-O ripetuta. Sia O che Ce hanno un unico sito coordinato insaturo che indica che solo un adsorbato può collegarsi a questi siti. Il piano $\{110\}$ espone sia ioni O che Ce e ogni strato superficiale ha carica zero a causa di un equilibrio stechiometrico di ossigeno e cerio in ogni piano. Il piano $\{100\}$ è il meno stabile ed è costituito da un'unità ripetitiva O-Ce-O-Ce che genera un momento di dipolo netto perpendicolare alla superficie [35].

Essendo i piani più instabili, i più reattivi, il piano $\{100\}$ sarà il più reattivo; infatti, le tre superfici presentano caratteristiche di riduzione differenti. Durante una reazione di riduzione gli elettroni dell'ossigeno vengono trasferiti a due atomi di cerio adiacenti che vengono ridotti da Ce^{4+} a Ce^{3+} con la formazione di una vacanza di ossigeno. Queste vacanze fungono da siti reattivi mobili per l'attivazione dell'ossigeno nelle reazioni di ossidazione. Il piano $\{111\}$ è il più stabile e meno incline alla formazione di una vacanza; l'ordine di reattività per la formazione del difetto di posto vacante è $\{110\} > \{100\} > \{111\}$.

Conseguentemente, l'attività redox delle ceria può essere modificata e migliorata preparando cristalli con diverse facce esposte. Avendo i piani caratteristiche di riduzione differenti, sarà diverso anche il quantitativo di Ce^{3+} e Ce^{4+} presente nelle superfici. La formazione di Ce^{3+} comporterà un rilassamento del reticolo, avendo dimensioni maggiori rispetto a Ce^{4+} che si traduce in una diminuzione delle forze elettrostatiche che inducono un aumento della costante di reticolo. Quindi un altro parametro chiave è la dimensione delle particelle; particelle con dimensioni inferiori ai 10 nm mostrano un notevole aumento della costante reticolare e la rimozione dell'ossigeno risulta essere facilitata [35].

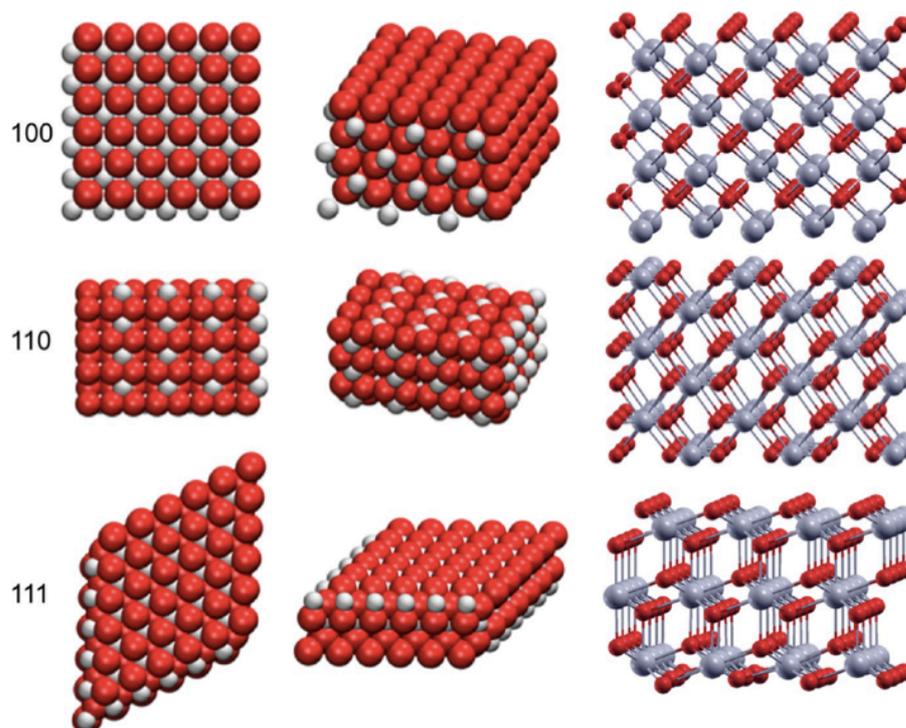


Figura 1.18: Immagine tratta da [35]; Vista dall'alto, laterale e prospettica delle superfici CeO_2 (100), (110) e (111). Le sfere grigie rappresentano il cerio mentre quelle rosse l'ossigeno.

La capacità OSC della ceria, ossia la capacità di accogliere vacanze di ossigeno se sottoposta ad atmosfera riducente senza modificare la propria struttura, è influenzata dal tipo di piano esposto. Nello studio di Mai et al. [36] si è osservato che per strutture del tipo nano-rods e nano-cubi lo stoccaggio di ossigeno avviene sia nel bulk che nella superficie, mentre per i nano-poliedri avviene solo in superficie ciò è dovuto all'esposizione dei piani $\{100\}$ e $\{110\}$ che sono più facilmente riducibili. Ad alte temperature l'OSC dipende dalla presenza delle vacanze, mentre per basse temperature secondo lo studio di Trovarelli e Llorca [35] dipenderebbe dalla presenza di superossidi O_2^- . Per la formazione di O_2^- è necessario che l'ossigeno presente interagisca con Ce^{3+} formando il complesso $Ce^{4+}-O_2^-$. È essenziale quindi la presenza del catione Ce^{3+} che potrebbe avere origine o da una vacanza di ossigeno oppure dalla presenza di difetti. Conseguentemente superfici altamente difettive e sfaccettate favoriscono la formazione dei superossidi migliorando la capacità OSC.

2.3.5 Sistemi di Pd/Ceria alla nanoscala

Nel caso di catalizzatori al palladio supportati su ceria l'attività catalitica dipende fortemente dalla *metal-support interaction*, ossia dalla forza di legame all'interfaccia tra Pd-ceria, costituendo un fattore chiave per il controllo del design dei nano-catalizzatori [35].

Nel lavoro svolto da Cargnello et al. [37] viene studiata la relazione tra le dimensioni di nano-cristalli di palladio e l'interazione metallo-supporto all'interfaccia per una reazione di ossidazione di CO. Vengono utilizzati dei nano-cristalli di Pd, Pt, Ni con tre diverse dimensioni, dalla più piccola alla più grande, preparati per mezzo di una sintesi controllata con solventi e templanti e successivamente mono-dispersi su un supporto di ceria e su uno di allumina. Ciò che emerge dai risultati delle analisi TEM è che le particelle abbiano forme e lunghezze dell'interfaccia metallo-supporto differenti, come si può osservare in Fig. 2.19.

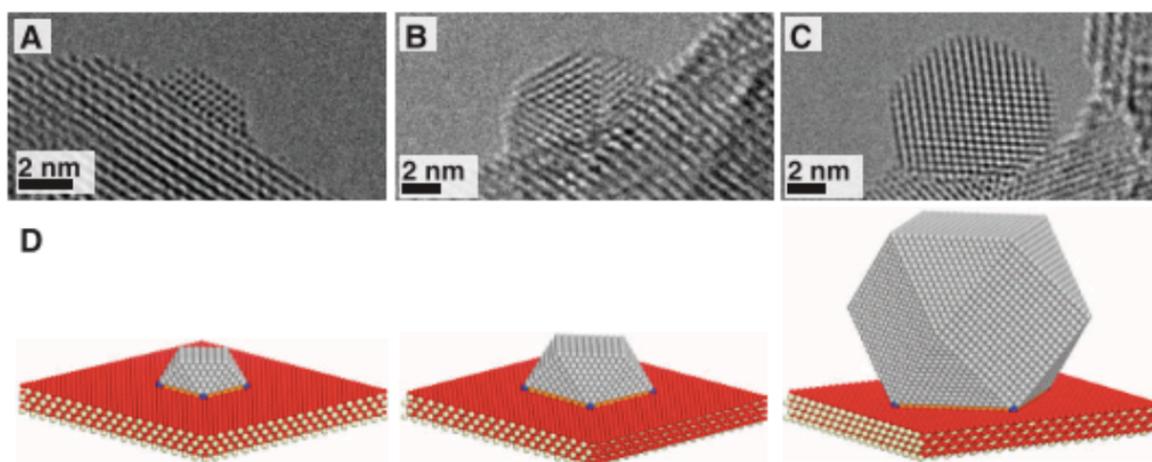


Figura 2.19: Immagine tratta da [37]; Immagini HRTEM (A-C) di catalizzatori Pd/CeO₂ dopo calcinazione a 300°C e riduzione a 150°C. Campione: A) Piccolo, B) medio, C) grande. D) Modello fisico delle particelle.

Dai risultati riportati nello studio di Cargnello et al. [37], la ceria ha una maggiore attività catalitica rispetto all'allumina; si ipotizza che la migliore attività dipenda dai siti attivi all'interfaccia metallo-ceria. Nel caso dell'allumina la velocità di reazione non dipende

dalle dimensioni del metallo, mentre per la ceria la velocità di reazione diminuisce con l'aumentare delle dimensioni delle nano-particelle metalliche. Questo risultato è stato ottenuto dalla correlazione della TOF con le dimensioni delle nano-particelle metalliche e la quantità di siti all'interfaccia, illustrata in Fig. 2.20. Il confronto con i risultati del modello dimostra che gli atomi di metallo all'interfaccia tra metallo-supporto-atmosfera sono i siti attivi e che particelle più piccole corrispondenti a valori maggiori del rapporto superficie/volume comportano un aumento della lunghezza di legame e ad una maggiore attività.

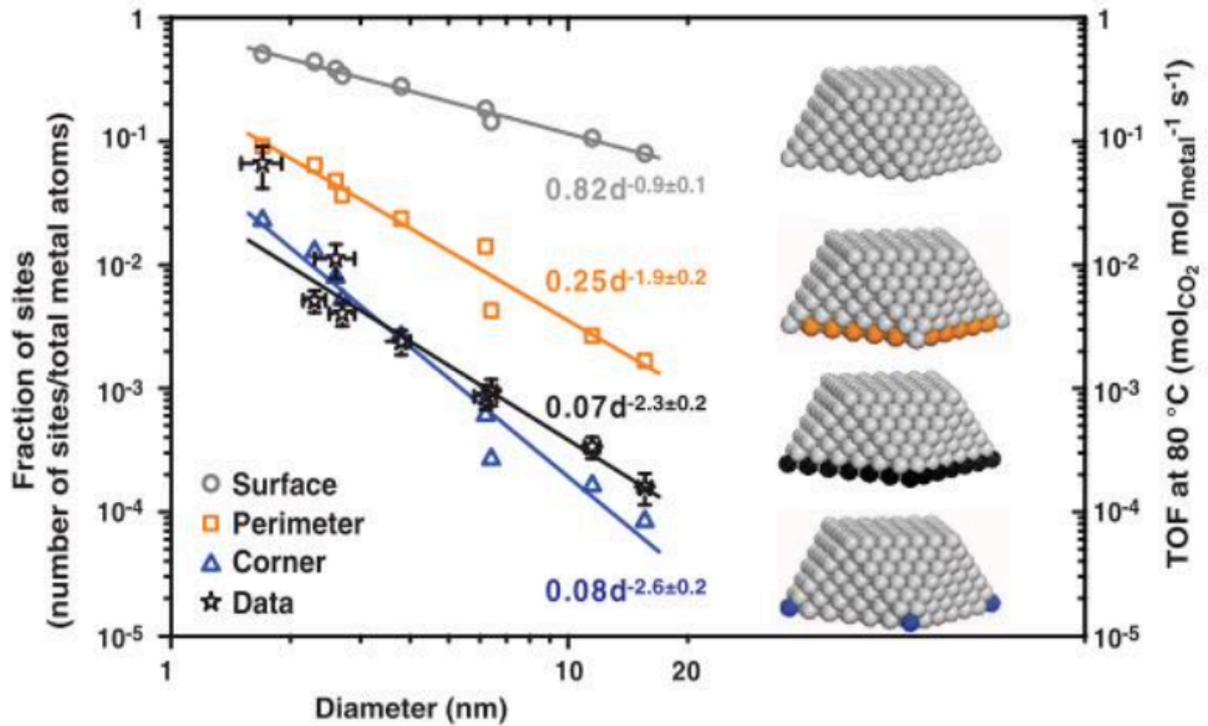


Figura 2.20: Immagine tratta da [37]; Correlazione della dimensione delle nano-particelle metalliche dei nove campioni supportati su ceria con la frazione di siti con una particolare geometria e con la TOF per il CO a 80°C. In grigio, arancione e blu sono riportati i risultati del modello teorico, in nero quelli delle misure sperimentali.

2.4 Catalizzatori al Pd su base ceria dopati con praseodimio (Pr)

Nel Capitolo 2 sono stati presentati diversi studi atti a dimostrare come i sistemi Pd/CeO₂ siano quelli maggiormente attivi per l'ossidazione catalitica del metano. Un fattore cruciale è l'interazione tra il metallo e il supporto scelto che può influenzare le proprietà redox del Pd e conseguentemente l'attività del catalizzatore; in particolare l'interazione palladio-supporto influenza la trasformazione PdO/Pd che avviene ad alte temperature [17]. La ceria aumenta l'intervallo di stabilità termica di PdO promuovendo l'ossidazione del Pd metallico.

Tuttavia, recenti studi hanno dimostrato come l'aggiunta di praseodimio alla ceria ne migliori ulteriormente la riducibilità e ne faciliti la ri-ossidazione [38; 39], grazie all'elevata mobilità dell'ossigeno nel reticolo e all'ottima OSC. In particolare, nel lavoro svolto da Ballauri et al. [40] è stato dimostrato come l'aggiunta di praseodimio su sistemi di Pd/CeO₂ preparati tramite Solution Combustion Synthesis migliori la stabilità termica del catalizzatore in un intervallo di temperatura più ampio rispetto alla ceria pura. In Fig. 2.21, tratta da [40], sono state riportate le curve di conversione del metano in condizioni dry dei vari catalizzatori con percentuali di praseodimio differenti. Si nota come nell'intervallo di temperatura che va dai 150-650 °C il Pd/Ce100 sia il catalizzatore più attivo seguito dal Pd/Ce90Pr10 con un'attività leggermente inferiore. Il trend che si nota per basse temperature è che all'aumentare del contenuto di Pr, diminuisce l'attività del catalizzatore. Invece in un range di temperature che va dai 650-900°C la maggior perdita di attività associata alla trasformazione di PdO-Pd si osserva per Pd/Ce100 e diminuisce con l'aggiunta di Pr, visibile soprattutto nella fase di raffreddamento. Pertanto, il Pr sembra avere un effetto benefico nel prevenire la perdita di attività, mantenendo una buona stabilità termica del PdO.

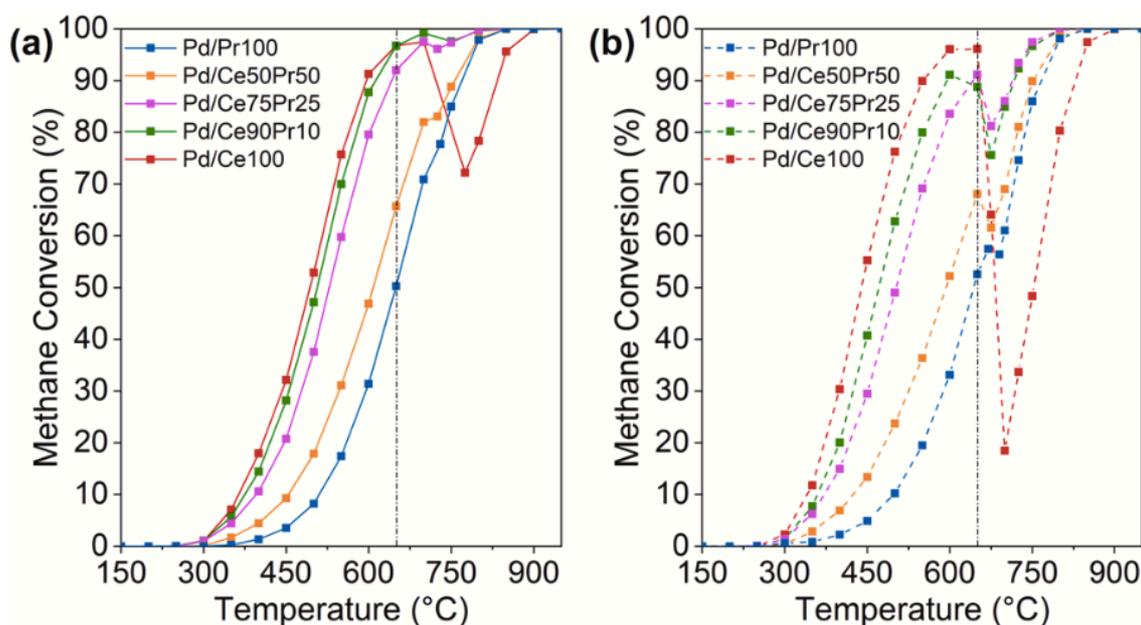


Figura 2.21: Immagine tratta da [40]; Curve di ossidazione di CH₄ in condizioni dry di catalizzatori ceria-praseodimia impregnati di palladio. Secondo ciclo di riscaldamento (a) e raffreddamento (b).

Questi risultati sono stati confermati anche dagli spettri fotoelettronici a raggi X e dalle analisi Raman: la presenza di Pr trattiene il Pd in forma più ossidata, stabilizzando la fase attiva ad alte temperature. Gli autori attribuiscono questo comportamento ad una forte interazione delle particelle di palladio con il praseodimio che ne ostacolerebbe la loro riduzione in forma metallica. Inoltre, è stato esaminato l'effetto del dopaggio anche in presenza di acqua al 5% ed è stato ottenuto un miglioramento sia dal punto di vista dell'attività che della stabilità. Infatti, l'acqua è tra i principali avvelenanti del palladio per la reazione di ossidazione del metano comportando una grande perdita

di attività. Il catalizzatore Pd/Ce90Pr10 è risultato essere il più promettente tra i campioni presi in considerazione in condizioni dry e wet.

