

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 particolato
carbonioso mediante materiali a base di
ceria: effetti del doping con lantanio e
praseodimio**



Relatori

Prof. Samir Bensaid
Prof. Enrico Sartoretti

Candidato
Valeria Macaluso

Luglio 2023

Indice

1. Introduzione	6
1.1 Il problema dell'inquinamento	6
1.2 L'abbattimento degli inquinanti sugli autoveicoli.....	11
1.3 Proprietà della ceria.....	14
2. Materiali e metodi	18
2.1 Preparazione dei campioni	18
2.2 Tecniche di caratterizzazione	19
2.2.1 Diffrazione dei raggi X (XRD).....	19
2.2.2 Fisisorbimento di N ₂ (BET).....	21
2.2.3 Riduzione a temperatura programmata (H ₂ -TPR).....	24
2.2.4 Desorbimento a temperatura programmata (NH ₃ -TPD).....	25
2.3 Test catalitici	27
2.3.1 Test di abbattimento del particolato	28
3. Risultati	31
3.1 Influenza del contenuto di Lantanio sulle proprietà della ceria SCS	31
3.1.1 Test catalitici.....	31
3.1.2 Diffrazione dei raggi X (XRD).....	34
3.1.3 Fisisorbimento di N ₂ (BET).....	35
3.1.4 Riduzione a temperatura programmata (H ₂ -TPR).....	36
3.1.5 Desorbimento a temperatura programmata (NH ₃ -TPD).....	38
3.2 Influenza della quantità di glicina nella sintesi SCS	40
3.2.1 Test catalitici.....	40
3.2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD).....	42
3.2.3 Fisisorbimento di N ₂ (BET).....	43
3.2.4 Riduzione a temperatura programmata (H ₂ -TPR).....	44
3.2.5 Desorbimento a temperatura programmata (NH ₃ -TPD).....	45
3.3 Effetto del tipo di sintesi sulle proprietà della ceria dopata con lantanio e praseodimio	47
3.3.1 Test catalitici.....	47
3.3.2 Diffrazione dei raggi X (XRD).....	58
3.3.3 Fisisorbimento di N ₂ (BET).....	60
3.3.4 Riduzione a temperatura programmata (H ₂ -TPR).....	61
3.3.5 Desorbimento a temperatura programmata (NH ₃ -TPD).....	63
4. Conclusioni	65
5. Riferimenti bibliografici	67
6. Ringraziamenti	71

Abstract

A causa della maggiore consapevolezza dei potenziali effetti degli inquinanti sull'ambiente e sulla salute, negli ultimi anni sono stati svolti importanti sforzi per sviluppare un sistema di rimozione del particolato prodotto dai veicoli diesel. Queste particelle vengono raccolte in un filtro posto nel tubo di scarico, su cui viene spesso depositato un catalizzatore per abbassare la temperatura di combustione del particolato. In alternativa ai costosi metalli nobili, sono stati proposti catalizzatori caratterizzati dall'utilizzo di ossidi misti e in particolar modo dell'ossido di cerio. Le eccellenti proprietà redox e la disponibilità di ossigeno chemiadsorbito sono i fattori più importanti che rendono la ceria uno tra i catalizzatori più attivi per l'ossidazione del particolato. L'ossidazione catalitica del particolato è una complessa reazione che si verifica alle interfacce di un contatto trifase tra la particella solida di particolato, il catalizzatore solido ed i reagenti gassosi (O_2 , NO_2). Un modo per migliorare ulteriormente le proprietà dei materiali a base di ceria può essere l'aggiunta di dopanti nel suo reticolo cristallino, tra cui il lantanio ed il praseodimio. Nel presente lavoro sono stati sintetizzati quattro ossidi a base di ceria contenenti quantità crescenti di lantanio, un ossido misto di Ce e Pr equimolare e un ossido ternario misto Ce-Pr-La mediante sintesi SCS. Questi materiali sono stati studiati con le varie tecniche di caratterizzazione e confrontati sia con gli ossidi puri per studiare gli effetti del doping, sia con gli stessi ossidi misti preparati attraverso sintesi idrotermale (NC) per constatare se la differente tecnica di sintesi comporta una modifica delle proprietà. I test per la valutazione dell'attività di ossidazione del particolato, effettuati in contatto stretto e in contatto blando, hanno evidenziato che l'attività di ossidazione del particolato in condizioni di contatto blando è leggermente inferiore a quella in contatto stretto per tutti i catalizzatori. Ciò è dovuto ad una minore omogeneità, ovvero allo scarso contatto tra particolato e catalizzatore, che svolge un ruolo fondamentale in questa applicazione. I risultati hanno evidenziato che la ceria dopata con il 10% di La ha prestazioni paragonabili alla ceria pura, mentre l'aumento del contenuto di La ha comportato un peggioramento dell'attività catalitica. I due catalizzatori ottenuti con quantità stechiometrica e con eccesso di glicina hanno mostrato simili risultati; nonostante i due materiali abbiano differenti aree, morfologie e tipo di contatto con il particolato, intrinsecamente il sito catalitico ha la stessa attività. Il campione di CeO_2 (NC), rispetto alla CeO_2 (SCS), ha un'area superficiale molto minore e questo effetto ha provocato una riduzione dell'attività; invece, $Ce_{50}La_{50}$ (NC) in cui l'area superficiale diminuisce meno, l'effetto della morfologia risulta essere l'aspetto dominante. Inoltre, confrontando il campione di $Ce_{50}La_{50}$ (NC) con $Ce_{50}La_{50}$ (SCS), la presenza di superfici esposte più reattive influisce positivamente sulla reazione di ossidazione del particolato, con un conseguente aumento dell'attività catalitica. Pertanto, tra tutti i catalizzatori il $Ce_{50}La_{50}$ (NC) è risultato il più performante mostrando una T_{50} pari a $385\text{ }^{\circ}C$, che sottolinea un'eccellente attività di ossidazione del particolato.

1. Introduzione

1.1 Il problema dell'inquinamento

Oggigiorno l'inquinamento atmosferico rappresenta una delle principali problematiche che mettono a rischio la salute dell'uomo e dell'intero pianeta. L'inquinamento atmosferico è determinato dalla diffusione di polveri sottili e gas in atmosfera, pertanto le grandi aree urbane dove si concentrano industrie, traffico e riscaldamento sono le aree più colpite, come è riportato in figura 1.1. Le polveri possono differenziarsi in particelle primarie e secondarie. Le polveri primarie vengono immesse in quanto tali in atmosfera, le secondarie si formano in quest'ultima attraverso trasformazioni chimiche e fisiche coinvolgenti altri inquinanti. Nell'ambiente urbano, la maggior parte delle particelle secondarie sono costituite da solfati e nitrati formati da reazioni coinvolgenti biossido di zolfo e ossidi di azoto.

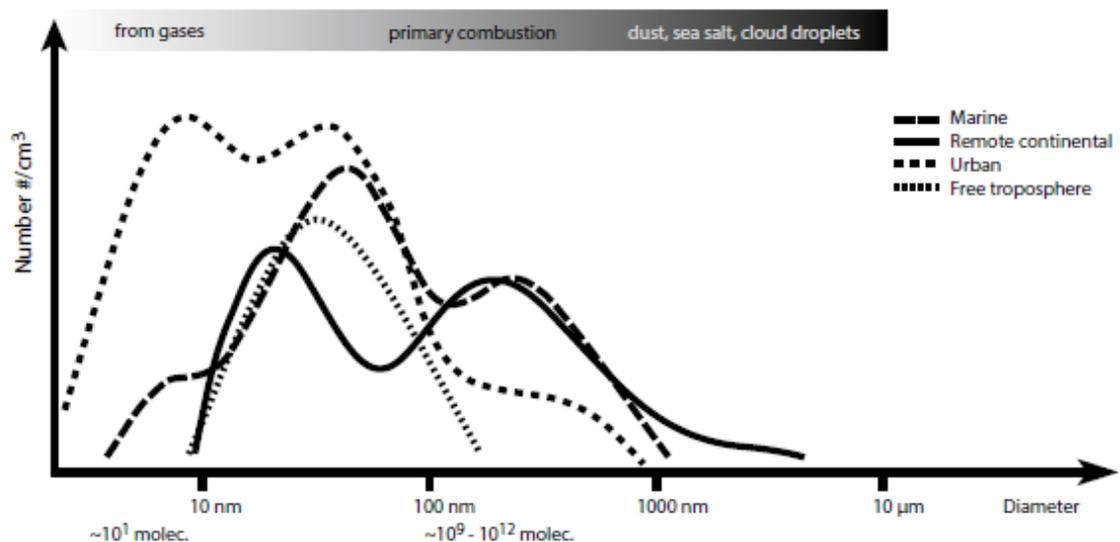


Figura 1.1 Distribuzione dimensionale di particelle atmosferiche in ambienti differenti, tratta da Eva Emanuelsson, *Formation, ageing and thermal properties of secondary organic aerosol*