3. Metodi e Strumentazione

L'obiettivo di questa tesi è lo studio dell'ossidazione catalitica del metano su sistemi mesoporosi di Pd/ceria-praseodimia, cercando di comprendere l'influenza del praseodimio sulle proprietà dei materiali sintetizzati. Da letteratura è noto come i catalizzatori a base Pd siano i più attivi per l'ossidazione del metano; l'utilizzo di un supporto ceria-praseodimia consente di incrementare la stabilità termica del catalizzatore, riducendone la perdita di attività catalitica legata alla trasformazione ad alte temperature di $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}$. La presenza di praseodimio consente di mantenere il palladio maggiormente ossidato, ottenendo effetti benefici sulla stabilità del Pd ad alte temperature. In questo studio sono stati analizzati catalizzatori al palladio depositato su sistemi a base di ceria-praseodimia con diversa morfologia. In particolare, sono state utilizzate due sintesi idrotermali: la prima assistita da un digestore a microonde e la seconda svolta in autoclave; la sintesi idrotermale è stata scelta per la possibilità di creare dei supporti nano-strutturati. Una terza sintesi è stata eseguita tramite un metodo a modello rigido utilizzando SBA-15 come agente di direzione della struttura. Per ciascuna sintesi si è scelto di preparare un supporto di ceria pura e un supporto di ceria dopato con il 10% di praseodimio, fatta a eccezione della sintesi idrotermale in autoclave per cui è stato preparato anche un campione dopato al 50% di praseodimio. Si è scelto di utilizzare una percentuale del 10% in peso di Pr alla luce dei risultati ottenuti nello studio di Ballauri et al. [40], discussi nella Sezione 2.4. Tutti i campioni sono stati impregnati con il 2% in peso di Pd tramite Incipient Wetness Impregnation (IWI) e sono stati sottoposti ad analisi di caratterizzazione e a test catalitici per l'ossidazione del metano.

3.1 Sintesi catalizzatori

3.1.2 Sintesi idrotermale

Questo tipo di tecnica è spesso utilizzata in quanto permette di ottenere delle nano-strutture, in base al valore di alcuni parametri come il pH, la temperatura di aging e composizione della soluzione dei nitrati precursori.

3.1.2.a Sintesi idrotermale assistita da microonde: nano-sfere

In questo lavoro alcuni campioni sono stati ottenuti mediante una sintesi idrotermale prendendo come riferimento il lavoro di Fuentes et al. [26]. In particolare, nel Fuentes et al. [26] sono state ottenute delle nano-sfere mesoporose, Fig. 3.1, mediante coprecipitazione idrotermale assistita da microonde. Partendo dallo studio di Fuentes et al. [26] sono stati sintetizzati due campioni, entrambi i campioni sono stati impregnati con il 2% in peso di palladio tramite una Incipient Wetness Impregnation. Il primo catalizzatore è stato realizzato su un supporto di ceria pura (Pd/Ce100) mentre il secondo è stato realizzato su un supporto avente il 90% in ceria e il restante 10% in peso in praseodimio (Pd/Ce90Pr10).

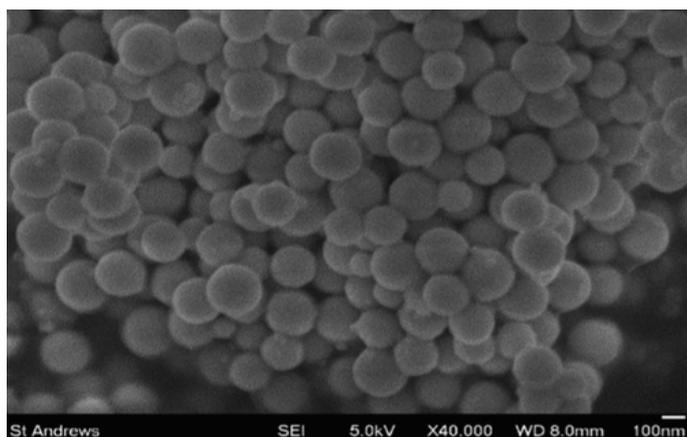


Figura 3.1: Immagine tratta da [26]; Immagini FEM-SEG di un catalizzatore 1% di $Pd/Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$.

Per la sintesi di questi campioni è stata preparata una soluzione di $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ e $Pr(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ in acqua deionizzata (con una concentrazione di nitrati pari a 0,1 M), successivamente è stata aggiunta dell'urea con un rapporto molare urea:ossido finale di 4:1. La soluzione ottenuta è stata posta in un sistema di digestione a microonde, illustrato nella Fig. 3.2:

- Temperatura: 120°C;
- Rampa: 30°C/min;
- Potenza: 550 W;
- Tempo di permanenza: 1 ora.

Seguita da una centrifugazione della soluzione (4500 rpm, 5 min) e successivo essiccamento (37°C per una notte, 50°C per 1 ora).

Il materiale è poi stato calcinato a una temperatura di 500°C con una rampa di 2°C/min per un'ora. Impregnato al 2% di Pd in peso tramite IWI e poi calcinato nuovamente alle stesse condizioni. In Fig. 3.3 si possono osservare i campioni ottenuti.



Figura 2.2: Immagine tratta da [41]; Piattaforma di digestione a microonde utilizzata per la sintesi delle nanosfere, Multiwave 5000.

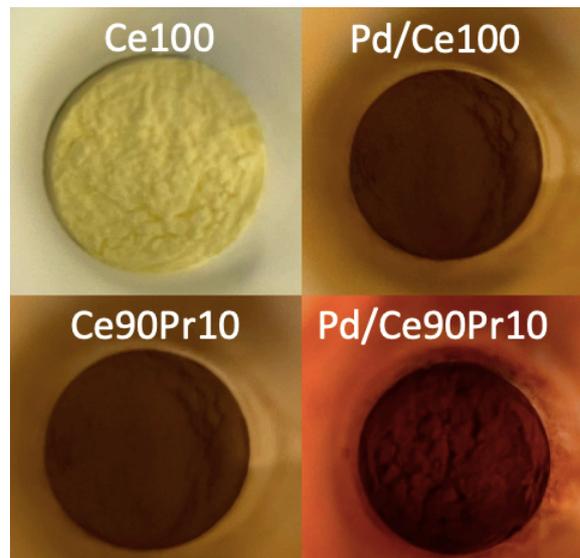


Figura 3.3: *Campioni ottenuti tramite coprecipitazione idrotermale assistita da microonde.*

3.1.2.b Sintesi idrotermale: nanomanubri

Per questa sintesi si è partiti dal lavoro svolto da Anzorena et al. [27], dove sono state ottenute delle nano-strutture di CeO_2 a forma di manubri, illustrate nella Fig. 3.4 tratta da [27]. Sintetizzati con sintesi idrotermale tramite urea senza utilizzo di templanti o agenti di direzione della struttura.

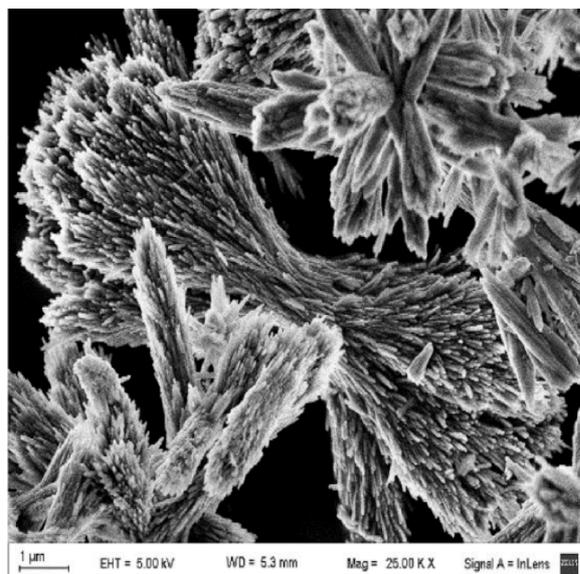


Figura 3.4: *Immagine tratta da [27]; Micrografie TEM del supporto CeO_2 sintetizzato mediante sintesi idrotermale con urea*

Con questa tecnica sono stati preparati tre catalizzatori su supporti di: ceria pura (Pd/Ce₁₀₀), ceria al 90% e praseodimio al 10% in peso (Pd/Ce₉₀Pr₁₀) e infine ceria al 50% e praseodimio al 50% in peso (Pd/Ce₅₀Pr₅₀).

Più dettagliatamente è stata preparata una soluzione di urea e nitrati di ceria e praseodimio, miscelati per 15 minuti a temperatura ambiente e successivamente posti in autoclave, Fig. 3.5. Una volta terminato la soluzione è stata centrifugata (4500 rpm, 5 min), essiccata (80°C, 4 ore) e calcinata per un'ora a 500°C con una rampa di 2°C/min. È stata poi impregnata al 2% in Pd tramite IWI e ri-calcinata alle medesime condizioni. In Fig. 3.6 si possono osservare i campioni ottenuti.

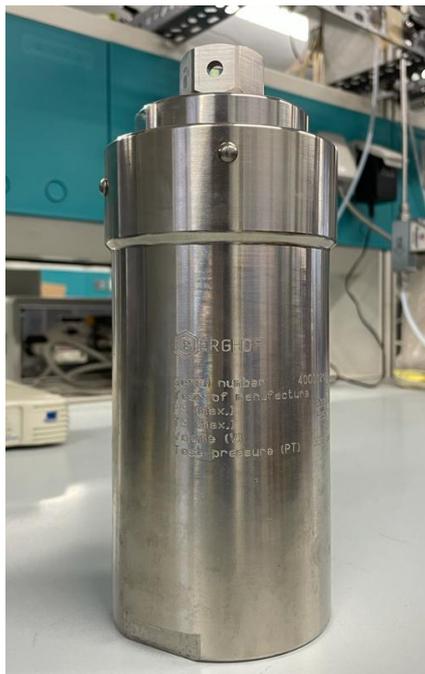


Figura 3.5: Autoclave utilizzata per la sintesi dei nanomanubri; Pressure digestion vessels.

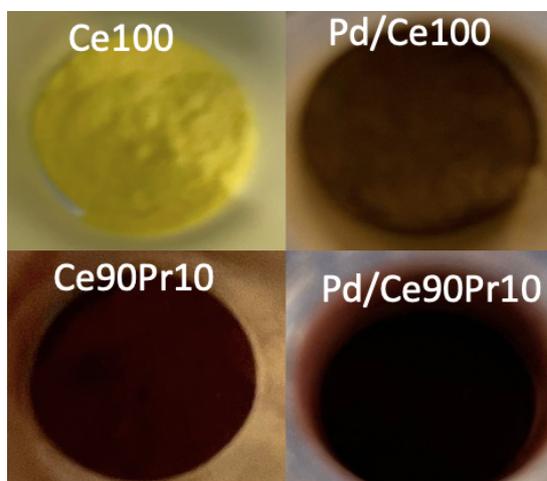


Figura 3.6: Campioni ottenuti tramite sintesi idrotermale in autoclave.

3.1.3 Sintesi con templante

Per la sintesi di questi campioni è stato preso come riferimento il lavoro di Lolli et al. [28], dove è stata ottenuta della CeO_2 mesoporosa tramite un metodo a modello rigido utilizzando SBA-15 come agente di direzione della struttura. Il lavaggio con NaOH e il trattamento termico a 500°C hanno permesso la rimozione dello stampo inorganico determinando una struttura delle ceria ordinata a lungo raggio, come illustrato nella Figura 3.7 tratta da [28].

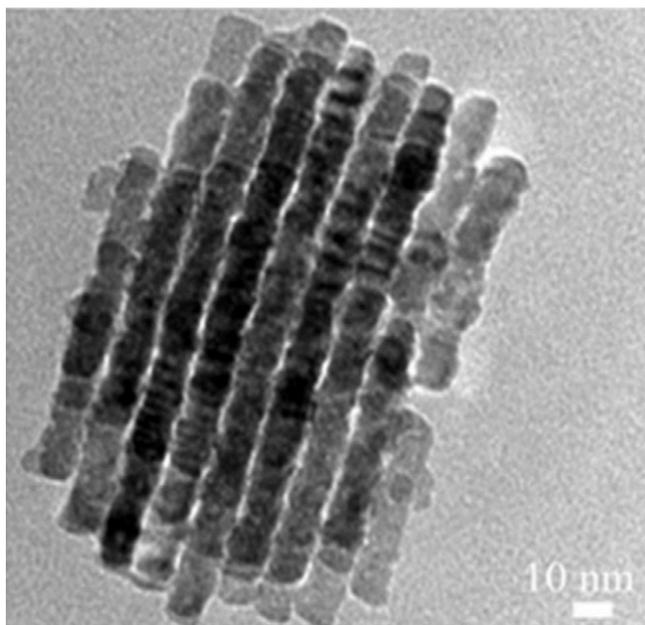


Figura 3.7: Immagine tratta da [28], Immagine HRTEM di CeO_2 ottenuta con templante SBA-15.

Partendo da questo lavoro sono stati preparati due catalizzatori al palladio al 2% in peso uno su un supporto di ceria pura (Pd/Ce_{100}) e l'altro con un rapporto di 90:10 tra ceria e praseodimio ($\text{Pd/Ce}_{90}\text{Pr}_{10}$). Di seguito vengono schematizzati i passaggi per la sintesi dei campioni ottenuti.

Impregnazione con SBA-15:

- Dissoluzione nitrato di Ce (7,6g) e di Pr in 25 mL EtOH;
- Aggiunta SBA-15 (1g) in soluzione e mixing (1h);
- Evaporazione del solvente su piastra;
- Ripetizione del processo di impregnazione;
- Calcinazione (500°C , $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 3 ore).

Eliminazione del templante:

- Lavaggio con soluzione di 2M di NaOH (50°C) e con acqua fino a pH neutro;
- Essiccamento (60°C , 2 ore);
- Calcinazione (500°C , $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 3 ore);
- Impregnazione IWI con 2% in peso di Pd;
- Calcinazione (500°C , $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 3 ore).

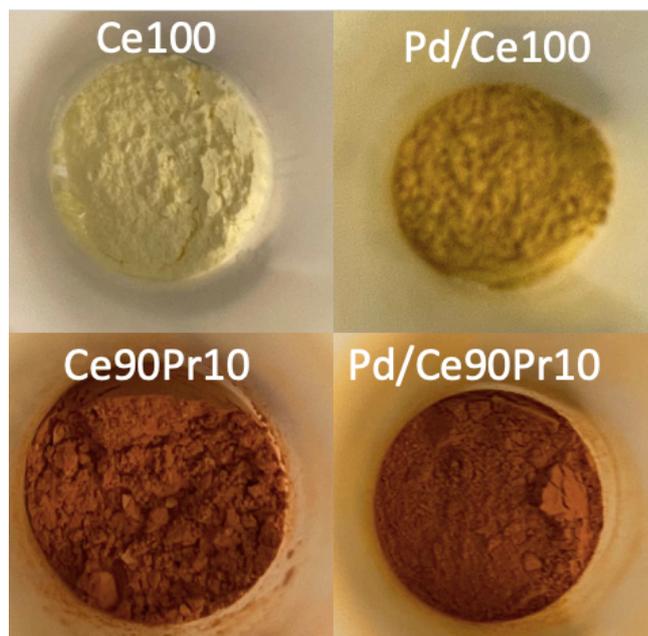


Figura 3.8: *Campioni ottenuti tramite templante SBA-15.*

3.2 Caratterizzazione

In questa sezione verranno descritte le tecniche e le modalità utilizzate per la caratterizzazione dei campioni sintetizzati al fine di determinare le proprietà chimiche e fisiche responsabili dell'attività catalitica.

I catalizzatori sintetizzati, descritti nel Capitolo 3, sono stati tutti sottoposti alle seguenti analisi:

- *Fisisorbimento con azoto a -196 °C* per la valutazione dell'area superficiale, volume e dimensione dei pori;
- *Diffrazione ai raggi X (XRD)* per la valutazione della struttura cristallografica e dimensione dei cristalliti;
- *Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ex situ* per la valutazione dello stato di ossidazione;
- *Riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR)* per la valutazione del carattere riducente.

3.2.1 Fisisorbimento con azoto

L'analisi di fisisorbimento con azoto è una tecnica che permette di determinare importanti parametri per la caratterizzazione dei campioni. A questo scopo, l'analisi è stata eseguita per determinare l'area superficiale specifica dei materiali, valutata in m²/g_{catalizzatore} e il volume e il diametro dei pori, rispettivamente V_p e d_p.

L'apparecchiatura utilizzata, mostrata in Figura 3.9, Micromeritics TriStar II 3020 è sempre affiancata da una stazione di degasaggio per il pretrattamento dei materiali. I campioni, infatti, vengono dapprima pretrattati alimentando azoto in fase gassosa per 2 ore a 200 °C, al fine di eliminare l'umidità presente ed eventuali impurità adsorbite in superficie. Successivamente si esegue il trattamento vero e proprio che consiste nell'adsorbimento di azoto sulla superficie del materiale alla sua temperatura di liquefazione (-196 °C) al fine di garantirne la condensazione nei pori del campione e successivamente si procede con il desorbimento di azoto.

I risultati vengono analizzati dal software TriStar II che calcola le isoterme di adsorbimento relative ai vari materiali testati, dalle quali è poi possibile ricavare le caratteristiche porosimetriche dei campioni. Per il calcolo dell'area superficiale, S_{BET}, utilizza il modello BET (Brunauer-Emmet-Teller), che tiene in considerazione la teoria del multistrato di molecole adsorbite sulla superficie, mediante l'equazione dell'isoterma di adsorbimento:

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

Con:

- *P*: pressione del gas adsorbito all'equilibrio dinamico;
- *P⁰*: pressione di saturazione del liquido alla temperatura considerata;
- *P/P⁰*: pressione relativa;
- *V_a*: volume di gas adsorbito;
- *V_m*: volume occupato dal monolayer di gas;
- *c*: costante dipendente dall'entalpia di adsorbimento dei vari layer.

L'area superfiale è calcolata dall'equazione:

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

Dove N_A è il numero di Avogadro, m la massa del catalizzatore e \tilde{V} il volume molare del gas in $\text{m}^3/\text{moli}_{\text{azoto}}$.