L'inquinamento atmosferico ha diverse fonti, sia naturali, tra cui le eruzioni vulcaniche, sia antropiche cioè prodotte dall'attività umana. Per fonti antropiche si intendono, per esempio: il trattamento dei rifiuti, l'agricoltura, l'utilizzo di solventi nell'industria chimica e mineraria e l'utilizzo di combustibili fossili nella produzione di elettricità, nei trasporti, nell'industria e nelle abitazioni. L'uso di combustibili fossili è una delle principali fonti di inquinamento e cambiamenti climatici, in quanto la combustione di carbone, petrolio e gas produce anidride carbonica e ossido di azoto che vengono rilasciati in atmosfera. Pertanto, l'inquinamento atmosferico e il cambiamento climatico sono due fenomeni strettamente collegati. Il meccanismo che si instaura è duplice. Da un lato le variazioni delle condizioni meteorologiche, dovute ai cambiamenti climatici, possono alterare la dispersione, la deposizione, la formazione di inquinanti nell'atmosfera e la loro ricaduta al suolo. Dall'altro lato gli inquinanti interagiscono con i gas serra, potenziandone gli effetti. Questi fattori provocano fenomeni atmosferici estremizzati con

alluvioni, desertificazione e scioglimento dei ghiacciai con impatti su tutte le attività umane e sugli ecosistemi naturali.

I combustibili fossili, di particolare interesse nel campo automotive e per lo scopo della tesi stessa, in presenza di reazioni di combustione completa portano alla formazione di acqua e di biossido di carbonio, che intervengono sull'effetto serra, ma non presentano caratteristiche di tossicità. In realtà il processo di combustione genera una serie di sostanze inquinanti pericolose per la salute e l'ambiente per tre motivi essenziali:

1. Il processo di combustione è incompleto e ciò porta alla presenza nel gas di combustione di CO, idrocarburi incombusti o parzialmente ossidati, particelle carboniose ed agglomerati di esse;
2. Le condizioni del processo innescano reazioni secondarie indesiderate che coinvolgono l'azoto atmosferico per produrre principalmente NO e NO₂;
3. Le impurezze o gli additivi presenti in varia misura nei combustibili determinano emissioni ad essi associati come SO₂, NO_x, polveri inorganiche e gas acidi.

L'aria in uscita dai processi di combustione può quindi presentare quantità significative di sostanze inquinanti e deve essere trattata con appositi processi prima di essere scaricata in atmosfera, dal momento che tali sostanze possono provocare un forte danno sia alla salute umana che all'ambiente.

Il particolato PM (Particulate Matter), costituito da una miscela complessa di sostanze organiche e inorganiche presenti nell'atmosfera sia in fase solida che liquida, è spesso visto come il più critico degli inquinanti generato dai processi di combustione. Le dimensioni fisiche, la morfologia e la composizione chimica del particolato sono molto eterogenee, dipendono dalle caratteristiche delle molteplici fonti di produzione e dalle condizioni chimico – fisiche dell'ambiente in cui si forma. Il particolato in genere presenta un'elevata distribuzione delle dimensioni, della densità e della forma. Le particelle, generalmente, non hanno forma sferica anche se vengono modellate in quanto tali. Ci si riferisce, quindi, ad un diametro "equivalente", il cosiddetto diametro aerodinamico che è definito come il diametro di una particella sferica con una densità unitaria – 1 g/cm³ – con velocità di sedimentazione uguale a quella della particella in questione. La velocità di deposizione delle particelle in atmosfera, e quindi il loro tempo di permanenza nell'ambiente, è direttamente proporzionale al diametro aerodinamico. Anche la deposizione nei polmoni è legata a questo parametro. Sulla base della dimensione le particelle possono essere differenziate in ultrafini, fini e grandi come illustrato in figura 1.2 [1].

- Particelle ultrafini, di dimensioni inferiori a 0,1 µm. Queste particelle tendono a formarsi prevalentemente per condensazione di vapori quali vapori metallici generati durante le eruzioni vulcaniche, nell'industria metallurgica o quali i composti organici volatili (COV). Le particelle ultrafini costituiscono la frazione più numerosa del particolato e sono caratterizzate da un breve tempo di vita medio perché tendono a trasformarsi in particelle fini attraverso meccanismi di coagulazione (due particelle più piccole si fondono in una più grande) e di condensazione (molecole gassose si condensano sulle particelle già formate).
- Particelle fini, nel range compreso tra 0,1 e 1-3 µm. La concentrazione di queste particelle tende a crescere a causa dei lenti processi di deposizione e coagulazione. Questa porzione di particelle è costituita, oltre che da particelle generate da aggregati di particelle più piccole, anche da particelle provenienti da processi di combustione incompleti.

- Particelle grandi, di dimensioni maggiori di 1-3 μm . Questa frazione è caratterizzata da un numero limitato di particelle di grande dimensione che hanno una breve vita media a causa dei veloci processi di deposizione e impatto. Tipicamente questa frazione è costituita da particelle generate da fenomeni meccanici di erosione e abrasione, come nel caso di eruzioni vulcaniche.

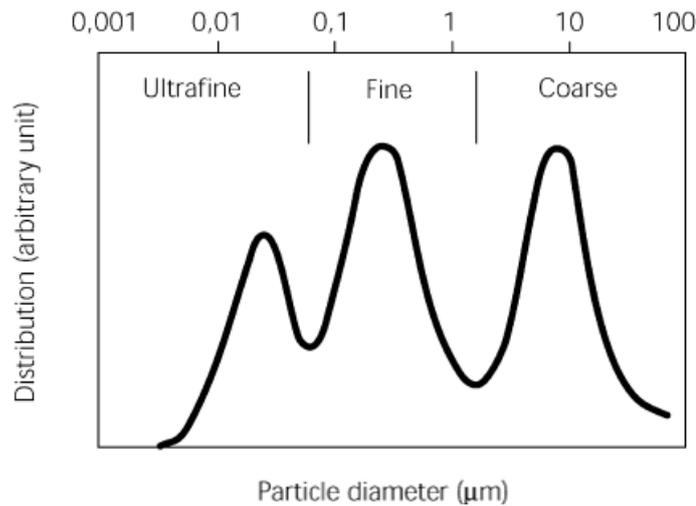


Figura 1.2 Distribuzione dimensionale del particolato in atmosfera, tratta da Jes Fenger, *Urban air quality*, 1999.

La dimensione delle particelle determina anche quale tratto dell'albero respiratorio possa essere raggiunto con maggiore probabilità [2], come è illustrato in figura 1.3. Le particelle più grandi di 10 μm si depositano quasi esclusivamente a livello di naso e gola ed il loro impatto sulla salute è modesto, sia perché si depositano nelle vie aeree superiori, sia perché possono essere meno tossiche. Mentre le particelle fini ed ultrafini sono in grado di penetrare più in profondità fino a raggiungere gli alveoli dove avvengono gli scambi gassosi con il circolo sanguigno, e tramite questo, possono essere anche trasportate in organi distanti. Inoltre, le particelle fini ed ultrafini, a parità di massa, hanno una superficie molto più grande di quella delle particelle di maggiore diametro e possono fungere da vettori di una notevole quantità di sostanze tossiche verso le parti più profonde dei polmoni. Per questo motivo, si ritiene che le particelle ultrafini siano le più tossiche. In generale, più le particelle riescono ad arrivare in profondità e minori diventano le possibilità che l'organismo riesca ad eliminarle, mentre aumentano le probabilità che si inneschino fenomeni di tossicità diretta e/o indiretta che danno luogo a infiammazioni sia nei polmoni sia in organi distanti.