Il volume dei pori V_p e il diametro d_p sono calcolati mediante l'equazione di Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

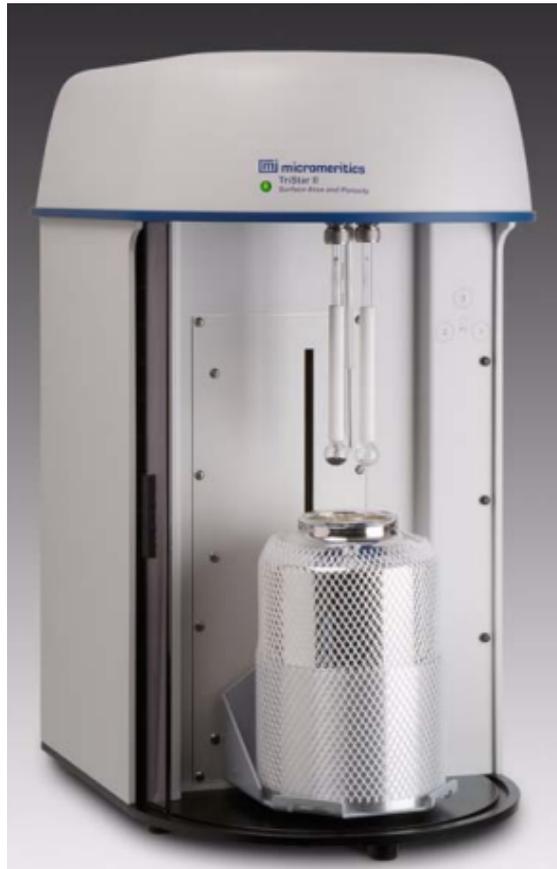


Figura 3.9: Immagine tratta da [42]; Micromeritics TriStar II 3020, utilizzato per le analisi di fisisorbimento dei campioni

3.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica di caratterizzazione superficiale non distruttiva che consente di eseguire un'analisi strutturale-cristallografica dei materiali, volta ad individuare le fasi cristalline presenti.

Per eseguire l'analisi il campione viene colpito da un fascio di raggi X, radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da una lunghezza d'onda confrontabile con la distanza interatomica del materiale. Parte del fascio penetrando in profondità nel materiale subisce una diffrazione che dipende dalla struttura del solido colpito, il fascio diffratto è rilevato da un detector.

Il principio di funzionamento segue la legge di Bragg:

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

Dove:

- n : numero intero positivo;
- λ : lunghezza d'onda;
- d : distanza tra due piani cristallini;
- θ : angolo di riflessione uguale a quello diffratto.

Quando la legge di Bragg è soddisfatta si ha una diffrazione positiva [25].

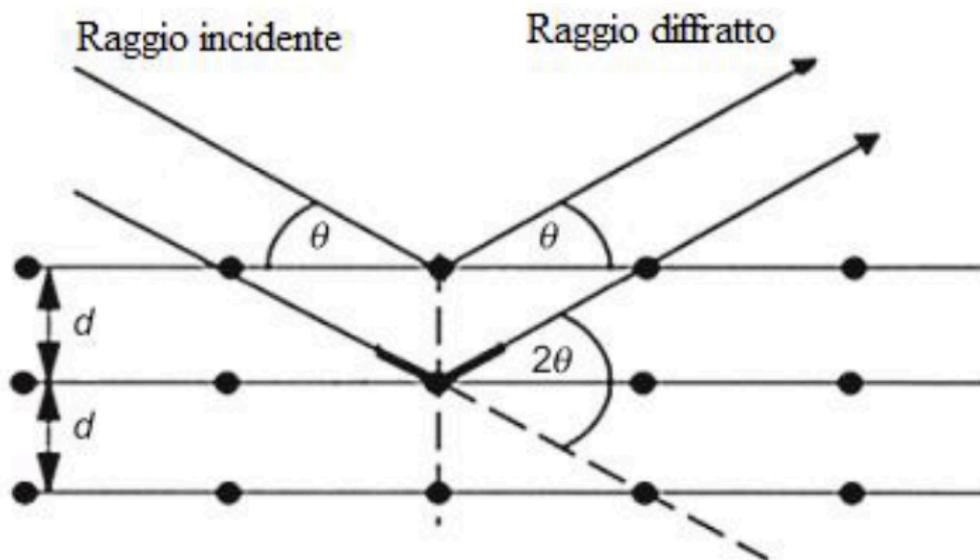


Figura 3.10: Immagine tratta da [25]; Raggi X incidenti e diffratti.

Per il seguente lavoro è stato utilizzato un diffrattometro per polveri Philips X'Pert modello PW3040 con anticatodo di Cu ($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$). Le analisi sono state eseguite facendo variare l'angolo 2θ tra 20° e 80° con uno step di 0.013° . I picchi che si osservano dal diffrattogramma sono in corrispondenza di una certa distanza d che indica precisi piani

cristallini. Per ciascun piano cristallino è associata una terna di indici di Miller che forniscono una precisa orientazione nello spazio.

L'elaborazione dei dati è stata eseguita con l'apposito software X'Pert HighScore Plus. Le fasi cristalline sono state identificate dal confronto dei diffrattogrammi ottenuti con quelli presenti nel database ICDD (International Centre for Diffraction Data).

La valutazione della dimensione media dei cristalliti, D_c è stata ottenuta tramite la relazione di Scherrer:

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

Con:

- K : fattore geometrico delle particelle, assunto pari a 0.9 valore relativo alla forma sferica;
- b : larghezza a metà altezza del picco (corrette dal confronto con uno standard di esaboruro di lantanio LaB₆)
- λ : lunghezza d'onda dei raggi

Il parametro di reticolo a indica la distanza tra le celle unitarie del reticolo cristallino ed è stato valutato attraverso la seguente equazione per un picco i -esimo:

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

Dove d_i è la distanza tra i piani nella direzione considerata e α_i è un fattore generico. Il parametro di reticolo, a , per il campione viene ricavato tramite l'estrapolazione di Nelson-Riley.

3.2.3 Analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) *ex situ*

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X è una tecnica spettroscopica che consente di valutare la composizione chimica ed elementare del campione, analizzando solo i primi layer atomici superficiali del solido, fino ad una profondità di pochi nanometri.

Il campione viene colpito da un fascio monocromatico di raggi X ad alta energia, questo provoca l'espulsione di alcuni elettroni dagli orbitali degli atomi più esterni generando dei fotoelettroni. Secondo l'equazione:

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

Dove:

- K : energia cinetica dell'elettrone espulso;
- h : costante di Plank;
- ν : frequenza dei raggi X;
- E_B : energia di legame (binding energy)
- ϕ : fattore correttivo dello strumento

Si effettua una misura dell'energia cinetica dell'elettrone espulso e tramite l'Eq. 4.6 si ricava la binding energy, E_B . Si ottiene, dunque, uno spettro che riporta l'intensità degli elettroni rilevati al variare della loro binding energy. Per ogni picco osservato nello spettro si può dedurre quali elementi siano presenti in superficie e il loro numero di ossidazione.

Quest'analisi è stata eseguita per valutare come variano gli stati di ossidazione degli elementi presenti. L'apparecchiatura utilizzata in questo lavoro è PHI VersaProbe, con energia di band-pass di 187.85 eV, angolo di incidenza di 45° e diametro dello spot dei raggi X di 100 μm . In particolare, sono stati sottoposti a quest'analisi i nanomanubri (Par. 3.1.b).

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

Le analisi H_2 -TPR consentono di valutare il comportamento del campione in esame in condizioni riducenti al variare della temperatura, ottenendo informazioni utili sullo stato di ossidazione delle specie riducibili presenti. Durante il trattamento viene inviato idrogeno che reagisce con l'ossigeno degli ossidi presenti con formazione di acqua:



La composizione del gas uscente è calcolata tramite un detector TCD (Thermal Conductivity Detector) che monitora le variazioni di conducibilità del gas. Come carrier viene selezionato un gas che ha una conducibilità molto diversa dall'idrogeno; per questo lavoro è stato utilizzata una miscela 5% di H_2 in Ar.

Per eseguire l'analisi sono stati pesati 50 mg di catalizzatore posti su un letto di lana di quarzo all'interno di un reattore a U in cui è stata inserita una termocoppia per monitorare la temperatura del letto catalitico. Nello specifico:

Pretrattamento:

- Invio di 30 cc/min di elio per 5 minuti (pulizia linee);
- Invio di 30 cc/min di ossigeno fino a 300 °C con una rampa di 10°C/min;
- Mantenimento del campione a questa temperatura per un'ora;
- Invio di 30 cc/min di elio per 20 minuti, mantenendo la temperatura ai 300 °C;
- Inizio raffreddamento fino a temperatura ambiente.

Trattamento:

- Reattore immerso in una soluzione di isopropanolo raffreddato con azoto per portare il campione a bassa temperatura (~ -60/-70 °C);
- Invio di 25 cc/min di una miscela al 5% di H_2 in Ar, riscaldandolo fino a 900 °C con una rampa di 10°C/min;
- Mantenimento del campione a 900 °C per 15 minuti.

Durante l'analisi, la quantità di gas consumata e la temperatura del campione vengono monitorate e registrate. Da questa analisi si ottengono delle curve tempo-segnale (picco TPR) o temperatura-segnale la cui area può essere calcolata tramite l'integrazione con la formula dei trapezi, ottenendo un valore in mV·s. Calcolando le moli di idrogeno consumate dall'integrazione dell'area del picco TPR e usando un opportuno fattore di calibrazione si riesce a quantificare il consumo di ossigeno in rapporto alla massa del catalizzatore usato.

3.3 Test catalitici

Su ciascun campione sono stati eseguiti test catalitici al fine di valutarne l'attività catalitica per la reazione di ossidazione del metano. L'impianto utilizzato, Fig. 3.11, è costituito da un forno dotato di uno scambiatore di calore a struttura cilindrica con un controllo di temperatura PID, all'interno del quale è possibile montare il reattore. Il reattore è un tubo a U di quarzo dal diametro di 4 mm, la temperatura all'interno del reattore è monitorata tramite una termocoppia posizionata sopra il letto catalitico.



Figura 3.11: Scambiatore di calore utilizzato per effettuare i test catalitici sui campioni.

Per il letto catalitico sono stati pesati 50 mg di catalizzatore e successivamente uniti a 150 mg di carburo di silicio (SiC) che grazie alla sua elevata conducibilità termica consente di limitare aumenti localizzati di temperatura, dissipando il calore prodotto dall'ossidazione del metano. La miscela di reazione è stata posizionata sopra un letto di lana di quarzo all'interno del reattore a U.

Pretrattamento:

- Trattamento termico in aria per rimuovere l'umidità: fino a 100°C;
- Rampa di 10°C/ min;
- Tempo di permanenza: 30 minuti.

Trattamento:

- Invio di 150 mL/min di miscela di reazione (composizione in Tab. 4.1);
- GHSV (gas hourly space velocity): 60000 – 80000 h⁻¹;
- Due cicli di riscaldamento e due di raffreddamento: fino ai 500 °C o 900 °C;
- Rampa di 5 °C/min.

<i>Componenti</i>	<i>Frazione molare</i>
CH_4	0,3%
N_2	98,5%
O_2	1,2%
O_2/CH_4	4

Tabella 3.1: *Composizione molare della miscela di reazione inviata al trattamento per il test catalitico.*

4. Risultati del lavoro sperimentale

La ceria è ampiamente utilizzata come supporto del catalizzatore grazie alle sue proprietà redox di immagazzinamento e rilascio di ossigeno, caratteristica definita come OSC (Oxygene Storage Capacity). Da letteratura è noto come il doping di Pr alla ceria ne migliori la riducibilità e ne faciliti la ri-ossidazione [31]. Lo scopo di questo lavoro è quello di approfondire con un approccio sperimentale l'effetto del praseodimio sui catalizzatori al 2% in peso di palladio su base ceria mesoporosa.

Nel seguente capitolo vengono riportati i risultati ottenuti dalle prove di caratterizzazione e dai test catalitici effettuate sui campioni ottenuti. Nella Tabella 4.1 vengono riassunti i catalizzatori sintetizzati con le relative condizioni, una spiegazione più dettagliata è riportata nel Paragrafo 3.1. I metodi e le strumentazioni utilizzate sono stati discussi nel Capitolo 3.

Tabella 4.1: *Campioni preparati e tipo di sintesi utilizzate.*

<i>Materiale</i>	<i>Tipo di sintesi</i>	<i>Calcinazione</i>
Ce100	<i>Sintesi idrotermale: nanosfere (paragrafo 3.1.2.a)</i>	500 °C, 1 h
Ce90Pr10		500 °C, 1 h
Pd/Ce100		500 °C, 1 h
Pd/Ce90Pr10		500 °C, 1 h
Ce100	<i>Sintesi idrotermale: nanomanubri (paragrafo 3.1.2.b)</i>	500 °C, 2 h
Ce90Pr10		500 °C, 2 h
Ce50Pr50		500 °C, 2 h
Pd/Ce100		500 °C, 1 h
Pd/Ce90Pr10		500 °C, 1 h
Pd/Ce50Pr50		500 °C, 1 h
Pd/Ce100		900 °C, 1 h
Pd/Ce90Pr10		900 °C, 1 h
Ce100	<i>Sintesi con templante SBA-15 (paragrafo 3.1.3)</i>	500 °C, 3 h
Ce90Pr10		500 °C, 3 h
Pd/Ce100		500 °C, 1 h
Pd/Ce90Pr10		500 °C, 1 h

4.1 Caratterizzazione

4.1.1 Fisisorbimento con azoto

Ciascun campione sintetizzato è stato sottoposto ad un'analisi di fisisorbimento con azoto al fine di determinare l'area superficiale specifica, S_{BET} valutata in $m^2/g_{catalizzatore}$ e il volume dei pori V_p utilizzando i metodi BET e BJH descritti nel Capitolo 3.

Nelle immagini successive, da Fig. 4.1 a Fig. 4.3, vengono riportate le isoterme di adsorbimento ottenute per ciascun campione. Si può fin da subito notare come seguano un andamento tipico dei materiali solidi mesoporosi, presentando un'isteresi tra adsorbimento e desorbimento [29]. I valori ottenuti di S_{BET} e V_p per i campioni sintetizzati, riportati in Tabella 4.2, confermano che si tratti di materiali solidi mesoporosi in quanto presentano elevate aree superficiali.

Tabella 4.2: Tabella riassuntiva delle analisi di fisisorbimento dei campioni preparati.

<i>Campioni</i>	S_{BET} (m^2/g_{cat})	V_p (cm^3/g_{cat})
<i>Nanosfere (sezione 3.1.2.a)</i>		
Ce100	77.4	0.03
Ce90Pr10	88.0	0.038
Pd/Ce100	79.0	0.033
Pd/Ce90Pr10	83.5	0.038
<i>Nanomanubri (sezione 3.1.2.b)</i>		
Ce100	94.4	0.062
Ce90Pr10	80.3	0.05
Pd/Ce100	75.5	0.051
Pd/Ce90Pr10	75.8	0.049
Pd/Ce100, calcinato a 900°C	8.05	0,032
Pd/Ce90Pr10, calcinato a 900°C	8.21	0,037
<i>Templante SBA-15 (sezione 3.1.3)</i>		
Ce100	107.4	0.338
Ce90Pr10	107.9	0.311
Pd/Ce100	104.2	0.325
Pd/Ce90Pr10	104.5	0.299

Da questi risultati si può notare come l'area superficiale delle nanosfere preparati per sintesi idrotermale e quelle preparati con templante aumenti con il contenuto di Pr, evidenziando un effetto positivo del praseodimio sul catalizzatore.

L'impregnazione con il palladio e la successiva ri-calcinazione a 500°C porta a un leggero abbassamento del valore dell'area superficiale e a una diminuzione del volume dei pori per alcuni campioni, tuttavia l'area superficiale pur diminuendo mantiene valori alti. In particolare, per i campioni preparati con l'utilizzo del templante la differenza è di poche unità sia per i supporti a base ceria e sia per i supporti base ceria/praseodimia, mentre per i nano-manubri la differenza tra i campioni a base ceria/praseodimia è minore rispetto a quelli base ceria pura indicando un'influenza positiva del praseodimio.

Per osservare il comportamento dei materiali sintetizzati a temperature di calcinazione maggiori, i nano-manubri Pd/Ce100 e Pd/Ce90Pr10 sono stati calcinati anche ad una temperatura di 900°C e sottoposti nuovamente ad un'analisi di fisisorbimento con azoto: si può osservare un vertiginoso calo dell'area superficiale. Tuttavia, il campione con la presenza di praseodimio mantiene un'area superficiale leggermente più alta. Valore in accordo con lo studio condotto da E. Valli [13] dove viene evidenziata l'influenza positiva del praseodimio per i catalizzatori calcinati a 900°C che risultano avere aree superficiali e volume dei pori maggiori dei corrispettivi non dopati.

Il risultato più sorprendente sono le elevate aree superficiali ottenute da queste sintesi, valori tipici di materiali mesoporosi. A titolo di esempio vengono riportati in Tab. 4.3 i valori di altri campioni nano-cubici sintetizzati mediante sintesi idrotermale durante l'attività di ricerca svolta insieme ad E. Sartoretti. È possibile notare la grande differenza di S_{BET} rispetto ai campioni presi in esame per questo studio.

Campioni	S_{BET} (m^2/g_{cat})
Ce100	5.9
Ce90Pr10	5.8
Pr100	18.7
Ce50Pr50	7.5

Tabella 4.3: Tabella riassuntiva delle analisi BET di campioni preparati con sintesi idrotermale

1. Sintesi idrotermale: nanosfere, descritte nel paragrafo 3.1.2.a

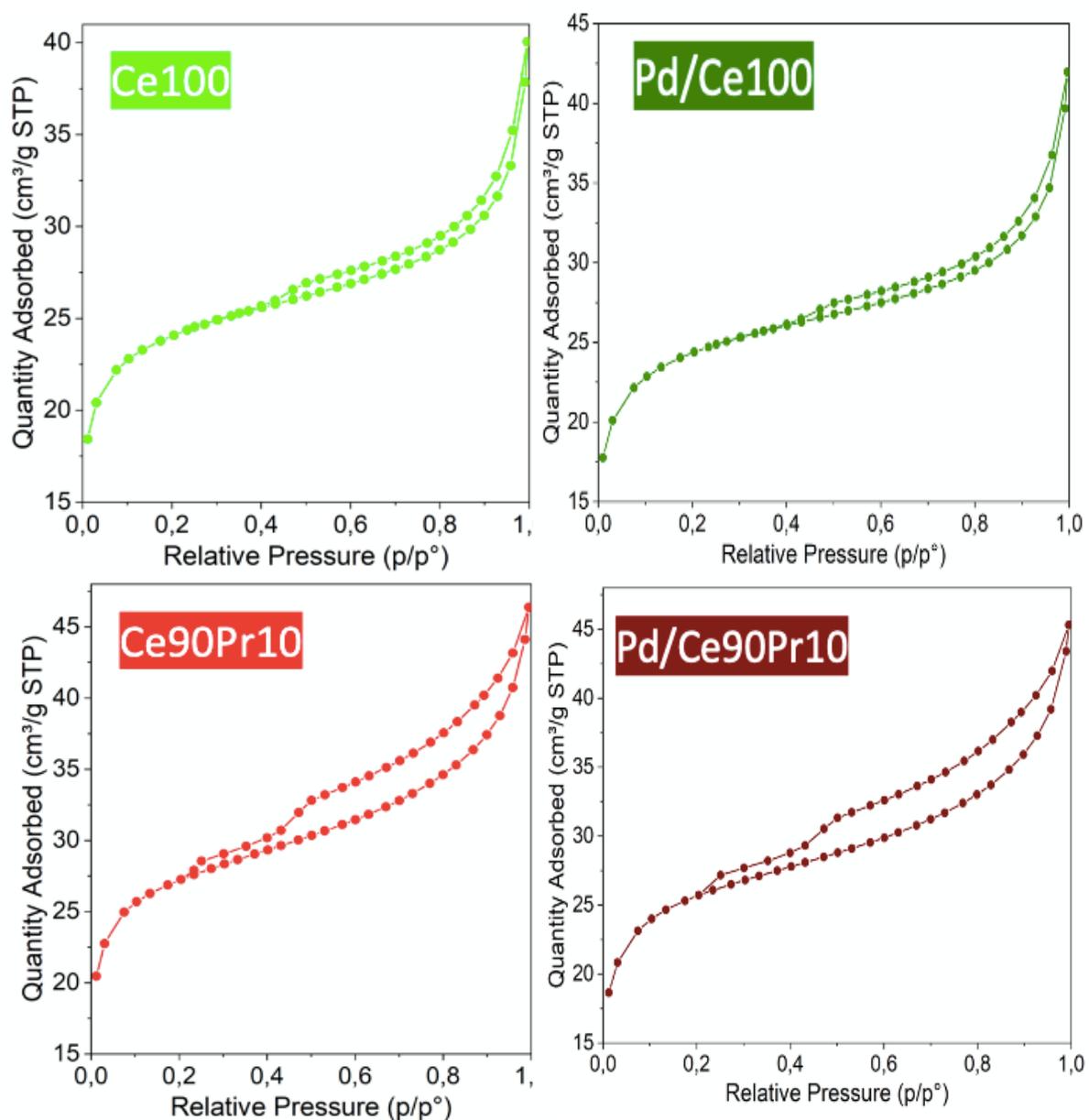


Figura 3.1: *Isoterme di adsorbimento dei campioni ottenuti per sintesi idrotermale: nanosfere (par. 3.1.2.a).*

2. Sintesi idrotermale: nanomanubri, descritti nel paragrafo 3.1.2.b

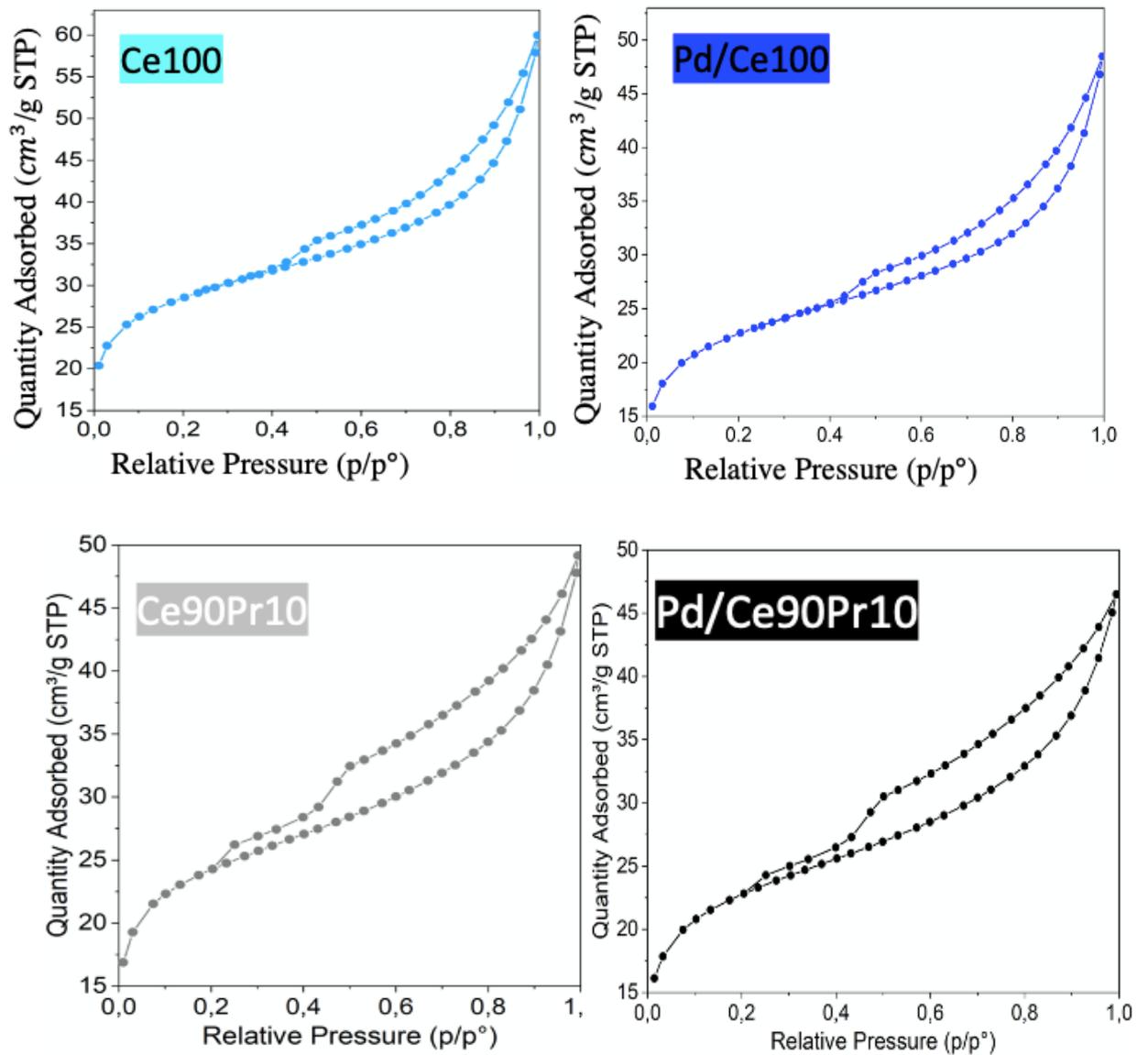


Figura 4.2: *Isoterme di adsorbimento dei campioni ottenuti per sintesi idrotermale: nanocubi (par. 3.1.2.b).*

3. Sintesi con templante SBA-15, descritto nel paragrafo 3.1.3

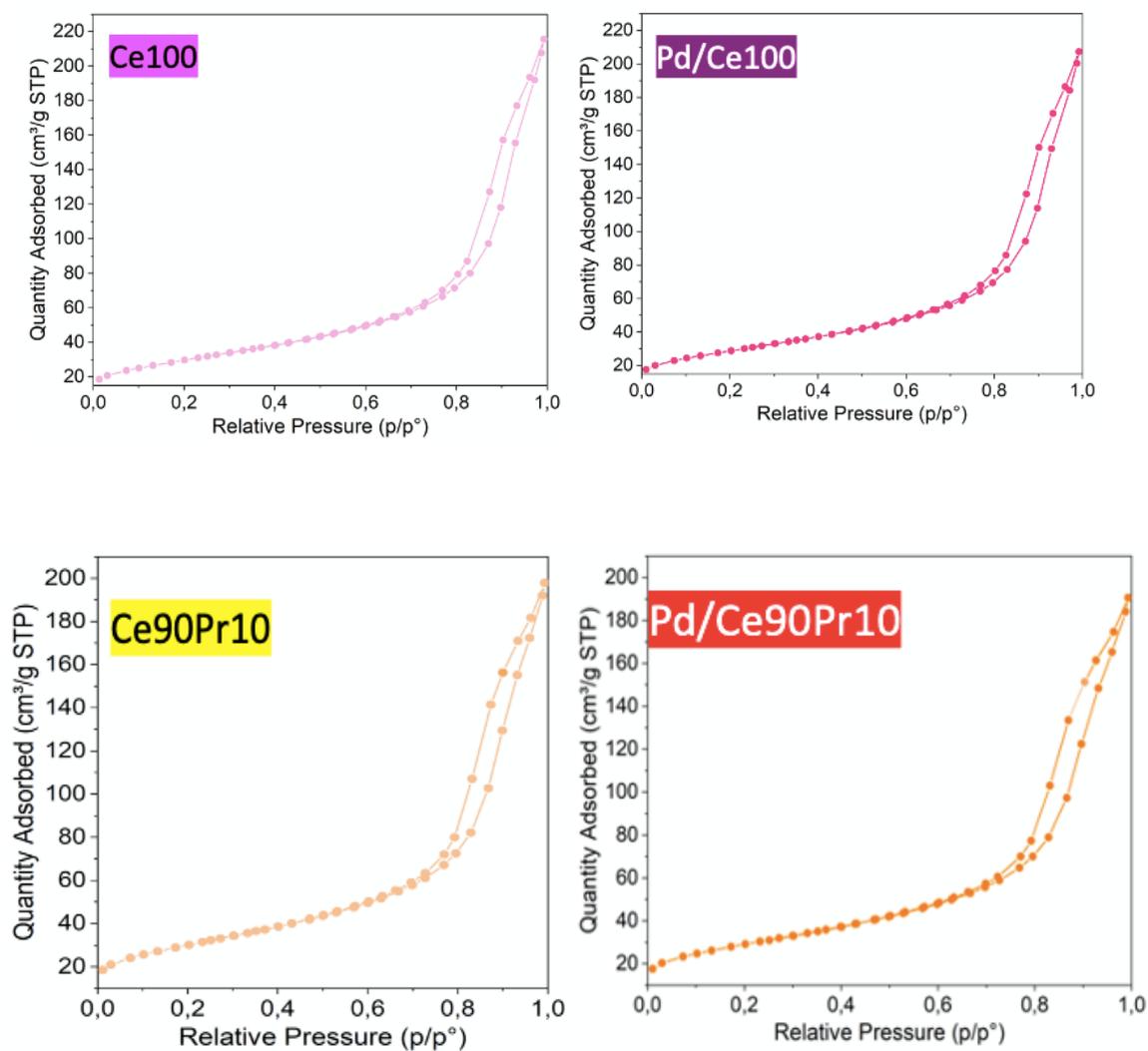


Figura 4.3: *Isoterme di adsorbimento dei campioni ottenuti con templante SBA-15 (par. 3.1.3).*

4.1.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

È stata eseguita un'analisi strutturale-cristallografica dei materiali mediante XRD. In Figura 4.4 e 4.5 vengono riportati i diffrattogrammi dei campioni presi in esame. Per ciascun campione si possono distinguere partendo da sinistra otto picchi corrispondenti ai piani (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420) della struttura fluorite della ceria.

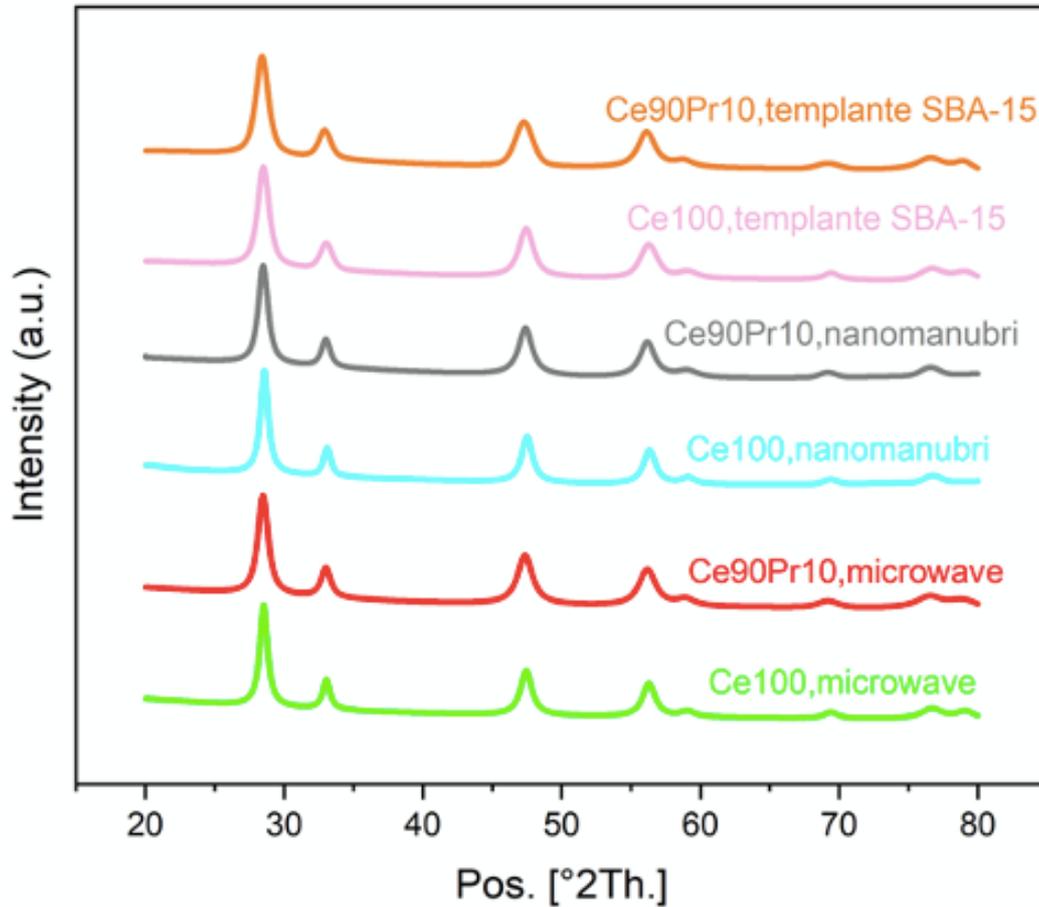


Figura 4.4: *Diffrattogrammi dei supporti base ceria e ceria-praseodimia dei campioni sintetizzati*

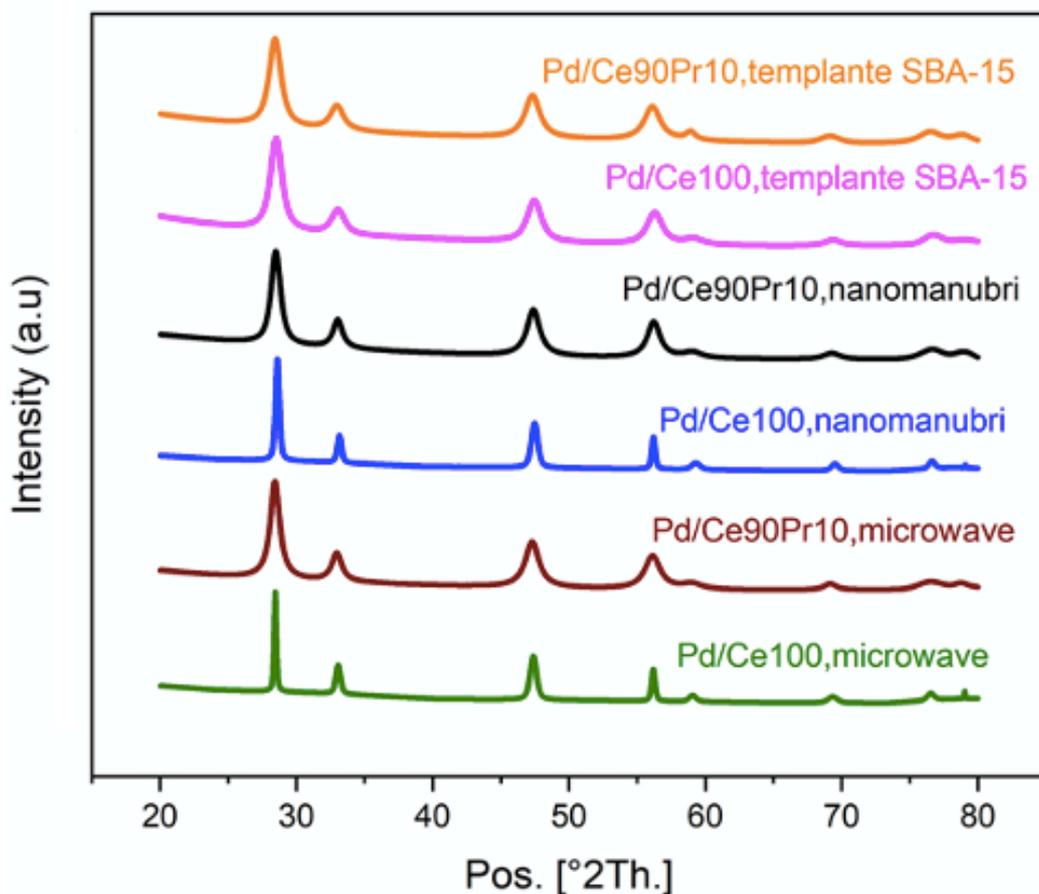


Figura 4.4: *Diffratogrammi dei supporti base ceria e ceria-praseodimia dei campioni sintetizzati*

La sovrapposizione tra i picchi di ceria e ossidi di praseodimio rende i diffratogrammi per il supporto ceria simili a quelli in presenza di praseodimio, questo perché entrambi hanno una struttura di tipo fluorite e i raggi ionici dei loro cationi molto simili, come riportato in Tabella 4.4.

<i>Ione</i>	<i>Raggio ionico (Å)</i>
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 4.4: *Dati tratti da [32]; Raggi ionici dei cationi.*

L'assenza di doppi picchi indica la mancanza di una segregazione di fase e la formazione di una fase solida ceria-praseodimia. Essendo il contenuto di palladio molto basso (2% in peso per ciascun campione) non è osservabile un'eventuale fase di Pd nel diffrattogramma. Non essendo visibile dalle nostre analisi non è possibile farne valutazioni a riguardo; tuttavia, da risultati presenti in letteratura si osserva una certa tendenza ad ostacolare la formazione di una fase PdO segregata all'aumentare del contenuto di Pr [13].