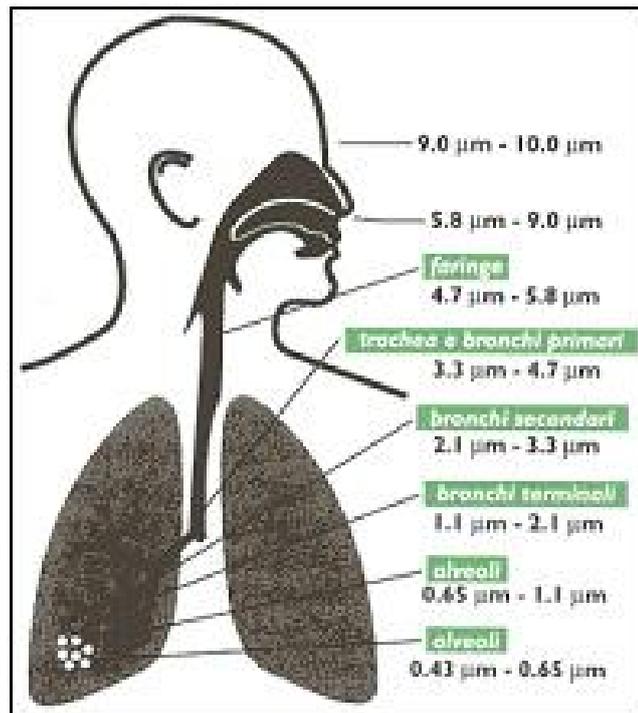


Figura 1.3 Livello di deposizione delle particelle nelle vie respiratorie, tratto da “le polveri atmosferiche”, Agenzia provinciale per la protezione dell’ambiente, www.appa.provincia.tn.it/aria/qualita_aria_sezione/documentazione_divulgativa_aria/-Inquinanti_principali/pagina27.html

L’importanza del controllo delle emissioni è aumentata in modo considerevole negli ultimi due decenni a causa della crescita industriale e della maggiore consapevolezza dei potenziali effetti degli inquinanti sulla salute umana. La prima normativa europea che introdusse limiti per le emissioni dei veicoli a motore fu la 20/220/CEE (Regolamento ECE 15). Questo regolamento fu modificato negli anni, dalla sigla Euro 0 (identifica i veicoli sprovvisti di catalizzatori) fino all’attuale euro 6, abbassando di volta in volta le soglie. Tali soglie da rispettare coprono un’ampia gamma di emissioni inquinanti, tra cui il monossido di carbonio (CO), idrocarburi non metanici e idrocarburi totali, ossidi di azoto (NO_x) e particolato (PM). L’evoluzione degli standard di emissione dell’UE (denominati con EURO-X, dove la lettera X indica un numero crescente con la data) sia per i motori leggeri diesel e benzina, sia per i veicoli pesanti (HDV heavy-duty vehicles) sono riassunti rispettivamente nelle tabelle 1.1 e 1.2 [3].

Tabella 1.1 Norme sulle emissioni Euro-X, per motori leggeri diesel e benzina

	Data	CO g km ⁻¹	HC g km ⁻¹	HC + CO g km ⁻¹	NOx g km ⁻¹	PM g km ⁻¹	PN Numero di particelle km ⁻¹
Benzina							
Euro 1	1992	2,72	-	0,97	-	-	-
Euro 2	1996	2,2	-	0,5	-	-	-
Euro 3	2000	2,3	0,2	-	0,15	-	-
Euro 4	2005	1,0	0,1	-	0,08	-	-
Euro 5	2009	1,0	0,1	-	0,06	0,005	-
Euro 6	2014	1,0	0,1	-	0,06	0,005	6 x 10 ¹¹
Diesel							
Euro 1	1992	2,72	-	0,97	-	-	-
Euro 2, IDI	1996	1,0	-	0,7	-	0,08	-
Euro 2, DI	1996	1,0	-	0,9	-	0,10	-
Euro 3	2000	0,64	-	0,56	0,5	0,05	-
Euro 4	2005	0,5	-	0,3	0,25	0,025	-
Euro 5a	2009	0,5	-	0,23	0,18	0,005	-
Euro 5b	2011	0,5	-	0,23	0,18	0,005	6 x 10 ¹¹
Euro 6	2014	0,5	-	0,17	0,18	0,005	6 x 10 ¹¹

Tabella 1.2 Standard UE sulle emissioni per i motori diesel HDV

	Data	CO g kWh ⁻¹	HC g kWh ⁻¹	NOx mg kWh ⁻¹	PM g kWh ⁻¹	PN Numero di particelle kWh ⁻¹	Fumo m ⁻¹
Euro 1, < 85 kW	1992	4,5	1,1	8,0	612	-	-
Euro 1, > 85 kW	1992	4,5	1,1	8,0	360	-	-
Euro 2a	1996	4,0	1,1	7,0	250	-	-
Euro 2b	1998	4,0	1,1	7,0	150	-	-
Euro 3	2000	2,1	0,66	5,0	100	-	0,8
Euro 4	2005	1,5	0,46	3,5	20	-	0,5
Euro 5	2008	1,5	0,46	2,0	20	-	0,5
Euro 6	2013	1,5	0,13	0,4	10	8 x 10 ¹¹	-

1.2 L'abbattimento degli inquinanti sugli autoveicoli

In condizioni di idealità, una reazione di combustione porta alla formazione di anidride carbonica e acqua. Tuttavia, ciò non accade quasi mai poiché si formano sottoprodotti indesiderati e nocivi per l'organismo che variano in base alla tipologia di motore in considerazione. Risulta pertanto necessario fare una distinzione tra motori a benzina o ad accensione comandata e motori diesel o ad accensione per compressione. Per i motori a benzina, le principali specie inquinanti sono gli idrocarburi incombusti (HC), il monossido di carbonio (CO) e gli ossidi di azoto (NO_x). Mentre nel caso dei motori diesel, gli inquinanti che costituiscono un problema sono gli NO_x, il particolato e piccole quantità di CO e HC. Per questo motivo i veicoli Diesel sono dotati di un complesso apparato di post-trattamento in grado di mantenere le emissioni entro i limiti.

Tra le tecniche di post-trattamento, per l'ossidazione degli idrocarburi incombusti e del monossido di carbonio in uscita dal gas di scarico, sono di particolare importanza il catalizzatore a tre vie o *three-way catalyst* (3WC) ed il diesel oxidation catalyst (DOC). Il catalizzatore è solitamente definito come una sostanza che influenza la velocità di una reazione chimica ma non è uno dei reagenti originali o dei prodotti finali, il che significa che non viene consumato nel corso della reazione.

I fattori chiave per un catalizzatore sono:

- L'attività che si riferisce alla capacità del catalizzatore di aumentare la velocità di reazione;
- La selettività che si riferisce alla capacità del catalizzatore di accelerare determinate reazioni rispetto ad altre;
- La stabilità cioè quanto il catalizzatore è in grado di resistere nel tempo, in seguito a cicli di riscaldamento e raffreddamento, alla presenza di acqua o altre sostanze che possono eventualmente "avvelenarlo" e renderlo meno stabile.

Nel campo dell'automotive, un sistema catalitico è costituito da diversi componenti:

- External shell o canister;
- Substrato (monolita ceramico a nido d'ape o metallico);
- Washcoat o carrier (ad esempio $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$);
- Un metallo prezioso come Pt, Pd, Rh.

Il DOC fornisce un controllo molto efficace delle emissioni di HC e CO, con efficienze superiori al 90%. L'attività di ossidazione degli idrocarburi del DOC si estende a composti come gli idrocarburi polinucleari aromatici o la frazione SOF (soluble organic fraction) del particolato [4]. L'ossidazione catalitica della frazione organica estratta SOF si traduce in una riduzione delle emissioni di PM. L'efficienza di conversione del particolato varia tipicamente tra il 15% ed il 30% a seconda del contenuto di SOF delle particelle.

Nei motori Diesel che funzionano sempre in condizioni magre (l'aria è in eccesso rispetto al rapporto stechiometrico tra aria e combustibile), non è possibile utilizzare un catalizzatore a 3 vie per ridurre gli NO_x (a causa dell'alta concentrazione di O₂), per cui è necessario prevedere una sezione di post-trattamento dei gas di scarico, la quale si compone sostanzialmente dalla combinazione di queste soluzioni:

- DPF (*diesel particulate filter*): funziona come un filtro meccanico, bloccando le particelle solide dal flusso di gas combusti, come mostra la figura 1.5. Il DPF

utilizza tipicamente un substrato del filtro antiparticolato del tipo “wall-flow” in cordierite o SiC (carburo di silicio) o AT (titanato di alluminio), con canali alternativamente chiusi alle estremità per forzare il gas attraverso le pareti porose, dove le particelle sono intrappolate meccanicamente [5]. La filtrazione avviene dapprima attraverso la parete porosa mediante la cosiddetta *depth filtration*. Successivamente, una volta saturato il primo strato del mezzo poroso, il particolato inizia ad accumularsi sulla superficie della parete contribuendo in modo significativo al meccanismo di filtrazione attraverso la cosiddetta *cake filtration* [6]. Infine, il particolato accumulato deve essere bruciato periodicamente per consentirne la rigenerazione.