Attraverso l'elaborazione dei diffrattogrammi, descritta nella sezione 3.2.2, è stato possibile ricavare il diametro medio dei cristalliti D_c , ed il parametro di reticolo a . I valori ottenuti vengono riassunti nella Tabella 4.5.

<i>Campioni</i>	<i>D_c (nm)</i>	<i>a (nm)</i>
<i>Nanosfere (sezione 3.1.2.a)</i>		
Ce100	11.9	0.5409
Ce90Pr10	6.2	0.5418
Pd/Ce100	12.1	0.5414
Pd/Ce90Pr10	8.9	0.5425
<i>Nanomanubri (sezione 3.1.2.b)</i>		
Ce100	8.7	0.5403
Ce90Pr10	6.9	0.5417
Pd/Ce100	12.2	0.5409
Pd/Ce90Pr10	9.4	0.5418
<i>Templante SBA-15 (sezione 3.1.3)</i>		
Ce100	5.8	0.5408
Ce90Pr10	5.5	0.5421
Pd/Ce100	7.6	0.5408
Pd/Ce90Pr10	7.3	0.5421

Tabella 4.5: Tabella riassuntiva dell'analisi XRD svolta sui campioni.

Le dimensioni medie dei cristalliti aumentano per ciascun campione dopo l'impregnazione con palladio e la successiva ri-calcinazione. Per tutti i campioni invece si osserva una diminuzione di D_c in seguito all'aggiunta di praseodimio, evidenziando un effetto positivo del dopante scelto. La diminuzione di questo valore con l'aggiunta di Pr è in accordo con i risultati ottenuti dal fisisorbimento con azoto dove si osservava un aumento di S_{BET} per alcuni campioni contenenti Pr.

Il parametro di reticolo a indica la distanza tra le celle unitarie del reticolo cristallino. La struttura cristallina del materiale dipende dai raggi ionici coinvolti e quindi dalla dimensione dei cationi presenti. Come riportato in Tabella 4.4, i cationi con valenza (3+) di cerio e praseodimio hanno un raggio ionico maggiore rispetto ai cationi con valenza (4+), ciò indica che più un campione è ridotto e più presenterà un reticolo allargato. Ci si aspetterebbe che l'aggiunta di Pd tenda a far diminuire il parametro a , poiché i raggi ionici di Pd^{2+} e Pd^{4+} sono inferiori, ma essendo il contenuto di palladio molto basso non risulta visibile dall'analisi. Dai nostri risultati possiamo osservare come con l'aggiunta di Pr aumenti leggermente il valore di a indicando un'espansione del reticolo; infatti, il Pr aumenta la riducibilità del campione favorendo la sostituzione di ioni Ce^{4+} con i corrispondenti ioni più grandi in forma ridotta, Ce^{3+} .

4.1.3 Riduzione a temperatura programmata con H_2 (H_2 -TPR)

In questa sezione vengono analizzati i dati ottenuti dall'analisi di riduzione a temperatura programmata con idrogeno, descritta nel Capitolo 3. Da letteratura è noto come la ceria presenti solitamente due picchi: un picco di riduzione a temperature più basse, dovuto all'ossigeno superficiale (intorno ai 450-550 °C) e un altro a temperature più alte attribuito al consumo di ossigeno di bulk (intorno agli 800 °C) [30].

Vengono riportati in Figura 4.5 e 4.6 gli andamenti delle TPR per ciascun catalizzatore in funzione della temperatura.

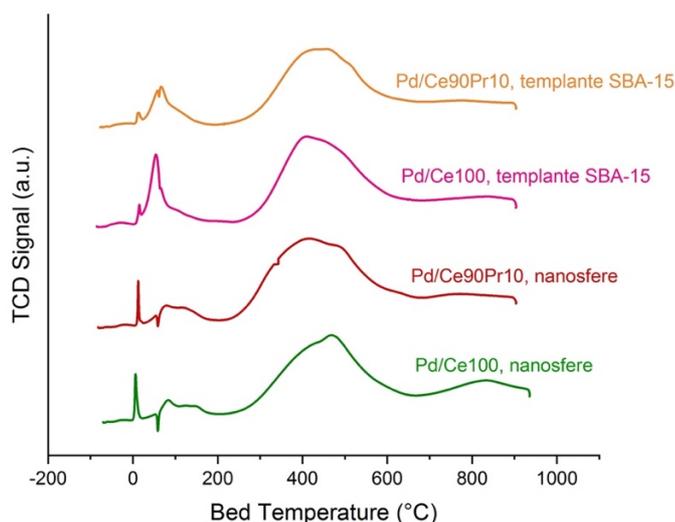


Figura 4.5: H_2 -TPR per i catalizzatori impregnati al 2% in Pd. Nano-sfere: sintesi descritta nel paragrafo 3.1.2.a; templante SBA-15: sintesi descritta nel paragrafo 3.1.3

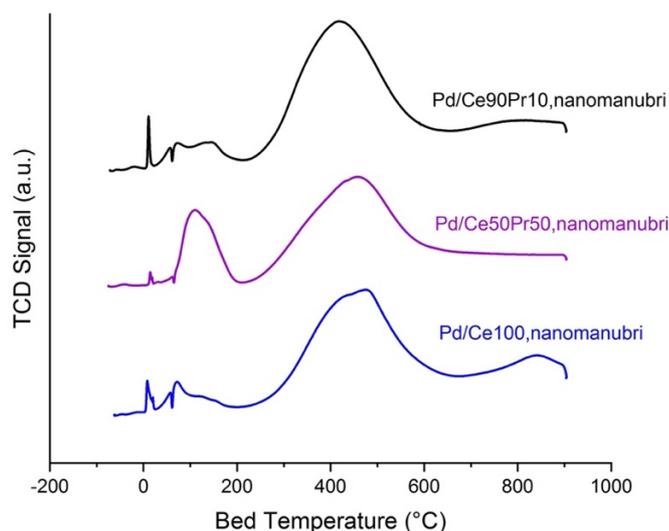


Figura 4.6: H_2 -TPR per i catalizzatori nanomanubri impregnati al 2% in Pd. Sintesi descritta nel paragrafo 3.1.2.b.

Dalle Figura 4.5 e 4.6 si può osservare come il picco ad intensità maggiore corrispondente ad un maggiore consumo di idrogeno, si trovi intorno ai 400-500 °C per tutti i campioni analizzati. Questo picco è legato al consumo di O superficiale.

Per i catalizzatori a ceria pura si nota una tendenza di risalita del segnale nel tratto finale (850 °C), dovuto al consumo di O bulk [13]. Questo è particolarmente evidente nell'immagine 4.6 nel caso dei nanomanubri (Paragrafo 3.1.2.b). Per il catalizzatore Pd/Ce100 si nota una risalita più accentuata che va via via appiattendosi aumentando il contenuto di praseodimio; infatti, si osserva un totale appiattimento del segnale nel tratto finale per il catalizzatore Pd/Ce50Pr50. Il catalizzatore Pd/Ce90Pr10 mostra ancora una leggera risalita del segnale sempre intorno agli 850°C, questo indica una lieve tendenza a ridursi anche per temperature più alte dovute probabilmente ad un'influenza ancora forte con la ceria.

La riducibilità in presenza di idrogeno è stata calcolata tramite il rapporto delle mmol di H_2 consumate per grammo di catalizzatore, i valori del consumo complessivo di H_2 sono stati riportati in Tabella 4.6.

<i>Campioni</i>	<i>mmol di H₂/g_{catalizzatore}</i>
<i>Nanosfere</i>	
Pd/Ce100	11.37
Pd/Ce90Pr10	11.0
<i>Nanomanubri</i>	
Pd/Ce100	8.83
Pd/Ce50Pr50	9.66
Pd/Ce90Pr10	10.15
<i>Templante SBA-15</i>	
Pd/Ce100	10.31
Pd/Ce90Pr10	10.16

Tabella 4.6: Consumo complessivo di idrogeno espresso in mmol di H₂/g_{catalizzatore}

Dai risultati ottenuti emerge un alto consumo di idrogeno per ciascun catalizzatore. Il consumo di idrogeno non segue un trend chiaro in base al contenuto di praseodimio, in alcuni casi diminuisce ma ciò non implica necessariamente una minore riducibilità del campione [40].

Da altri studi riportati in letteratura si osserva come il consumo di idrogeno e quindi la riducibilità dei campioni non impregnati aumenti all'aumentare del contenuto di Pr [13]. Questo può essere dovuto al fatto che aumentando il contenuto di Pr aumenti anche l'area superficiale oppure può essere dipeso dall'influenza di Pr⁴⁺. Infatti, all'interno del reticolo della ceria, Pr⁴⁺ si sostituisce ad alcuni legami formando un legame del tipo Ce⁴⁺-O-Pr⁴⁺. Avendo Pr⁴⁺ un raggio ionico inferiore rispetto a quello del Ce⁴⁺ (Tab. 4.4) destabilizza la struttura comportando una maggiore riducibilità [30].

Il primo picco, osservato in Figura 4.5 e 4.6, è attribuito alla riduzione del PdO a Pd metallico e si verifica a temperatura ambiente. Con la presenza di Pr si ha un leggero shift dei picchi verso destra, ossia verso temperature superiori. Da letteratura è noto come tutto l'ossido di Pd presente si riduca nel primo picco; pertanto, è stato valutato il contributo della riduzione del PdO all'interno primo picco per ciascun campione, i valori sono riportati in Tabella 4.7. Il valore è stato calcolato tramite l'integrazione del primo picco da cui è stato possibile ricavare, con un opportuno fattore di calibrazione, le mmol di H₂ consumate nel primo picco che saranno uguali alle mmol liberate di ossigeno. Questo valore è stato rapportato al quantitativo iniziale presente di mmol di Pd. Dai valori ottenuti si può osservare che, fatta eccezione per i nanomanubri Pd/Ce50Pr50, l'intensità del primo picco non è attribuibile solo alla riduzione del PdO. Questo lascia presupporre che ci sia una forte interazione Pd-supporto che provoca una riduzione del supporto stesso già a basse temperature. Per i campioni preparati tramite sintesi idrotermale (nanosfere, nanomanubri) l'interazione diminuisce con l'aggiunta di Pr. Viceversa, per i campioni sintetizzati mediante l'utilizzo di un templante, per i quali si verifica l'interazione più forte.

<i>Campioni</i>	<i>mmol iniziali di Pd/ mmol liberate di O nel primo picco</i>
<i>Nanosfere</i>	
Pd/Ce100	66%
Pd/Ce90Pr10	92%
<i>Nanomanubri</i>	
Pd/Ce100	74%
Pd/Ce50Pr50	100%
Pd/Ce90Pr10	83%
<i>Templante SBA-15</i>	
Pd/Ce100	51%
Pd/Ce90Pr10	44%

Tabella 4.7: *Contributo di PdO nel primo picco osservato.*

Un altro aspetto da considerare è la presenza di un picco negativo per temperature poco al di sotto dei 100°C. In letteratura questo picco viene attribuito alla decomposizione di idruri di palladio formati in precedenza [33; 34].

4.1.4 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

L'analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X è stata effettuata solo per il set di campioni nano-manubri (Par. 3.1.2.b). Tramite questa analisi è stato possibile ottenere gli spettri di emissione dei differenti materiali e valutare lo stato di ossidazione degli atomi superficiali.

Nella Figura 4.7 sono riportati i picchi relativi agli elettroni negli orbitali 1s degli atomi di ossigeno superficiali. Dalla deconvoluzione dei picchi è possibile ottenere informazioni sulle specie di ossigeno presenti in superficie. Si distingue un primo picco intenso, corrispondente ad una binding energy bassa (circa 528,7 eV). Questo picco è attribuito agli atomi di ossigeno di bulk (O_B), legati direttamente alla ceria e presenti all'interno del reticolo [43]. Il secondo picco, localizzato intorno a 531 eV, è assegnato agli atomi di ossigeno superficiali (O_a) come O^- , O^{2-} , OH^- presenti in specie chemisorbite in superficie [44]. Si può notare come la posizione O_B mostri un leggero shift verso binding energy più basse nei campioni dove è presente praseodimio. Questo spostamento potrebbe essere dovuto a una maggiore quantità di ioni ridotti nei catalizzatori Ce-Pr in quanto l'energia di legame si abbassa al diminuire dello stato di ossidazione [40]. È presente un terzo picco posizionato circa a 534 eV, tale picco potrebbe essere associato a delle specie debolmente adsorbite o più probabilmente a un picco di palladio 3p parzialmente sovrapposto alla regione O 1s. Nella Tab. 4.8 sono riassunte le percentuali relative delle specie di ossigeno presenti. Ciò che si nota è un diminuire della concentrazione delle specie O_B e un aumento

di O_α (tranne che per il Pd/Ce90Pr10 che si ha una leggera diminuzione rispetto a Pd/Ce100) all'aumentare della quantità di praseodimio presente. Le specie O_α hanno un numero di coordinazione inferiore rispetto all'ossigeno di bulk; perciò, l'aumento della specie O_α potrebbe essere collegata alla presenza di difetti superficiali [39].

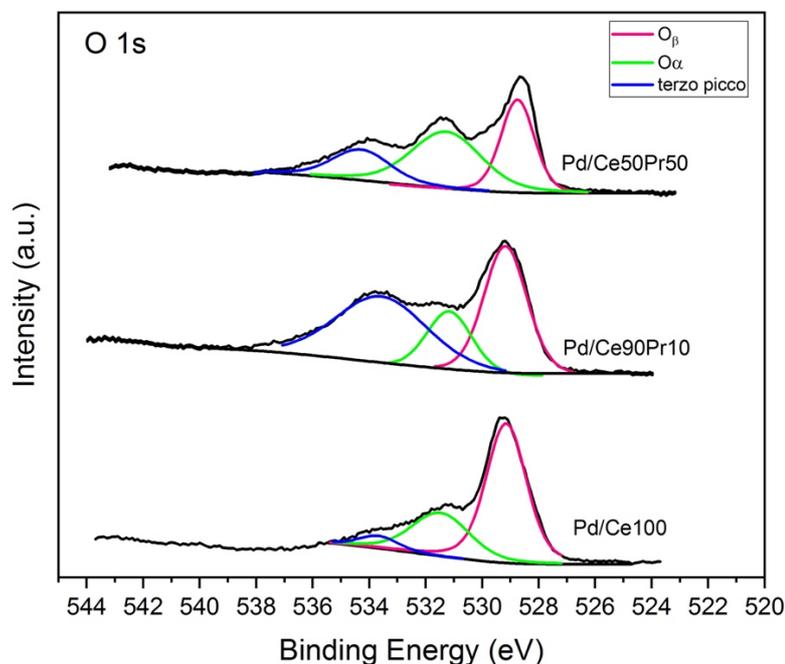


Figura 4.7: Spettri fotoelettronici a raggi X dei catalizzatori nano-manubri a base di Pd (Par 3.1.2.b) per gli orbitali 1 s di O.

Campioni	O_β	O_α
Pd/Ce100	65,20	29,16
Pd/Ce90Pr10	38,31	19,04
Pd/Ce50Pr50	35,88	44,28

Tabella 4.8: Percentuale relativa (%) delle specie di ossigeno presenti nei campioni testati.

Nella Figura 4.8 vengono riportati i picchi relativi agli elettroni negli orbitali 3d degli atomi di cerio. La deconvoluzione è stata eseguita secondo letteratura, attribuendo 10 picchi denominati con le lettere u e v, corrispondenti rispettivamente agli stati $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ [45]. Due doppietti di questi picchi (v_0-u_0 e $v'-u'$) sono corrispettivi del Ce^{3+} , mentre i rimanenti del Ce^{4+} [46].

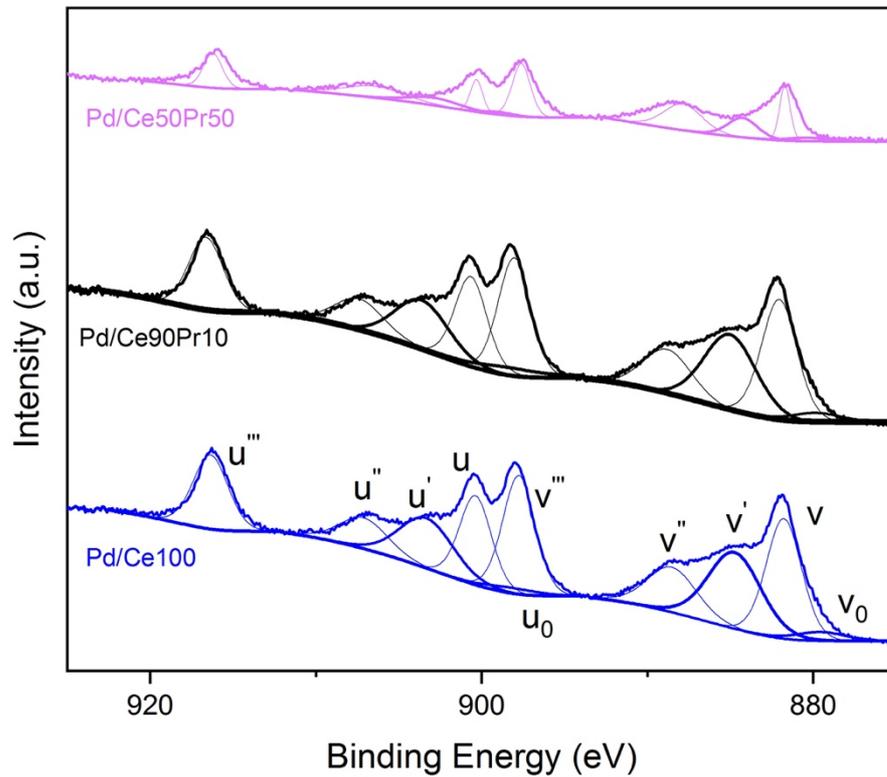
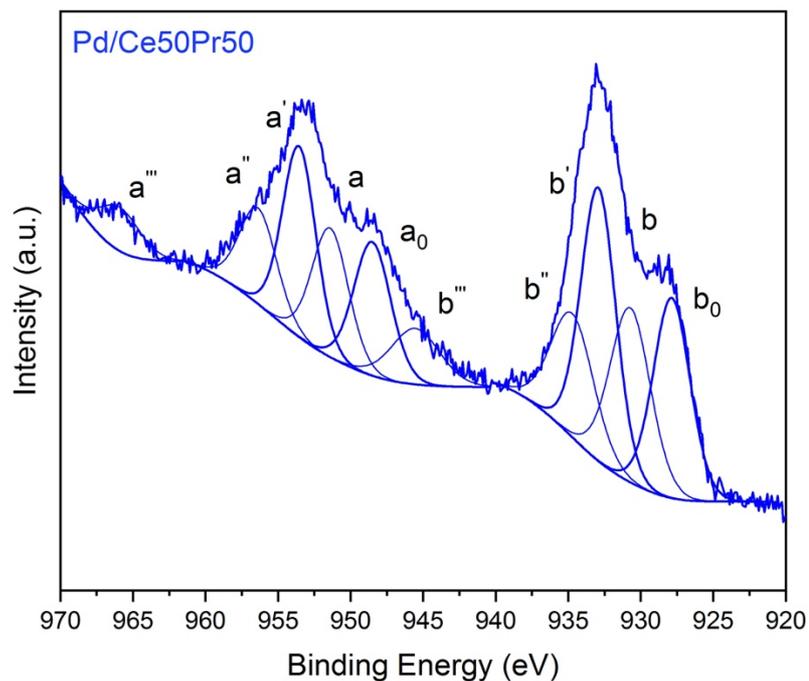


Figura 4.8: Spettri fotoelettronici a raggi X dei catalizzatori nano-manubri a base di Pd (Par 3.1.2.b) per gli orbitali 3d di Ce.