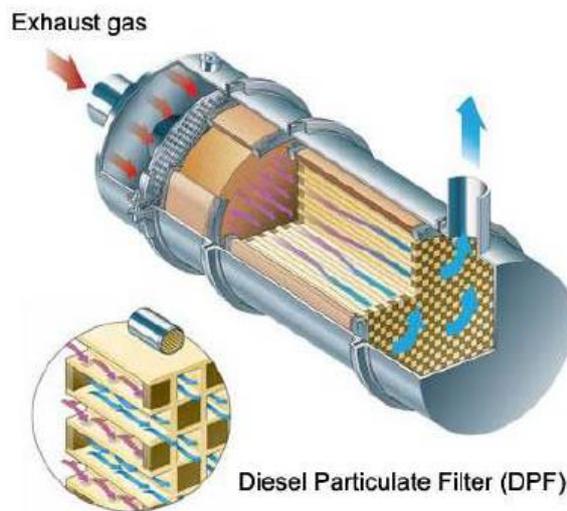
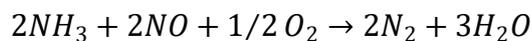


Figura 1.5 Rappresentazione e principio di funzionamento del DPF, tratto da M. J. Lázaro, M. E. Gálvez et al, Catalytic technologies for diesel engines exhaust gas cleaning, 2011

- SCR (selective catalytic reduction): prevede l’iniezione di un agente riducente nel gas a monte del letto catalitico. Questo agente chimico riducente, in genere ammoniaca o urea, ha la tendenza di ridurre gli ossidi di azoto ad azoto atmosferico secondo alcune possibili reazioni, come ad esempio la seguente:



L'urea è generalmente considerata l'agente riducente selettivo più sicuro e meno tossico. Secondo lo studio di M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann [7], uno dei principali svantaggi che presenta l'urea è l'alto punto di congelamento. La soluzione eutettica utilizzata nello studio ha una concentrazione di 32,5% di urea e un punto di congelamento di $-11^{\circ}C$. Ciò pone problemi tecnici nell'uso invernale, ed è pertanto stato suggerito di utilizzare l'urea solida. Il suo utilizzo richiede un'unità di dosaggio che è un componente costoso e critico. Inoltre, l'introduzione di urea solida nel flusso di gas di scarico e l'operazione di miscelazione sono molto più difficili da ottenere rispetto alla soluzione di urea.

In alternativa all'urea solida, per garantire conformità alle normative sulle emissioni, in particolare relative agli NOx, l'industria automobilistica ha proposto diverse architetture di post-trattamento. Durante il funzionamento del motore,

l'urea liquida potrebbe subire diverse reazioni secondarie indesiderate, producendo depositi solidi sulle pareti dei sistemi di scarico, introducendo così problemi di affidabilità a lungo termine. Un recente studio [8] ha proposto l'utilizzo di sistemi di dosaggio senza nebulizzatore assistito ad aria in combinazione con dispositivi di miscelazione dedicati, a causa delle dimensioni limitate dei tubi di scarico delle autovetture. Vengono analizzati due sistemi di post-trattamento diesel, progettati per soddisfare gli standard sulle emissioni Euro 6, costituiti da un *closed-coupled DOC* seguito da un catalizzatore SCR posizionato su un DPF, noto anche come *SCR on filter* (SCRoF o SCRF), in modo tale da diminuire lo spazio necessario. Gli esperimenti hanno evidenziato differenze significative in termini di efficienza di conversione degli NOx tra i due sistemi, soprattutto nel funzionamento a bassa temperatura, dimostrando che tali differenze sono principalmente dovute alla diversa progettazione dei sistemi di miscelazione.

Pertanto, gli svantaggi dell'SCR includono costi elevati, requisiti di spazio e generazione di emissioni di ammoniaca. Invece, il principale vantaggio dell'SCR, che ha contribuito alla sua diffusione nelle applicazioni industriali, è l'elevata efficienza di conversione degli NOx, raggiungendo il 90%.

- Un'alternativa all'SCR è l'LNT (Lean NOx Trap), che prevede l'utilizzo di ossidi di bario o di lantanio, e funziona come una trappola in grado di chemiadsorbire l'NO₂ formato dall'ossidazione catalitica in condizioni operative magre. Quando viene iniettato ulteriore carburante, viene indotta la riduzione dei nitrati ad azoto e l'adsorbente viene rigenerato. Una delle composizioni più studiate è un sistema Pt-Ba supportato su α -Al₂O₃, come illustrato in Figura 1.6.

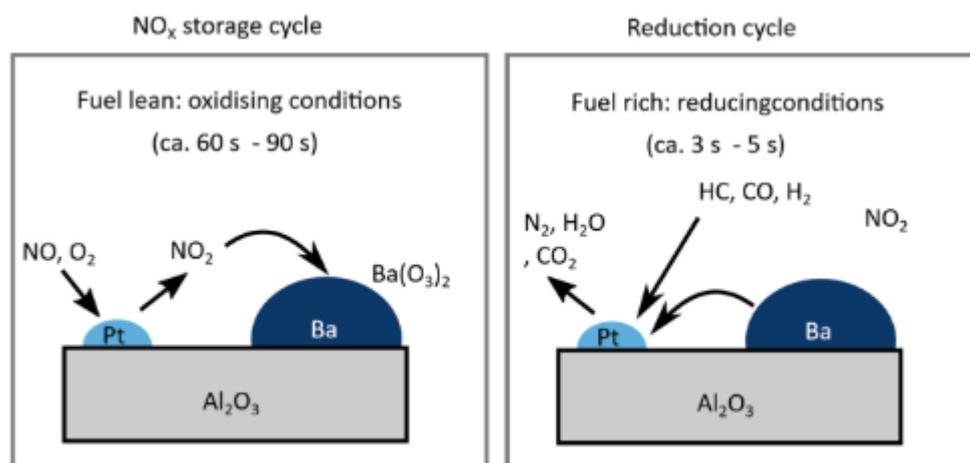


Figura 1.6 Stoccaggio e riduzione di NOx su catalizzatore Pt-Ba/Al₂O₃: fase magra (a sinistra) e fase ricca (a destra), tratto da D. Maizak, T. Wilberforce, A.G. Olabi, DeNOx removal techniques for automotive applications – A review, 2020

Oltre all'utilizzo di dispositivi di post-trattamento, come quelli appena descritti, è fondamentale ridurre le emissioni in uscita dal motore agendo sul processo di combustione, ad esempio attraverso il ricircolo dei gas di scarico.

1.3 Proprietà della ceria

Come già accennato precedentemente, l'utilizzo dei catalizzatori è di fondamentale importanza. Gli elementi delle terre rare ed i loro ossidi rivestono un ruolo rilevante in tale scenario, infatti, si prevede che il relativo consumo su scala globale aumenterà da 208,25 tonnellate nel 2019 a 304,68 tonnellate previste entro il 2025 come illustrato in figura 1.7.

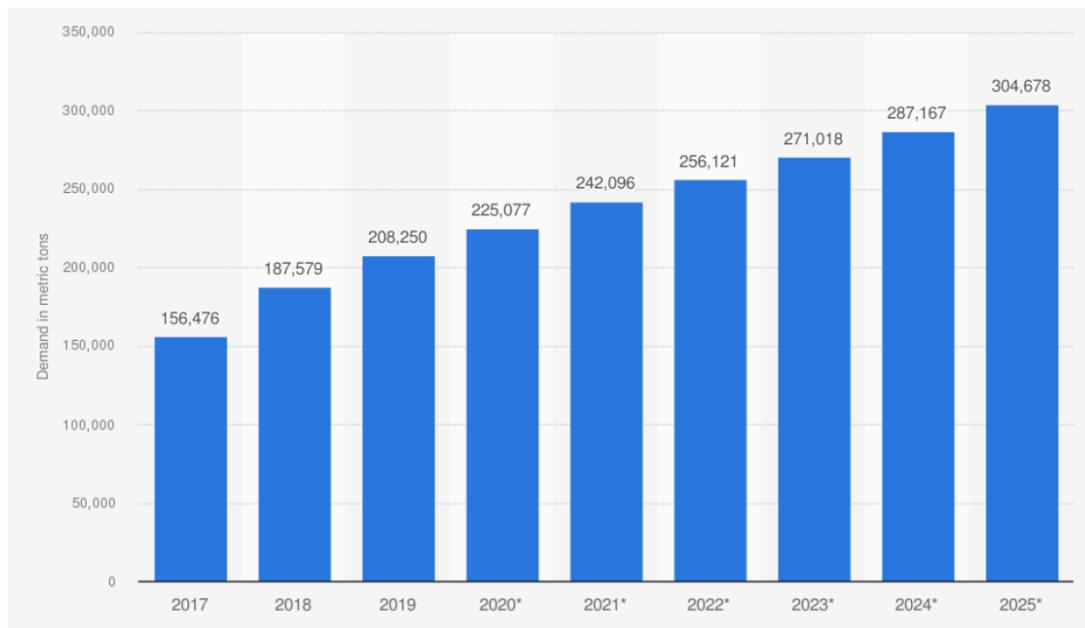


Figura 1.7 Distribuzione mondiale della richiesta di ossidi di terre rare dal 2017 al 2025, tratto da “Global rare earth oxide demand 2017-2025”, statista, <https://www-statista-com.ezproxy.biblio.polito.it/statistics/1114638/global-rare-earth-oxide-demand/>