Vengono riportati in Figura 4.9 i picchi relativi agli elettroni negli orbitali 3d degli atomi di praseodimio corrispondenti agli stati $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ [45]. Con un approccio simile a quello del cerio, vengono attribuiti 10 picchi, quattro di essi ($a_0 - b_0$ e $a' - b'$) attribuiti a Pr^{3+} e i rimanenti a Pr^{4+} [47].



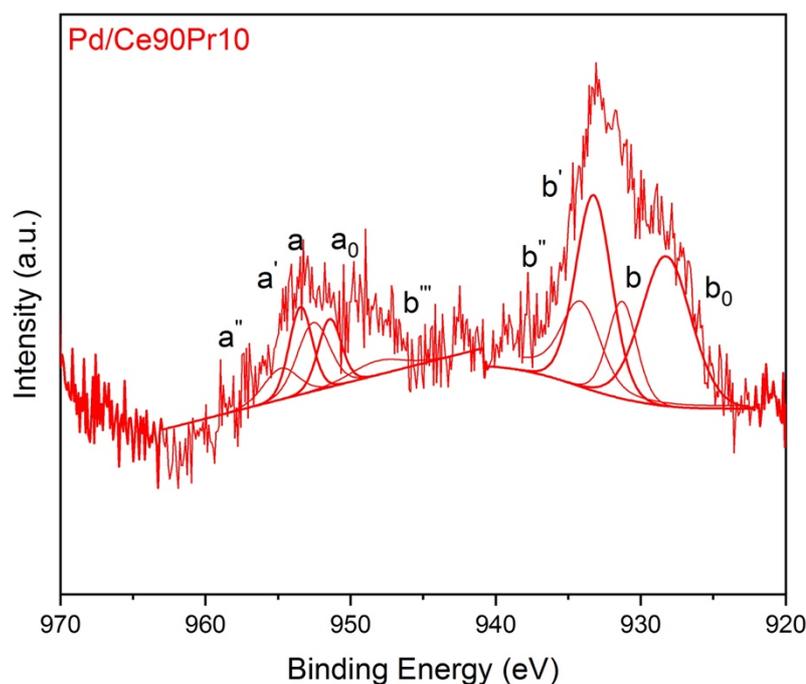


Figura 4.9: Spettri fotoelettronici a raggi X dei catalizzatori nano-manubri a base di Pd (Par 3.1.2.b) per gli orbitali 3d di Pr.

In Tabella 4.9 vengono riassunti i risultati delle deconvoluzioni per il cerio e il praseodimio. Si può osservare la presenza di ioni ridotti, Pr^{3+} e Ce^{3+} , sulla superficie del catalizzatore. La concentrazione degli ioni Ce^{3+} diminuisce all'aumentare del contenuto di Pr, viceversa il contenuto degli ioni Pr^{3+} segue il trend opposto, aumentando l'aumento di Pr. Secondo l'articolo di Poggio-Fraccari et al. [47] questo trend e il maggiore contenuto di ioni Pr^{3+} rispetto a Ce^{3+} suggeriscono che Pr^{3+} sia il principale fattore responsabile delle proprietà redox potenziate dei materiali CeO_2 promossi con praseodimio.

Campioni	Ce^{3+}	Pr^{3+}
Pd/Ce100	30,3	-
Pd/Ce90Pr10	28,7	45,6
Pd/Ce50Pr50	20,9	53,0

T

Tabella 4.9: Percentuale relativa (%) delle specie di Ce e Pr presenti nei campioni testati.

Infine, è stata analizzata la deconvoluzione del palladio, riportata in Figura 4.10. Si possono distinguere 4 picchi, secondo letteratura [45-48]:

- Palladio metallico: 335,9 e 341 eV;
- Specie PdO_x con $x < 1$: 336,8 eV e 341,8 eV;
- Pd^{2+} : 337,5 eV e 342,7 eV;
- $\text{Pd}^{(2+\delta)+}$: 338,2 eV e 343,5 eV.

Con PdO_x si intende un ossido di palladio caratterizzato da una differente stechiometria rispetto a PdO, presente come intermedio redox nel processo di trasformazione PdO ↔ Pd. Invece con Pd^{(2+δ)+} (in Fig. 4.10 denominati Pd⁴⁺) si intende una specie di palladio altamente ossidata, suggerendo la presenza di ioni di Pd direttamente incorporati nella struttura del supporto. In Tab. 4.10 vengono riassunte le concentrazioni delle specie presenti per ciascun campione.

<i>Campioni</i>	<i>Pd metallico</i>	<i>PdO_x</i>	<i>Pd²⁺ (PdO)</i>	<i>Pd^{(2+δ)+}</i>
<i>Pd/Ce100</i>	19,6	28,4	34,8	17,3
<i>Pd/Ce90Pr10</i>	11,0	29,2	44,5	15,3
<i>Pd/Ce50Pr50</i>	11,4	25,2	52,8	10,5

Tabella 4.10: Percentuale relativa (%) delle specie di palladio presenti nei campioni testati.

Possiamo osservare come con la presenza del Pr nel supporto diminuisca la concentrazione di palladio metallico e il contenuto di PdO_x e allo stesso tempo aumenti quella di Pd²⁺. Questo dimostra che la presenza di praseodimio nella struttura ceria promuove il mantenimento del palladio nella sua forma più ossidata, contribuendo ad un effetto benefico nel recupero di attività del catalizzatore durante il raffreddamento.

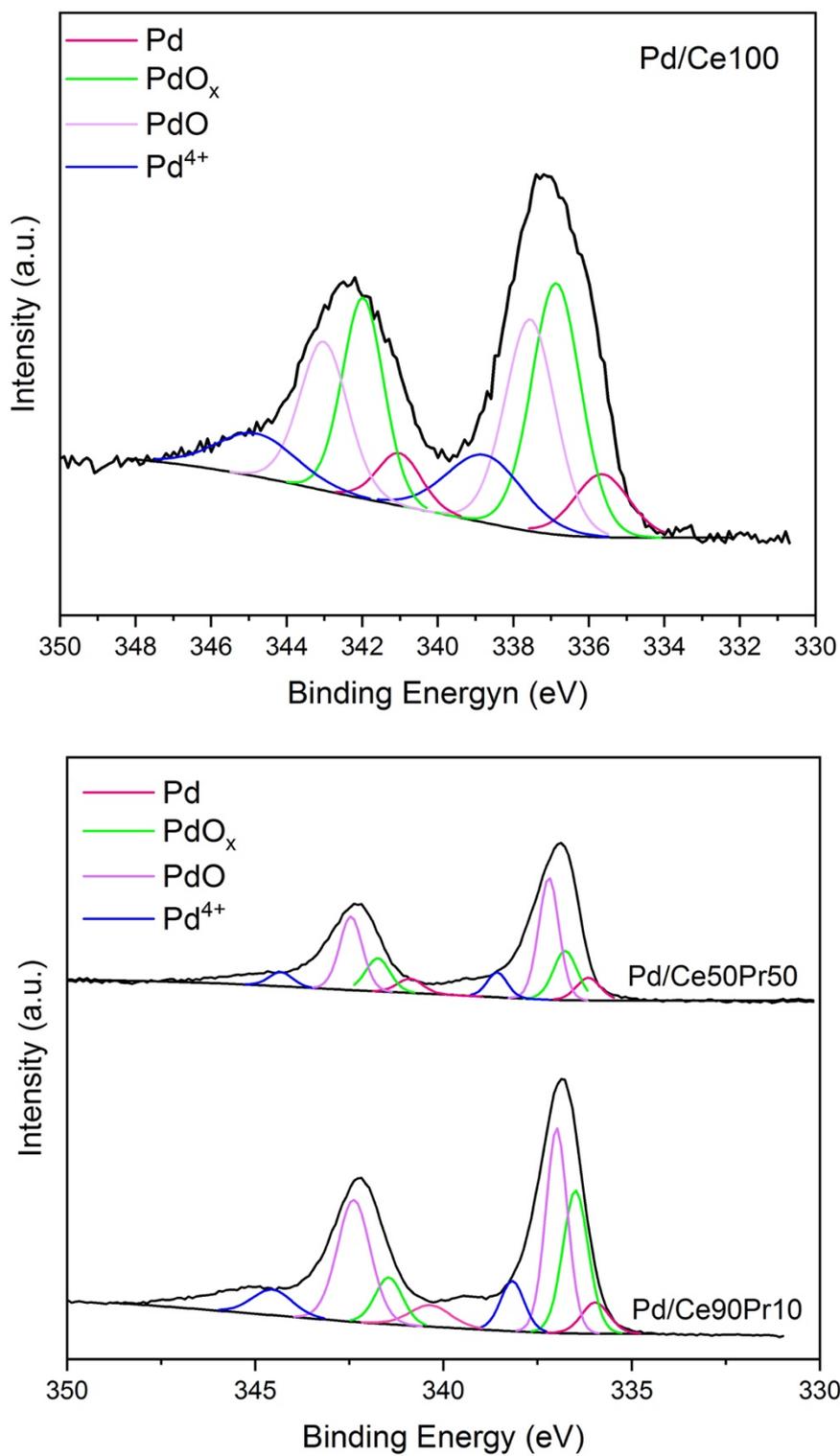


Figura 4.9: Spettri fotoelettronici a raggi X dei catalizzatori nano-manubri a base di Pd (Par 3.1.2.b) per gli orbitali 3d degli atomi del palladio.

4.2 Test catalitici

In questa sezione vengono discussi i risultati dei test catalitici effettuate in condizioni dry sui campioni in esame. Le condizioni dei test sono descritte nel Capitolo 3. Per ciascun campione sono stati eseguiti due cicli di riscaldamento e due di raffreddamento con il fine di valutare l'effetto del praseodimio sui catalizzatori per l'ossidazione del metano.

In Figura 4.10 viene riportato il secondo ciclo di riscaldamento-raffreddamento per le nano-sfere preparate con sintesi idrotermale. Il test è stato condotto fino ad una temperatura di 500°C.

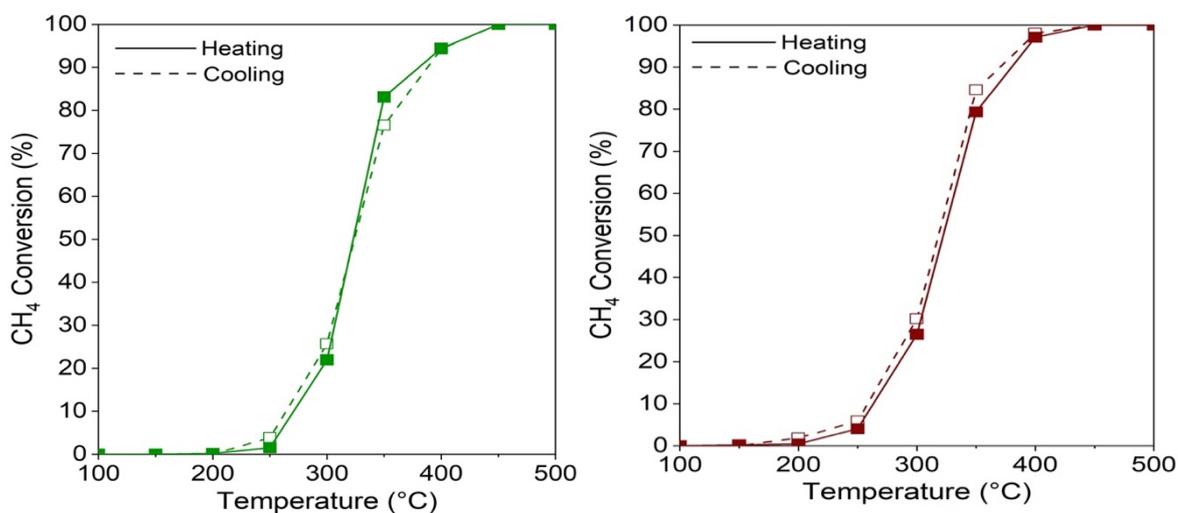


Figura 4.10: Curve dei test catalitici eseguite sulle nano-sfere. A) Secondo ciclo di riscaldamento (—) e secondo ciclo di raffreddamento (--) per Pd/Ce100 B) Secondo ciclo di riscaldamento (—) e secondo ciclo di raffreddamento (- -) per Pd/Ce90Pr10

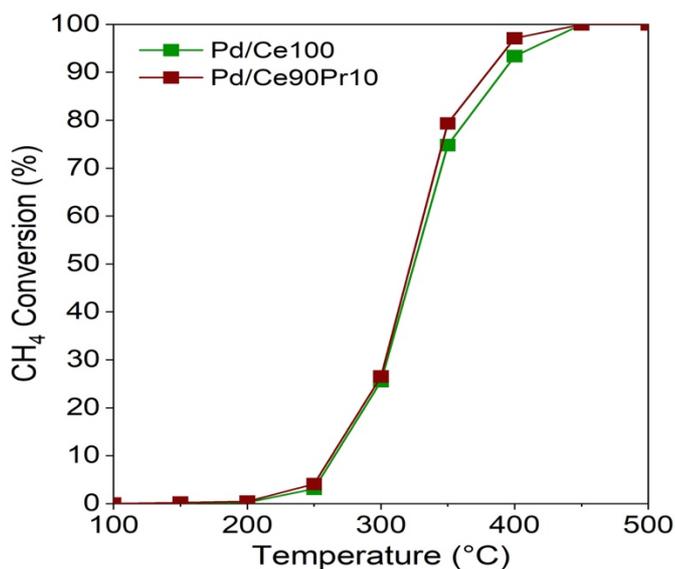


Figura 4.11: Confronto del secondo ciclo di riscaldamento tra le curve dei test catalitici eseguite sulle nano-sfere Pd/Ce100 e Pd/Ce90Pr10.

Dai risultati di questi test catalitici si può osservare che per le nano-sfere si raggiungono conversioni quasi complete già intorno ai 400°C, indicando una buona attività del catalizzatore. Dal confronto riportato in Figura 4.11 si può notare come la conversione a parità di temperatura è pressoché simile per entrambi i catalizzatori, la differenza di attività per il catalizzatore Pd/Ce100 e Pd/Ce90Pr10 è minima.

Per investigare sull'influenza del praseodimio sulla reazione ossidativa del metano occorre condurre i test a temperature maggiori (800°C) per andare ad analizzare la stabilità termica del PdO in presenza di Pr.

Per questa ragione le successive prove sono state condotte con due cicli di riscaldamento e due di raffreddamento: il primo ciclo fino ad una temperatura di 500 °C mentre il secondo fino ad una temperatura di 800°C.

Viene esaminato il comportamento dei nano-manubri, illustrato in Fig. 4.12 per Pd/Ce100, Fig. 4.13 per Pd/Ce90Pr10 e in Fig. 4.14 per il Pd/Ce50Pr50.