Negli ultimi decenni sono stati pubblicati numerosi articoli, tra cui lo studio di C. Sun, H. Li, e L. Chen [9], riguardanti catalizzatori caratterizzati dall'utilizzo di ossidi misti e in particolare modo dell'ossido di cerio, in alternativa ai costosissimi metalli nobili.

L'ossido di cerio CeO_2 , detto anche ceria, cristallizza nella struttura cristallina della fluorite caratterizzata da un reticolo cubico a facce centrate (CFC). In questa struttura (mostrata schematicamente nella figura 1.8), ciascun catione di cerio Ce^{4+} è coordinato da otto anioni equivalenti di ossigeno O^{2-} più vicini, mentre ogni anione di ossigeno è coordinato tetraedricamente da quattro cationi di cerio più vicini.

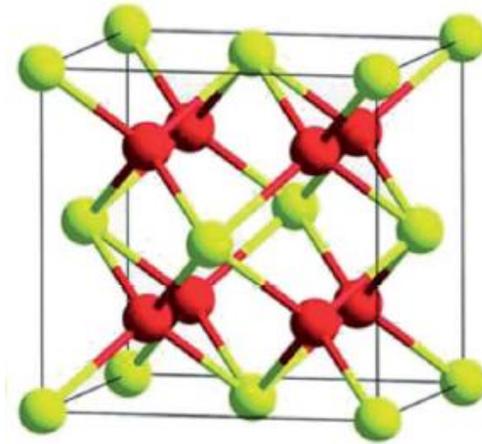


Figura 1.8 Rappresentazione della struttura cristallina tipica della ceria in cui gli atomi di cerio sono rappresentati in giallo e gli atomi di ossigeno in rosso, tratto da K. RB Singh, V. Nayak, T. Sarkar and R. P. Singh, *Cerium oxide nanoparticles: properties, biosynthesis and biomedical application*, 2020.

Un altro aspetto interessante della ceria è la possibilità di ottenere diverse morfologie, tra cui cubi, bastoncini o rods e ottaedri. Ciascuna di queste forme, illustrate in figura 1.9, espone preferenzialmente diversi piani cristallini sulla superficie:

- (100) tipico nei cubi: più reattivi e termodinamicamente meno stabili [10]
- (110) abbondanti nei rods
- (111) tipico degli ottaedri

pertanto le proprietà dipendono dall'abbondanza dei piani in superficie.

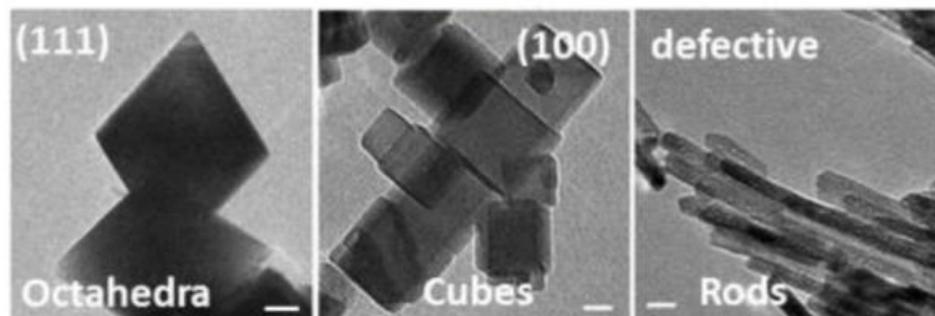


Figura 1.9 Immagini rappresentative TEM delle tre nanoforme: (111) ottaedri, (100) cubi e (110) rods, tratto da Z. Wu, A. K. P. Mann, M. Li, and S. H. Overbury, *Spectroscopic Investigation of Surface-Dependent Acid–Base Property of Ceria Nanoshapes*, 2015.

Nel reticolo dell'ossido di cerio possono essere presenti diversi tipi di difetti, tra cui le vacanze di ossigeno che svolgono un ruolo significativo nella reattività della superficie per l'ossidazione catalitica del monossido di carbonio. Questa maggiore attività è spesso attribuita alla capacità di accumulo di ossigeno (*oxygen storage capacity*), che è strettamente legata alla facilità con cui il cerio può cambiare stati di ossidazione. A tal proposito, infatti, l'energia di formazione delle vacanze di ossigeno è maggiore sul piano (111) rispetto ai piani (110) e (100). D'altra parte, i rods ed i cubi espongono i piani (100)

e (110) che contengono una maggiore concentrazione di vacanze di ossigeno, consentendo un facile movimento dell'anione di ossigeno nel reticolo.

Esistono diversi percorsi di reazione che possono avvenire con i catalizzatori, alcuni dei quali sono caratteristici di certi materiali, come ad esempio il meccanismo di Mars–van Krevelen [11] nel caso dei materiali a base di ceria, nel quale la molecola che deve essere ossidata sfrutta l'ossigeno del catalizzatore per reagire e formare CO_2 , le vacanze di ossigeno così create vengono ripristinate successivamente dall'ossigeno gassoso. Quindi non c'è una reazione diretta tra l'ossigeno molecolare gassoso e la molecola che deve essere ossidata, ma entrambi reagiscono con il catalizzatore secondo un ciclo che è appunto chiamato ciclo di Mars–van Krevelen. Questo è possibile nei materiali che tollerano la formazione di vacanze di ossigeno (come gli ossidi metallici in cui il metallo ha un proprio ciclo redox) e possono compensare tramite il loro seguente riempimento.

La caratteristica interessante degli atomi della ceria ($[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$) risiede nel fatto che a causa delle energie simili degli stati elettronici 4f e 5d e della barriera elettronica a bassa energia di distribuzione tra i due stati elettronici, la ceria può facilmente passare da uno stato di ossidazione ad un altro (+3 e +4). Durante il processo di formazione delle vacanze di ossigeno, il Ce^{4+} si riduce a Ce^{3+} . Successivamente, quando nel reticolo arriva l'ossigeno proveniente dal gas, il Ce^{3+} viene ossidato e torna ad essere Ce^{4+} pronto per poter essere riutilizzato. Con la rigenerazione del Ce^{4+} le vacanze di ossigeno vengono facilmente colmate. Questa capacità di immagazzinamento e rilascio di ossigeno (OSC), rende il CeO_2 un candidato perfettamente adatto ad agire come catalizzatore redox [12].

Il meccanismo di Mars–van Krevelen è il meccanismo chiave per cui la ceria è utilizzata ormai da decenni come catalizzatore in campo automotive, soprattutto nelle auto a benzina poiché funzionano in modo stechiometrico, quindi la quantità di aria che viene alimentata nel motore è la quantità che reagisce stechiometricamente con il combustibile alimentato. Il meccanismo di controllo e regolazione del combustibile non funziona mai perfettamente, per cui ci saranno degli istanti in cui la miscela è leggermente magra e degli istanti in cui è leggermente ricca. Di conseguenza il gas che arriva al catalizzatore a volte ha dell'ossigeno in eccesso, a volte invece ha dell'ossigeno in difetto, ma ci sono ancora delle molecole che non hanno reagito e che vanno ossidate, ad esempio il CO. In genere se l'ossigeno è in difetto quello che accade è che si blocca l'ultimo step di ossidazione, il passaggio da CO a CO_2 , motivo per cui le macchine a benzina emettono molto CO. Dunque, è importante utilizzare un catalizzatore che ossidi il CO anche in assenza di ossigeno nel gas: la ceria, proprio perché funziona da “spugna di ossigeno”, è il catalizzatore più adatto al raggiungimento di tale scopo.