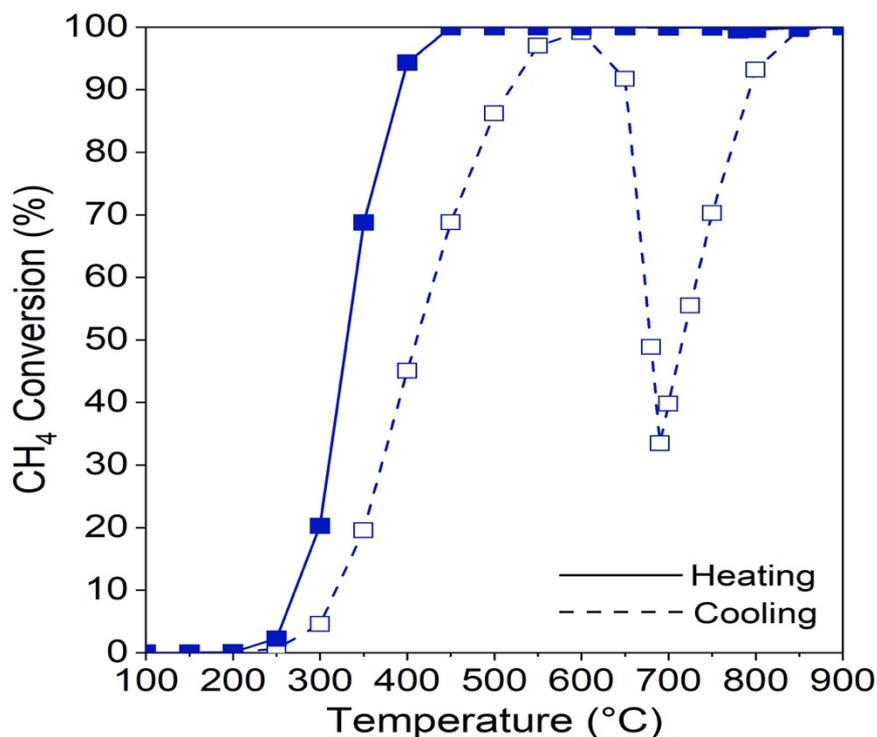


Figura 4.12: Curve dei test catalitici eseguite sui nano-manubri. Secondo ciclo di riscaldamento (—) e secondo ciclo di raffreddamento (--) per Pd/Ce100

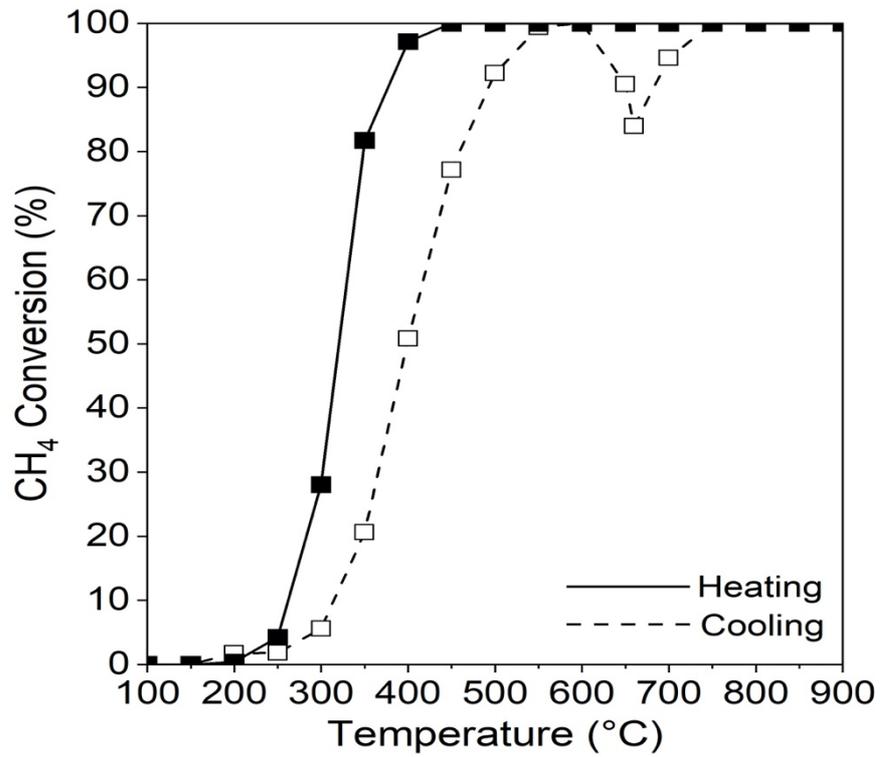


Figura 4.13: Curve dei test catalitici eseguite sui nano-manubri. Secondo ciclo di riscaldamento (—) e secondo ciclo di raffreddamento (--) per Pd/Ce90Pr10.

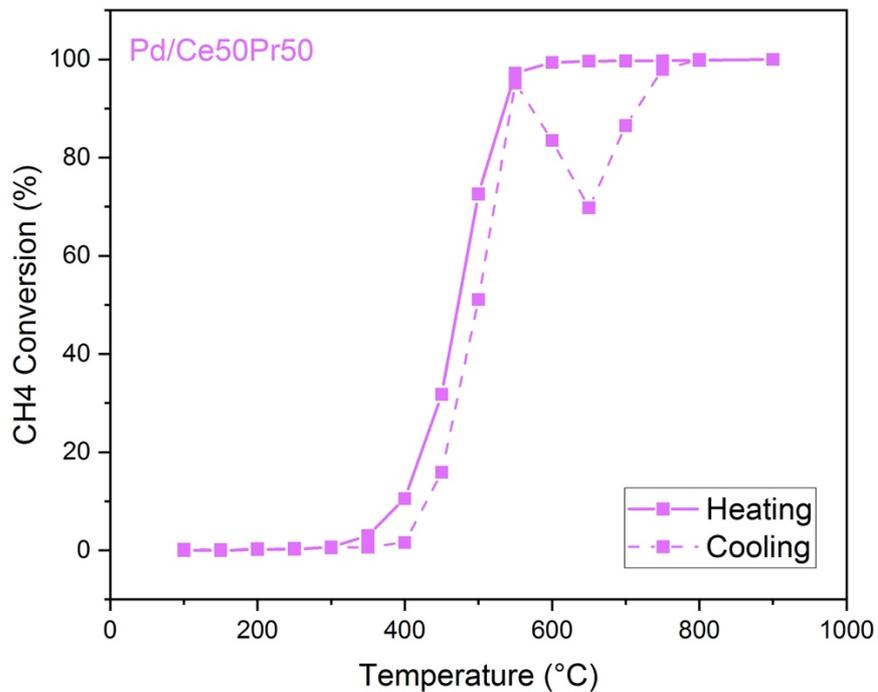


Figura 4.14: Curve dei test catalitici eseguite sui nano-manubri. Secondo ciclo di riscaldamento (—) e secondo ciclo di raffreddamento (--) per Pd/Ce50Pr50.

Per il Pd/Ce100 e per il Pd/Ce90Pr10 si osserva nel ciclo di riscaldamento una conversione quasi completa intorno ai 350-400°C, indice di una buona attività sia per i catalizzatori supportati su ceria pura e sia su quelli supportati su ceria-praseodimia. L'effetto positivo del doping con il Pr in questo caso è facilmente deducibile dalle Fig. 4.12 e 4.13. Ad alte temperature durante la fase di raffreddamento si assiste ad una perdita di attività da parte del catalizzatore dovuto alla riossidazione del Pd metallico a PdO. Questa perdita di attività risulta essere molto meno pronunciata in presenza Pr, decretando delle migliori prestazioni per l'abbattimento del metano. Inoltre, è osservabile graficamente come l'attività del Pd/Ce50Pr50 nel ciclo di riscaldamento sia decisamente inferiore se paragona all'attività degli altri due catalizzatori, per arrivare ad una conversione quasi completa occorrono temperature di circa 550°C.

Si esamina ora il caso dei catalizzatori sintetizzati con l'utilizzo di un templante (Par. 3.1.3). Nella Fig. 4.15 vengono messi a confronto le curve catalitiche del secondo ciclo di riscaldamento, eseguito fino ad una temperatura di 900°C, per il Pd/Ce100 e Pd/Ce90Pr10. Si osserva un comportamento simile ai nano-manubri: entrambi i catalizzatori presentano buone attività, con differenze minime.

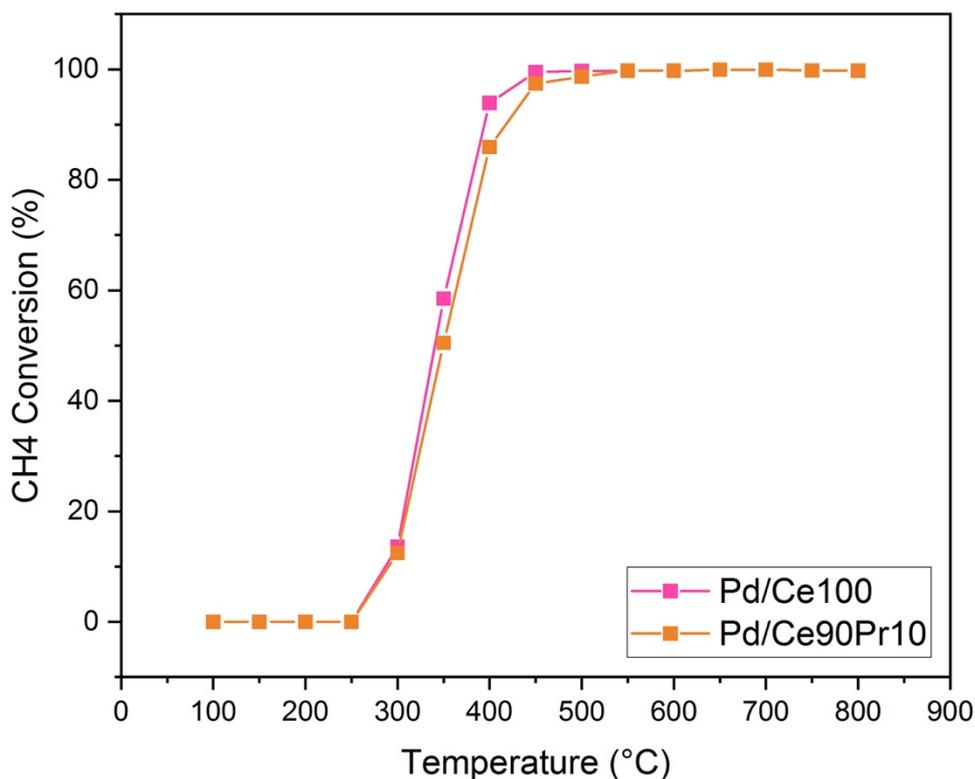


Figura 4.15: Confronto delle curve dei test catalitici nel secondo ciclo di riscaldamento dei campioni sintetizzati con templante SBA-15.

La differenza tra il Pd/Ce100 e Pd/Ce90Pr10 è visibile nel ciclo di raffreddamento, Fig. 4.16 e 4.17, anche per questi catalizzatori la presenza del 10% di praseodimio ha un effetto benefico. Il recupero di attività legato alla ri-ossidazione del Pd metallico a PdO nel ciclo di raffreddamento è migliore nel caso del catalizzatore Pd/Ce90Pr10.

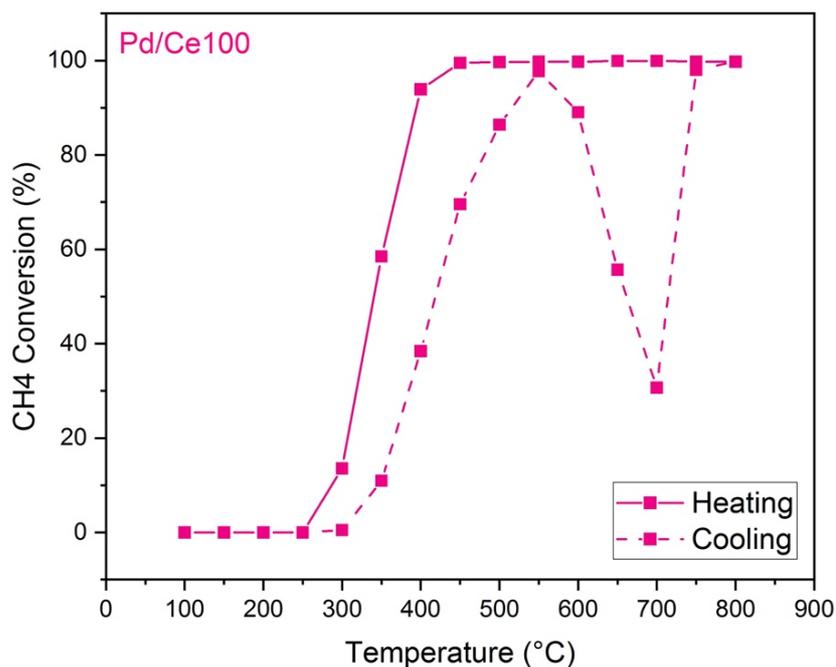


Figura 4.16: Curve dei test catalitici eseguite sui catalizzatori sintetizzati con templante SBA-15. Secondo ciclo di riscaldamento (—) e secondo ciclo di raffreddamento (--) per Pd/Ce100.

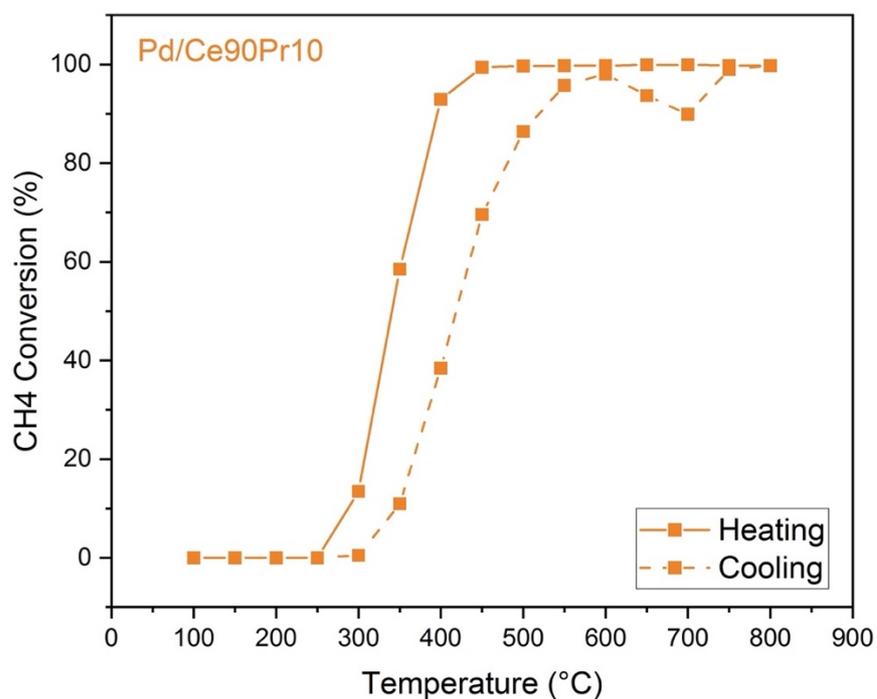


Figura 4.17: Curve dei test catalitici eseguite sui catalizzatori sintetizzati con templante SBA-15. Secondo ciclo di riscaldamento (—) e secondo ciclo di raffreddamento (--) per Pd/Ce100.

In generale la perdita di attività nel ciclo di raffreddamento è minore per il catalizzatore Pd/Ce90Pr10 qualsiasi sia il metodo di sintesi utilizzato. Si è osservato che aumentando il contenuto di praseodimio come nel caso del Pd/Ce50Pr50 per i nano-manubri si ha una riduzione dell'attività nel range di temperature che va dai 150-650 °C, presentando le peggiori prestazioni catalitiche fra tutti i campioni. Il dopaggio del 10% di praseodimio nel supporto ceria rappresenta un buon compromesso tra attività e stabilità termica. La maggiore stabilità dei catalizzatori contenuti Pr a 650-900°C è probabilmente dovuta alle forti interazioni tra palladio e praseodimio, che ostacolano la riduzione di PdO alla forma metallica [40]. Secondo diversi articoli la forte interazione PdO-Pr e quindi la presenza di Pd²⁺ è negativo in termini di attività catalitica, ciò è in accordo con i risultati dei nostri test. Infatti, aumentando il contenuto di Pr peggiora l'attività del catalizzatore per temperature 150-650°C, ciò viene anche confermato dalle analisi XPS dove è stato osservato che aumentando il contenuto di Pr aumentano le concentrazioni delle specie ossidate: Pd²⁺, Pd^(2+δ) +. In conclusione, per ottenere delle buone prestazioni a basse temperature è necessaria la copresenza delle forme ossidate e di quelle ridotte del palladio (PdO e PdO_x), motivo per il quale (insieme alla sua stabilità termica ad alte temperature) un supporto ceria dopato al 10% di Pr sembra essere il catalizzatore più promettente.

Infine, tra le sintesi utilizzate, le migliori attività si raggiungono con la sintesi idrotermale svolta in autoclave: i nanomanubri. In questo caso, la presenza di Pr non influenza negativamente sull'attività del catalizzatore per basse temperature come si evince in letteratura o dagli altri campioni di questo lavoro, anzi risulta avere un'attività leggermente maggiore del catalizzatore supportato su ceria pura, Fig. 4.18.

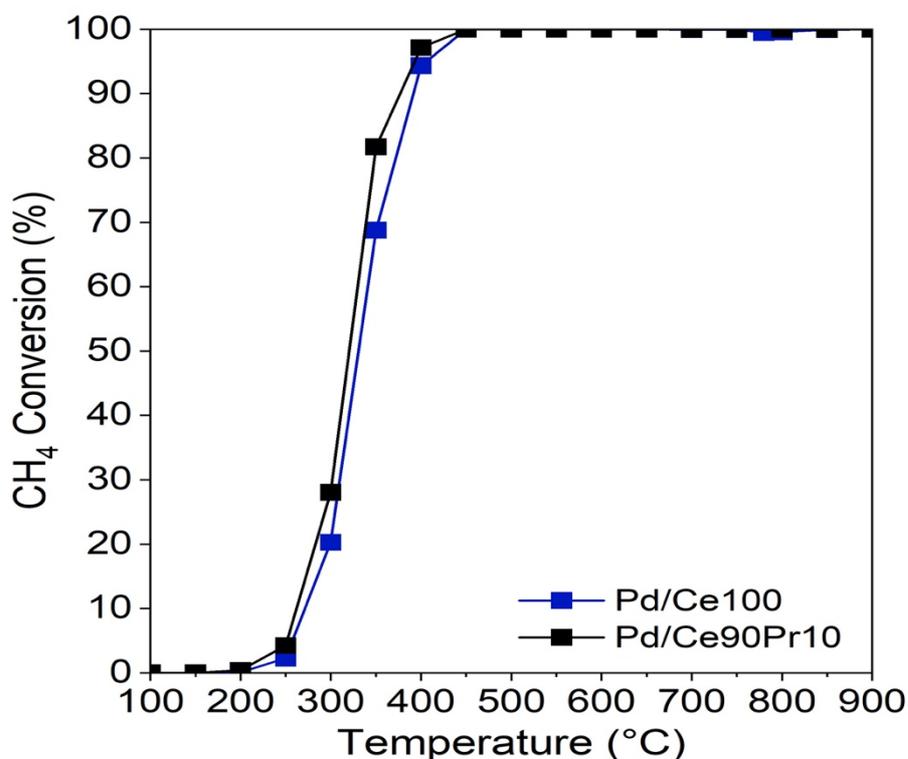


Figura 4.18: Confronto delle curve dei test catalitici nel secondo ciclo di riscaldamento dei nanomanubri.

5. Conclusioni

La catalisi nella reazione di ossidazione del metano offre la possibilità di abbassare la barriera energetica dell'attivazione della molecola di CH₄ in modo da ottenere una reazione di combustione il più completa possibile, riducendo al minimo il quantitativo di incombusti. I catalizzatori a base palladio sono i più promettenti per questa reazione, la formulazione ideale prevede una combinazione di specie di Pd metallico, Pd²⁺, PdO_x (x < 1), Pd^{(2+δ)+}. È stata a lungo discussa la perdita di attività del palladio ad alte temperature. La decomposizione di PdO a Pd, tipica del suo ciclo redox, è associata alla perdita di attività le cui caratteristiche dipendono dall'isteresi termica fra la trasformazione di PdO in Pd e la sua ri-ossidazione a PdO. Tra tutti i supporti presi in esame la ceria appare un ottimo candidato poiché facilita la ri-ossidazione del Pd grazie alle sue capacità OSC e redox. L'aggiunta di praseodimio alla ceria rende il supporto maggiormente riducibile e si rivela promettente per la realizzazione di sistemi sufficientemente attivi e più stabili da un punto di vista termico.