Le eccellenti proprietà redox e la disponibilità di ossigeno chemiadsorbito, sono i fattori più importanti che rendono la ceria da sola, o in combinazione con altri ossidi metallici, uno tra i catalizzatori più attivi per l'ossidazione del particolato ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$).

L'ossidazione catalitica del particolato [13] è fortemente soggetta alle condizioni di reazione. Ci sono diversi fattori che la possono influenzare: il contatto tra il particolato ed il catalizzatore, l'atmosfera di reazione e la portata del gas di reazione. Il numero di punti di contatto influisce sull'attività catalitica della ceria ed è quindi necessario massimizzare l'interazione tra le particelle di particolato e la superficie del catalizzatore [14]. Un modo per migliorare ulteriormente le proprietà strutturali e fisico-chimiche che governano l'attività dei materiali a base di ceria può essere l'aggiunta di dopanti o l'incorporazione di diversi elementi nel reticolo cristallino [15]. Tra i possibili dopanti, sono interessanti gli elementi delle terre rare contigue al cerio nella tavola periodica, poiché possono essere facilmente incorporati nel reticolo della ceria. In particolare, sono

state recentemente ottenute ottime prestazioni con la ceria dopata con il lantanio, il neodimio [16] ed il praseodimio [17]: questi elementi possono migliorare le proprietà redox della ceria e sono in grado di favorire la generazione e l'efficace trasferimento di specie dell'ossigeno altamente reattive, favorendo l'ossidazione del particolato. Il praseodimio, il neodimio ed il lantanio sono ioni metallici simili al cerio ed essendo tali consentono il loro inserimento nella struttura della ceria senza stravolgerla particolarmente, ma rendendola più difettiva e più reattiva.

Nel presente lavoro, sono stati preparati quattro ossidi a base di ceria contenenti quantità crescenti di lantanio, la ceria-praseodimia equimolare e l'ossido ternario misto ceria-praseodimia-lantania mediante sintesi SCS. Questi materiali sono stati studiati a fondo con le varie tecniche di caratterizzazione e confrontati sia con gli ossidi puri al fine di studiare gli effetti del doping sulla struttura, la morfologia, l'acidità superficiale e le proprietà redox, sia con gli stessi ossidi misti preparati in studi precedenti [16,17] attraverso sintesi idrotermale per constatare se la differente tecnica di sintesi comporti una modifica delle proprietà. Inoltre, l'obiettivo dello studio dell'ossido ternario misto è valutare se realizzando, ad esempio, un campione con il 50% di cerio, il 25% di lantanio ed il 25% di praseodimio si riescono ad ottenere proprietà intermedie degli ossidi in questione.

2. Materiali e metodi

2.1 Preparazione dei campioni

I campioni studiati nel presente lavoro sono stati sintetizzati mediante sintesi SCS (Solution Combustion Synthesis), tramite la quale si possono ottenere dei campioni mesoporosi ad alta area superficiale.

In primo luogo, in un becher è stata preparata una soluzione contenente glicina e il/i nitrato/i utilizzando 50 ml di acqua purificata e deionizzata (acqua milliQ) per evitare che le impurezze presenti nell'acqua possano contaminare il campione e inficiare la sintesi. Il becher, contenente la soluzione, viene posto su un agitatore magnetico fino a completa dissoluzione. A tal punto, si trasferisce la soluzione in un crogiolo al di sopra del quale si posiziona un altro crogiolo al fine di limitare la fuoriuscita del campione e la contaminazione del forno. Come illustrato in figura 2.1, si posiziona il crogiolo contenente la soluzione nel forno in cui viene effettuato un trattamento che prevede una prima rampa di 5°C/min fino a 250°C mantenuta costante per 1 h, e una seconda rampa di 5°C/min fino a 650°C mantenuta costante per 40 minuti. Terminata la sintesi, si lascia raffreddare il crogiolo all'interno del forno aperto, in modo tale da evitare shock termici e si recupera la polvere grattandola delicatamente con una spatola.



Figura 2.1 Posizionamento del crogiolo all'interno del forno per effettuare la sintesi

Per quanto riguarda la preparazione della soluzione dei nitrati, sono stati considerati 20 mmoli di nitrato (cerio da solo, o somma di cerio e lantanio/praseodimio o somma di cerio, lantanio e praseodimio per l'ossido ternario). Invece la quantità di glicina necessaria è stata determinata considerando condizioni stechiometriche. Pertanto, sono stati effettuati dei bilanci al fine di determinare le quantità di nitrati necessarie alla sintesi SCS, considerando le frazioni atomiche e i pesi molecolari dei nitrati esaidrati di cerio $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, lantanio $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e praseodimio $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Le quantità dei nitrati che sono state utilizzate per la preparazione dei campioni sono riportate in tabella 2.1:

Tabella 2.1 Masse dei nitrati di cerio, lantanio e praseodimio utilizzate nella sintesi SCS

Campione	Ce (g)	La (g)	Pr (g)
CeO ₂	8,682	-	-
Ce90La10	7,813	0,867	-
Ce75La25	6,512	2,165	-
Ce50La50	4,343	4,331	-
Ce50Pr50	4,338	-	4,349
Ce50La25Pr25	4,344	2,166	2,177

2.2 Tecniche di caratterizzazione

Le tecniche di caratterizzazione utilizzate per lo studio delle proprietà fisico-chimiche dei catalizzatori sintetizzati sono le seguenti:

- Diffrazione dei raggi X (XRD)
- Fisisorbimento di N₂ (BET)
- Riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR)
- Desorbimento a temperatura programmata (TPD)

2.2.1 Diffrazione dei raggi X (XRD)

La diffrazione dei raggi X è una tecnica che serve a studiare i materiali cristallini, ovvero tutti quei materiali in cui gli atomi sono disposti regolarmente secondo una struttura cristallina, nei quali è possibile andare a identificare dei piani cristallini.

Questa analisi si basa proprio sulla diffrazione dei raggi X: si invia un fascio di raggi X monocromatici sul campione con una certa lunghezza d'onda λ . La diffrazione dei raggi X può avvenire solamente quando il raggio incide il campione con una certa inclinazione θ , che è legata alla distanza interplanare d (relativa ad una certa famiglia di piani) attraverso la legge di Bragg (equazione 2.1):

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

Se $2d \sin \theta$ è un multiplo intero della lunghezza d'onda, avviene il fenomeno di diffrazione e si osserva un'interferenza costruttiva. In caso contrario, ovvero se questa equazione non si verifica, i raggi X non vengono diffratti.

L'analisi XRD è stata effettuata mediante un diffrattometro X'Pert Philips PW3040 usando delle radiazioni $Cu - K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \cdot 10^{-10}m$), una dimensione del passo di $0,013^\circ$ e un tempo di acquisizione di $0,2$ s/passaggio. I picchi dello spettro invece sono stati indicizzati facendo riferimento al database Powder Diffraction Files (International Center of Diffraction Data).

Lo strumento, illustrato schematicamente in figura 2.2, ha:

- una vaschetta all'interno della quale si inserisce una piccola quantità di campione, che si trova in posizione orizzontale e fissa;
- la sorgente di raggi X fissa e orientata verso il campione;
- il detector, che si muove lungo una circonferenza, cambierà l'angolo θ a cui rileva i raggi X diffratti. Questo permette di andare a identificare anche le diffrazioni legate ad altre famiglie di piani.

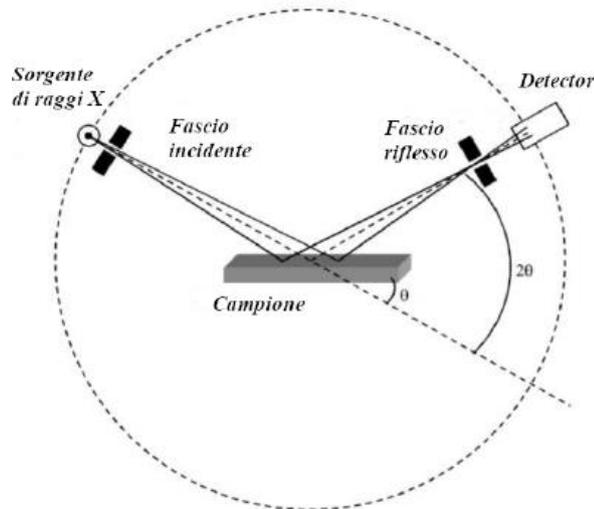


Figura 2.2 Rappresentazione del funzionamento di un diffrattometro per XRD

Al termine della prova, si ottiene il diffrattogramma, che può essere interpretato attraverso un confronto con dei modelli di riferimento e che consente il riconoscimento delle fasi presenti.

La misura della dimensione media dei cristalli (espressa in nm) è stata stimata attraverso l'applicazione della formula di Scherrer o di Debye-Scherrer (equazione 2.2):

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.2)$$

- K indica il fattore di forma, che dipende dalla dimensione dei cristalli, in questo caso è posto pari a 0,9 per approssimare le particelle sferiche (anche se non sempre i cristalli hanno forma sferica)
- λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente
- B è la larghezza a mezza altezza del picco FWHM (rad)
- θ è l'angolo di Bragg (rad)

Tramite questa formula, a partire dall'ampiezza a mezza altezza dei picchi XRD, si può andare a stimare qual è la dimensione dei cristalli, proprio perché la larghezza dipende da quanti piani si propagano in modo regolare nello spazio. Più il picco è largo e più i cristalli sono piccoli, invece nel caso di cristalli molto grandi si ottengono dei picchi molto stretti e appuntiti.

Il principale vantaggio di questa tecnica è la sensibilità alla presenza di diverse fasi cristalline nel campione in esame, quindi è utile per tale scopo. Invece, il principale svantaggio è l'insensibilità e inadeguatezza di tale analisi sia in presenza di fasi amorfe (nel caso in cui i reticoli cristallini non siano ben regolari e sviluppati), sia nel caso di quantità molto piccole di una certa fase all'interno del campione.

2.2.2 Fisisorbimento di N₂ (BET)

Il fisisorbimento di azoto è la tecnica più utilizzata per misurare l'area superficiale specifica. Essa può essere correttamente determinata utilizzando diversi algoritmi, tra cui l'algoritmo BET (Brunauer-Emmett-Teller), che prende il nome dagli scienziati che la idearono. Questo è il modello più utilizzato per estrapolare il valore dell'area superficiale a partire dall'isoterma di adsorbimento ottenuta al termine della prova.

Per prima cosa bisogna valutare la massa di campione e per fare ciò si registrano una serie di pesate nel seguente ordine:

- La prima pesata consiste nel tarare la buretta con la base e l'imbuto di teflon. Nell'imbuto di teflon viene introdotta, con un cucchiaino, una quantità di campione da 50 mg a 100 mg. La quantità dipende dalla densità della polvere, l'importante è non riempire il bulbo oltre la metà e non superare i 100 mg. Tale quantità di polvere viene registrata come *peso 1*.
- La seconda pesata consiste nel tarare la bilancia con la sola base sopra, per poi registrare il peso di buretta + tappo + polvere come *peso 2*.
- La terza pesata prevede prima di effettuare un pretrattamento a 200°C per 2 h e poi di registrare la buretta + tappo + polvere dopo il pretrattamento come *peso 3*. Per effettuare il pretrattamento si inserisce un tubicino metallico dello strumento Micromeritics Flowprep 060 in ogni buretta, in modo che la punta del tubicino sia un po' sopra la metà del bulbo. Utilizzando i supporti metallici appesi al macchinario, illustrato in figura 2.3, si inserisce ciascuna buretta in uno dei buchi chiamati *caution heating* fino a toccare il fondo. Terminato il pretrattamento, si spegne lo strumento e si spostano le burette con i loro supporti nella sezione di *cooling* finché non si saranno raffreddate.

Infine, si calcola il $peso\ 4 = peso\ 1 - peso\ 2 + peso\ 3$, che corrisponde alla polvere rimasta nella buretta dopo il pretrattamento, utile per determinare l'area superficiale espressa come metri quadri di superficie esposta per massa di catalizzatore.

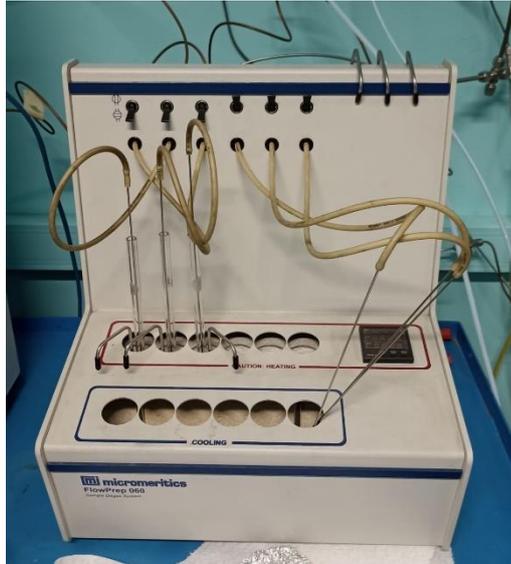


Figura 2.3 Micromeritics Flowprep 060 utilizzato per il pretrattamento della polvere

Successivamente, si posizionano le burette nelle apposite porte dello strumento Micromeritics Tristar II, mostrato in figura 2.4, che permette di analizzare tre campioni contemporaneamente e nel quale avviene la prova vera e propria.



Figura 2.4 Micromeritics Tristar II

Si avvia il software Tristar II 3020 nel quale si inserisce il *peso* 4 del campione precedentemente calcolato, controllando che la massa sia corretta e si ripete questa procedura per tutte le porte in utilizzo.

A questo punto, si riempie il dewar con l'azoto liquido, controllando con il misuratore che il livello sia compreso tra il fondo ed il foro sul misuratore. È possibile avviare l'analisi dopo essersi assicurati che il dewar sia nella posizione corretta e che il coperchio

sia stato rimosso. Lo scopo del dewar è inviare un certo volume di azoto sul campione mantenuto alla temperatura di ebollizione dell'azoto liquido (77 K). In queste condizioni una parte dell'azoto inviato condensa a partire dai pori più piccoli fino a ricoprire tutta la superficie del catalizzatore.

Questo adsorbimento è di tipo fisico, dovuto a forze di Van der Waals, in cui si fa condensare l'azoto sulla superficie del catalizzatore e si va a correlare l'area superficiale alla quantità di azoto che viene adsorbita. Il gas si adsorbe gradualmente all'aumentare della pressione, partendo dai pori più piccoli, e si misura la quantità adsorbita. Successivamente, la pressione viene ridotta e si misura il gas desorbito. Al termine della prova, pertanto, si ottiene una curva chiamata isoterma di adsorbimento, che diagramma la pressione parziale dell'azoto gassoso in funzione della quantità corrispondente di azoto gassoso adsorbito.

Esistono diverse forme di isoterme di adsorbimento che sono legate al tipo di pori presenti. Nello sviluppo di questa tesi le isoterme assumono la forma IV illustrata in figura 2.5, in cui è presente un'isteresi visibile tra l'isoterma di adsorbimento e l'isoterma di desorbimento. La forma dell'isoterma di adsorbimento può dare informazioni sia sul volume che sulle dimensioni medie dei pori. Questa isteresi è tipica dei materiali mesoporosi che hanno pori di dimensione compresa tra 2 e 50 nm.

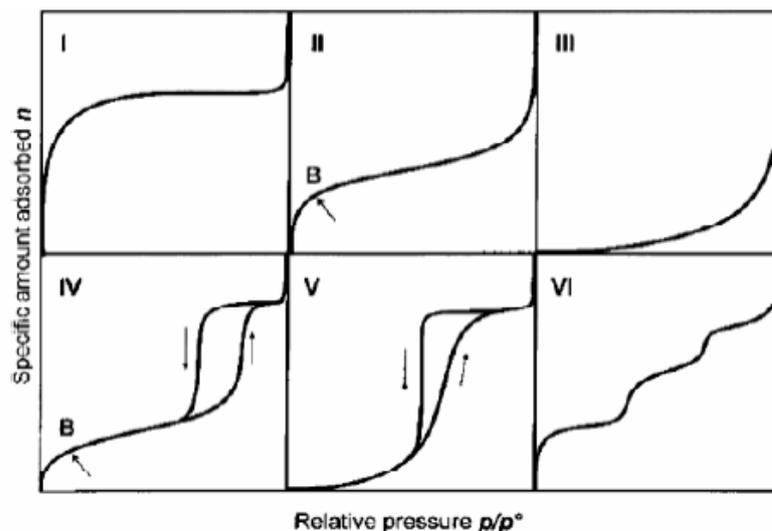


Figura 2.5 Tipologie di isoterme di adsorbimento, tratto da R. Ciccu, A. Mazzella, C. Tilocca, Caratterizzazione e valutazione della capacità di adsorbimento/desorbimento della CO₂ del Carbone "Sulcis", 2010

Il fisisorbimento di azoto tratta dell'adsorbimento di gas, in questo caso dell'azoto, che è possibile sostituire anche con altri gas quali l'argon, l'anidride carbonica ed il metano, sulla base del materiale in esame. L'azoto è una molecola abbastanza piccola, ed in quanto tale è in grado di penetrare nei pori più piccoli fino ad una certa dimensione. Infatti, questa tecnica oltre a permettere di valutare l'area superficiale di tantissimi materiali, consente anche di misurare con abbastanza precisione la dimensione dei pori che si trovano nel range compreso tra 0,4 e 50 nm. Se la dimensione dei pori supera il suddetto range questa analisi risulta imprecisa.