Lo studio sperimentale presentato in questa tesi si propone di confrontare catalizzatori al Pd (2% in peso) depositato su sistemi a base ceria-praseodimia (contenuto di Pr pari al 10% o 50% in peso) con diversa morfologia. In particolare, sono state utilizzate due sintesi idrotermali: la prima assistita da un digestore a microonde e la seconda svolta in autoclave. La sintesi idrotermale è stata scelta in quanto permette il controllo della forma e delle dimensioni delle particelle della ceria durante la sua preparazione con l'ottenimento di diverse nanostrutture. In quanto, un controllo preciso sulla disposizione della superficie atomica può modificare la reattività della ceria influenzando la sua caratteristica di rilascio e di assorbimento di ossigeno. Una terza sintesi è stata eseguita tramite un metodo a modello rigido utilizzando SBA-15 come agente di direzione della struttura.

Dall'analisi di fisisorbimento con azoto eseguita sui campioni il risultato più rilevante sono state le elevate aree superficiali ottenute, valori che si aggirano intorno ai 79-100 m²/g_{cat.}. Questi valori così alti lasciano presupporre che siamo in presenza di materiali mesoporosi.

Tramite un'analisi XRD è stato possibile osservare una diminuzione del diametro medio dei cristalliti in seguito all'aggiunta di Pr, evidenziando un effetto positivo del dopante scelto. La diminuzione di questo valore con l'aggiunta di Pr è in accordo con i risultati ottenuti dal fisisorbimento con azoto dove si osservava un aumento di S_{BET} per alcuni campioni contenenti Pr. Il parametro di reticolo aumenta leggermente con l'aggiunta del Pr indicando un'espansione del reticolo; infatti, il Pr aumenta la riducibilità del campione favorendo la sostituzione di ioni Ce⁴⁺ con i corrispondenti ioni più grandi in forma ridotta, Ce³⁺.

L'aumento di riducibilità del supporto Ce-Pr è confermato anche dalle analisi H₂-TPR; tuttavia, per i supporti impregnati con il Pd non è stato possibile stabilire una correlazione chiara tra riducibilità del campione e presenza di Pr. Dai calcoli eseguiti sul primo picco si è trovato che la sua intensità non è attribuibile solo alla riduzione del PdO; questo lascia presupporre che ci sia una forte interazione Pd-supporto che provoca una riduzione del supporto stesso già a basse temperature. L'interazione sembrerebbe diminuire con la presenza di Pr.

Nelle analisi XPS lo spettro relativo all'ossigeno mostra, nei campioni contenenti Pr, uno shift nella posizione di O_B verso binding energy più basse. Questo spostamento potrebbe essere dovuto a una maggiore quantità di ioni ridotti nei catalizzatori Ce-Pr (l'energia di legame si abbassa al diminuire dello stato di ossidazione) confermando le considerazioni fatte sulla riducibilità nell'analisi XRD. Inoltre, è stata rilevata anche la presenza di ioni Pr^{3+} e Ce^{3+} sulla superficie del catalizzatore. La concentrazione degli ioni Ce^{3+} diminuisce all'aumentare del contenuto di Pr, viceversa il contenuto degli ioni Pr^{3+} segue il trend opposto, aumentando con l'aumento di Pr. Secondo letteratura questo comportamento insieme al maggiore contenuto di ioni Pr^{3+} rispetto a Ce^{3+} , suggeriscono che Pr^{3+} sia il principale fattore responsabile delle proprietà redox potenziate dei materiali CeO_2 promossi con praseodimio. Infine, da questa analisi è stato possibile constatare che la concentrazione di Pd metallico diminuisce con la presenza del Pr e allo stesso tempo aumenta quella delle specie ossidate. Questo dimostra che la presenza di praseodimio nella struttura ceria promuove il mantenimento del palladio nella sua forma più ossidata, contribuendo ad un effetto benefico nel recupero di attività del catalizzatore durante il raffreddamento.

I risultati sul palladio dell'analisi XPS sono stati ampiamente confermati dall'elaborazione dei dati ottenuti dai test catalitici. Tutti i catalizzatori, indipendentemente dal tipo di sintesi, hanno messo in luce l'effetto positivo del dopaggio sul recupero dell'attività nella riossidazione da Pd a PdO nel ciclo di raffreddamento, garantendo una maggiore stabilità termica al catalizzatore. Inoltre, è stato messo in evidenza come un quantitativo alto di Pr abbia effetti negativi sull'attività del catalizzatore nel range di temperatura che va dai 150-650°C. Diversamente i catalizzatori dopati al 10% di Pr mantengono un'attività pressoché simile a quelli supportati da solo ceria, garantendo, allo stesso tempo, una più elevata stabilità termica per alte temperature. La diminuzione di attività con l'aumento di Pr può essere legata ad una maggiore presenza di Pd^{2+} , in quanto il Pr manterrebbe il palladio nella sua forma ossidata ostacolandone la riduzione. L'aumento delle specie ossidate per quantitativi crescenti di Pr è stato confermato anche dalle analisi XPS; per avere buone prestazioni a basse temperature è opportuno però la copresenza delle forme ossidate e di quelle ridotte del palladio.

Tra tutti i catalizzatori testati le migliori prestazioni sono state ottenute dai nano-manubri, sintetizzati per via idrotermale. Il catalizzatore con il 10% di Pr per basse temperature risulta avere un'attività leggermente maggiore della ceria pura e presenta ottimo recupero dell'attività per alte temperature.

Concludendo, in via generale, il catalizzatore con il 10% di praseodimio è estremamente attivo e stabile, non si osserva alcuna disattivazione dovuta al ciclo redox del palladio fino alle temperature corrispondenti alla conversione totale. Il campione Pd/Ce90Pr10 è l'unico ad essere più attivo dei sistemi palladio-ceria a bassa temperatura e rappresenta il miglior compromesso fra attività e stabilità.

6. Lista dei simboli

a Parametro di reticolo (Å)

b Larghezza a metà altezza di un picco XRD (rad)

d Distanza tra due piani del reticolo (Å)

D_c Dimensione caratteristica di un cristallo (nm)

ΔG Energia libera di reazione (J·mol⁻¹), (eV)

ΔHT Entalpia di reazione alla temperatura T (J·mol⁻¹)

E_a Energia di attivazione (kJ·mol⁻¹), (eV)

E_b Energia di legame (eV)

GHSV Velocità spaziale oraria di un gas (h⁻¹)

λ Lunghezza d'onda di una radiazione (Å⁻¹)

m massa di catalizzatore (g)

N_A Numero di Avogadro (molecole·mol⁻¹)

R Costante universale dei gas (J·mol⁻¹·K⁻¹)

SBET Area superficiale specifica determinata con il metodo BET (m²·g⁻¹)

TD Temperatura di decomposizione di PdO a Pd (°C)

TR Temperatura di ri-ossidazione di Pd a PdO (°C)

TOF Turn Over Frequency (s⁻¹)

V_p Volume dei pori (cm³·g⁻¹)

7. Riferimenti bibliografici

- [1] F.-Y. Liang, M. Ryvak, S. Sayeed, and N. Zhao, “The role of natural gas as a primary fuel in the near future, including comparisons of acquisition, transmission and waste handling costs of as with competitive alternatives,” *Chem. Cent. J.*, vol. 6, no. S1, p. S4, 2012, doi: 10.1186/1752-153x-6-s1-s4.
- [2] Federal Register/Vol. 78, No. 63/Tuesday, April 2, 2013/Proposed Rules, Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 98, 2013 Revisions to the Greenhouse Gas Reporting Rule and Proposed Confidentiality Determinations for New or Substantially Revised Data Elements.
- [3] International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook 2014, 2014. <<http://www.worldenergyoutlook.org/publications/weo-2014/>>, (accesso settembre 022).
- [4] T. Keipi , V. Hankalin , J. Nummelin, R. Raiko , “Techno-economic analysis of four concepts for thermal decomposition of methane: Reduction of CO₂ emissions in natural gas combustion”, *Energy Conversion and Management*, vol. 110, pp. 1-12, 2016.
- [5] K. Danish, “ Reducing Methane Emissions from the U.S Natural Gas Sector”, *The Electricity Journal*, vol.27, pp 71-76, 2015, doi: 10.106/j.tej.2014.05.006.
- [6] P. Gélin and M. Primet, “Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–37, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00076-0.
- [7] 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 Catal.* , vol. 7, pp. 7810-7821, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02414
- [8] M. S. Kamal, S. A. Razzak, and M. M. Hossain, “Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review,” *Atmos. Environ.*, vol. 140, pp. 117–134, 2016, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.05.031.
- [9] M. Monai, T. Montini, R. J. Gorte, and P. Fornasiero, “Catalytic Oxidation of Methane: Pd and Beyond,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 25, pp. 2884–2893, 2018, doi: 10.1002/ejic.201800326.
- [10] 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.
- [11] K.Nose, T.H. Okabe, “ Platinum Group Metals Productions”, in *Treatise on Process Metallurgy: Industrial Process*, 2014, <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/platinum-group-metal> (accessed, Ottobre 2022)
- [12] CRM Alliance, “Critical Raw Materials – CRM Alliance,” 2014. <http://criticalrawmaterials.org/critical-raw-materials/> (accessed Ott. 5, 2022).

- [13] E. Valli, “Ossidazione del metano su catalizzatori al palladio: il ruolo della ceria-praseodimia come supporto,” laurea magistrale, Politecnico di Torino, 2020.
- [14] S. Colussi, A. Trovarelli, G. Groppi, and J. Llorca, “The effect of CeO₂ on the dynamics of Pd-PdO transformation over Pd/Al₂O₃ combustion catalysts,” *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 8, pp. 1263–1266, 2007, doi: 10.1016/j.catcom.2006.11.020.
- [15] S. Colussi, A. Trovarelli, C. Cristiani, L. Lietti, G. Groppi, “The influence of ceria and other rare earth promoters on palladium-based methane combustion catalysts”, *Catalysis Today*, vol. 180, pp. 124-130, 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2011.03.021.
- [16] R. J. Farrauto, M. C. Hobson, T. Kennelly, and E. M. Waterman, “Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane,” *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 81, no. 2, pp. 227–237, 1992, doi: 10.1016/0926-860X(92)80095-T.
- [17] R. J. Farrauto, J. K. Lampert, M. C. Hobson, and E. M. Waterman, “Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects,” *Appl. Catal. B, Environ.*, vol. 6, no. 3, pp. 263–270, 1995, doi: 10.1016/0926-3373(95)00015-1.
- [18] A. K. Datye, J. Bravo, T. R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky, and L. Pfefferle,” Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd↔PdO transformation on alumina supports,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 198, no. 1–2, pp. 179–196, 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(99)00512-8.
- [19] K.I Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja , and E. Iglesia, “Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperatures ,” *J. Catal.*, vol. 179, no. 2, pp. 431–442, 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2178.
- [20] S. Colussi, P. Fornasiero, and A. Trovarelli, “Structure-activity relationship in Pd/CeO₂ methane oxidation catalysts,” *Chinese J. Catal.*, vol. 41, no. 6, pp. 938–950, 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63510-2.
- [21] S. Colussi, A. Trovarelli, E. Vesselli, A. Baraldi, G. Comelli, G. Groppi, J. Llorca “Structure and morphology of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ combustion catalysts in Pd-PdO transformation hysteresis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 390, no. 1–2, pp. 1–10, 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.09.033.
- [22] A. Trovarelli, “Catalytic properties of ceria and CeO₂-Containing materials”, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 38, no. 4, pp. 439–520, 1996, doi: 10.1080/01614949608006464.
- [23] P. Li, X. Chen, Y. Li, and J. W. Schwank, “A review on oxygen storage capacity of CeO₂-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control,” *Catal. Today*, vol. 327, no. February 2018, pp. 90–115, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.05.059.
- [24] A. Trovarelli, “Catalytic properties of ceria and ceo2-containing materials,” *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol. 38, pp. 439–520, 1996
- [25] 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.

- [26] R. O. Fuentes, L. M. Acuna, A. G. Leyva, R. T. Baker, H. Pan, X. Chen and J. J. Delgado-Jaen, “ Physicochemical properties of nanostructured Pd/ lanthanide-doped ceria spheres with high catalytic activity for CH₄ combustion”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, doi: 10.1039/c8ta00203g.
- [27] R.S. Anzorena, F.F Munoz. P. Bonelli, A. L. Cukierman, S.A. Larrondo, “ Hierarchical, template-free self-assembly morphologies in CeO₂ synthesized via urea-hydrothermal method”, *Ceramics International*, vol.46, pp 11776- 11785, 2020, doi:10.1016/j.ceramint.2020.01.212
- [28] A. Lolli, R. Amadori, C. Lucarelli, M. G. Cutrufello, E. Rombi, F. Cavani, S. Albonetti, “Hard-template preparation of Au/CeO₂ mesostructured catalysts and their activity for the selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 226, pp 466-475, 2016, doi:10.1016/j.micromeso.2016.02.014.
- [29] N. Russo “ Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori”, *Catalisi per l'ambiente e l'energia*, Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino, 2021
- [30] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, and D. Fino, “Heterogeneous mechanism of NO_x-assisted soot oxidation in the passive regeneration of a bench-scale diesel particulate filter catalyzed with nanostructured equimolar ceria-praseodymia,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 583, no. x, p. 117136, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.117136.
- [31] M. Luo, Z. L. Yan, L. Jin, “Structure and redox properties of C_xPr_{1-x}O_{2-δ} mixed oxides and their catalytic activities for CO, CH₃OH and CH₄ combustion,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 260, no. 1–2, pp. 157–162, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2006.07.012.
- [32] 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.
- [33] J. Ma *et al.*, “The relationship between the chemical state of Pd species and the catalytic activity for methane combustion on Pd/CeO₂,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 10, pp. 2567–2577, 2018, doi: 10.1039/c8cy00208h.
- [34] A. Toso, S. Colussi, S. Padigapaty, C. de Leitenburg, and A. Trovarelli, “High stability and activity of solution combustion synthesized Pd-based catalysts for methane combustion in presence of water,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 230, no. February, pp. 237–245, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.02.04.
- [35] A. Trovarelli and J. Llorca, “Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 7, pp. 4716–4735, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01246.
- [36] H. X. Mai *et al.*, “Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 51, pp. 24380–24385, 2005, doi: 10.1021/jp055584b.
- [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, doi: 10.1126/science.1240148.

- [38] M. Luo, Z. L. Yan, L. Jin, “Structure and redox properties of $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ mixed oxides and their catalytic activities for CO, CH₃OH and CH₄ combustion,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 260, no. 1–2, pp. 157–162, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2006.07.012.
- [39] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, and R. Pirone, “Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 197, pp. 125–137, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.12.030.
- [40] S. Ballauri, E. Sartoretti, C. Novara, F. Giorgis, M. Piumetti, D. Fino, N. Russo, S. Bensaid, “Wide range temperature stability of palladium on ceria-praseodymia catalysts for complete methane oxidation”, *Catalysis Today*, vol. 390-391, pp. 185-197, 2022, doi: 10.106/j.cattod.2021.11.035.
- [41] <https://www.anton-paar.com/it-it/>, (accessed October 2022)
- [42] https://www.micromeritics.com/Repository/Files/TriStar_II_3020_Service_Manual.pdf (accessed October 2022)
- [43] G. Grzybek, P. Stelmachowska, S. Gudykaa, P. Indykaa, Z. Sojkaa, N. Guillén-Hurtado, V. Rico-Pérez, A. Bueno-López, A. Kotarba, “Strong dispersion effect of cobalt spinel active phase spread over ceria for catalytic N₂O decomposition: The role of the interface periphery”, *Appl. Catal. B Environ.* 180, pp. 622-528, 2016.
- [44] J.C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, “Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, pp. 1319–1324, 2000.
- [45] <https://www.thermofisher.com/it/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table.html> (accessed November 2022).
- [46] B.M Reddy, A. Khan, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Loridant, J.-C. Volta B.M., Structural characterization of CeO₂-TiO₂ and V₂O₅/CeO₂-TiO₂ catalysts by Raman and XPS techniques, *J. Phys. Chem. B* 107, pp. 5162–5167, 2003.
- [47] E. Poggio-Fraccari, G. Baronetti, F. Marín, “Pr³⁺ surface fraction in CePr mixed oxides determined by XPS analysis”, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* 222, pp. 1-4, 2018.
- [48] T. Pillo, R. Zimmermann, P. Steiner, S. Hüfner, “The electronic structure of PdO found by photoemission (UPS and XPS) and inverse photoemission” *Condens. Matter* 9, pp 3987-3999, 1997.
- [49] “Carbon Dioxide Emissions Factor, kg CO₂ per MWh,” *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*. <https://ourworldindata.org/grapher/carbon-dioxide-emissions-factor> (Accesso Settembre 2022).
- [50] “Methane emissions by sector”, <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector> (Accesso Settembre 2022).

Ringraziamenti

In primo luogo, desidero ringraziare il prof. Samir Bensaid per avermi dato l'opportunità di svolgere un lavoro tesi su tematiche che mi appassionano e mi stanno a cuore. Dei doverosi ringraziamenti vanno a Sabrina Bellauri e ad Enrico Sartoretti per avermi aiutata in questi mesi di lavoro, dimostrando sempre massima disponibilità e professionalità. Grazie davvero.

Tra le persone a me care vorrei partire ringraziando i miei genitori. Grazie mamma per tutte le volte che hai sempre creduto in me, insegnandomi il valore del dovere e del sacrificio. Grazie papà per le nostre passeggiate in montagna dove ho imparato a non mollare mai finché non si giunge alla cima.

Grazie Jessica per tutto l'affetto e il supporto che mi hai sempre dato, non so che farei senza di te. Grazie Sandra per avermi aiutata non solo in questo percorso ma nella vita, sei una sorella per me.

Grazie agli Amici, quelli veri. La nostra amicizia ha ormai superato il decennio da molto e non so francamente come abbiate fatto a sopportarmi per tutto questo tempo! Grazie soprattutto a te, Laura.