2.2.3 Riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR)

Un'altra tecnica di particolare importanza per la caratterizzazione dei campioni è la riduzione a temperatura programmata (TPR), che fornisce informazioni sullo stato di ossidazione delle specie riducibili presenti sulla superficie dell'ossido. Questa analisi è ampiamente utilizzata per la caratterizzazione di ossidi metallici, ossidi metallici misti e ossidi metallici dispersi su un supporto.

La TPR prevede l'utilizzo di una miscela di gas riducente (in genere dal 3% al 17% di idrogeno diluito in argon o azoto), in questo caso H₂ al 5% in Ar, che scorre sul campione. Si usa un rilevatore di conducibilità termica (TCD) per misurare i cambiamenti di conducibilità termica del flusso di gas inviato. A questo punto, il segnale TCD viene convertito in concentrazione di gas attivo tramite calibrazione [18].

Lo strumento che è stato utilizzato per svolgere queste analisi è il Thermo Scientific 1100 TPDRO illustrato in figura 2.6.



Figura 2.6 TPDRO 1100 della ditta ThermoQuest

La prima cosa da fare è la preparazione del reattore del TPDRO: si prepara una pallina di lana di quarzo, la si inserisce nel reattore (costituito da una provetta di vetro con un foro sul fondo che permette l'entrata del gas) e si appiattisce con l'aiuto di una bacchetta di vetro cava. Dopo di che si pesa una quantità di polvere pari a 50 mg del campione da analizzare e si versa nel reattore. Si inserisce nel reattore un'altra pallina di lana di quarzo per recuperare la polvere eventualmente rimasta attaccata alle pareti e per evitare che il letto catalitico si muova durante la prova. Successivamente si infila la bacchetta di vetro cava, si chiude il reattore inserendolo delicatamente nella testa metallica e lo si monta nella camicia di vetro esterna. Inoltre, bisogna far passare intorno a quest'ultima prima la guarnizione e poi l'anello esterno, che deve quindi essere avvitato bene alla testa affinché vi sia tenuta. A questo punto, il reattore è pronto per essere montato e si lancia il software TPDRO che esegue l'analisi. Nella fase di preparazione del reattore è importante appuntare la quantità esatta di campione pesato in quanto deve essere inserita nel software prima di avviare la prova.

Sulla base dei catalizzatori in esame, si è scelto un pretrattamento ossidativo che prevede i seguenti step:

- He con un flusso di 20 ml/min per 5 minuti (pulizia linee)
- O₂ con un flusso di 20 ml/min – da 50°C a 550°C con una rampa di 10°C/min per 60 minuti (ossidazione completa)
- He con un flusso di 20 ml/min – a 550°C per 20 minuti
- He – da 50°C a 40°C per 10 minuti (raffreddamento)

Terminato il pretrattamento si procede all'analisi in cui si ha:

- H₂ al 5% in Ar con un flusso di 20 ml/min – da 50°C a 900°C con una rampa di 10°C/min per 30 minuti (desorbimento)

Al termine della prova lo strumento fornisce un grafico che riporta l'andamento del consumo di agente riducente in funzione della temperatura o del tempo. Pertanto, è possibile determinare la quantità di campione ridotta, calcolando le moli di H₂ consumate dall'integrazione dell'area del picco TPR attraverso il fattore di calibrazione (equazione 2.3):

$$mmoli_{H_2\text{consumate}} = f \cdot \text{integrale della curva nel tempo} \quad (2.3)$$

dove f è il fattore di calibrazione espresso in $\frac{mmol}{mV \cdot s}$

Uno dei principali vantaggi di questa tecnica è l'alta sensibilità, a condizione che vengano utilizzati due gas con conducibilità termica sufficientemente diversa tra loro come H₂ in Ar e O₂ in He, ma non O₂ in N₂.

2.2.4 Desorbimento a temperatura programmata (NH₃-TPD)

L'analisi di desorbimento a temperatura programmata (TPD) è una tecnica utilizzata per studiare l'interazione tra un campione solido ed un gas. Ne esistono di diversi tipi, tra cui l'O₂-TPD per quantificare la quantità di ossigeno che può essere rilasciata, CO₂-TPD per lo studio dei siti basici e l'NH₃-TPD per lo studio dei siti acidi. Nel presente lavoro si è scelto di utilizzare la tecnica di desorbimento di ammoniaca (NH₃) per determinare la distribuzione dei siti acidi presenti nel campione, flussando il gas per un tempo sufficiente.

Dopo la fase di pretrattamento, il campione viene esposto alla molecola sonda fino a quando non viene adsorbito su tutti i siti disponibili a temperatura ambiente. Successivamente la temperatura viene aumentata e la specie adsorbita viene progressivamente rilasciata. Più è alta la temperatura di rilascio, più forte è l'interazione.

Il macchinario utilizzato per svolgere l'analisi NH₃-TPD è TPDRO AMI 300Lite, è illustrato in figura 2.7.



Figura 2.7 TPDRO AMI 300Lite

Prima di tutto si procede alla preparazione del reattore costituito da un tubo di quarzo ad U. Si inserisce nel reattore una piccola quantità di lana di quarzo aiutandosi con una bacchetta sottile e cercando di appiattirla. Dopo di che si pesa il campione da analizzare (segnando su un foglio la massa esatta) e lo si trasferisce nel reattore. La quantità di campione da utilizzare dipende dal tipo di materiale e dal tipo di analisi, nel caso della TPD si utilizza una massa pari a 100 mg. A questo punto, si inserisce nel reattore un altro pezzetto di lana di quarzo posizionandolo sopra il letto con l'aiuto della bacchetta. È importante posizionare il letto ad un'altezza del reattore tale per cui, al montaggio, la termocoppia sia a contatto con lo strato di lana superiore. Dopo aver preparato il reattore, si inseriscono alle sue estremità due raccordi metallici e due guarnizioni. Il tipo di materiale della guarnizione va scelto in base all'analisi da effettuare: in presenza di ammoniaca si utilizzano guarnizioni realizzate in Buna-N.

Si può quindi procedere al montaggio: si inserisce il reattore in modo tale che il letto catalitico sia in corrispondenza della termocoppia, lo si solleva verso l'alto e si avvitano i dadi metallici per bloccarlo in posizione. A questo punto è possibile sollevare il forno tramite la leva sulla sinistra (posta sotto il braccio che sorregge il forno) finché il letto catalitico sarà in corrispondenza della parte centrale del forno, si infilano delicatamente i due mattoncini refrattari nella parte superiore del forno, e infine si chiude il forno utilizzando l'apposito gancio posto lateralmente.

In seguito alla fase di preparazione e montaggio è possibile eseguire l'analisi tramite il software AMI-300Lite. Prima della fase di pretrattamento si ha la fase di *pulse calibration*: la calibrazione del segnale del TCD viene in genere fatta al termine di ogni analisi mentre il forno si raffredda. Durante questa procedura, il gas non viene inviato nel reattore, ma in una *null station* parallela, che ha all'incirca lo stesso volume. La registrazione di un punto avviene ogni 0.1 – 0.3 secondi selezionando il pulse gas e il gas carrier con la stessa portata utilizzata per l'analisi (così facendo i picchi saranno negativi). Infine, si flussa un inerte per qualche minuto per pulire l'intera linea.

Le condizioni operative di pretrattamento effettuate sul campione sono:

- He – 25 ml/min – fino a 550°C – 10°C/min – 60 min
- He – 25 ml/min – da 550°C → 100°C – 5 min (raffreddamento)
- NH₃ – 40 ml/min (2500 ppm in He) – 100°C – 60 min
- He – 35 ml/min – 30 min (lavaggio)

Dopo di che è possibile effettuare l'analisi:

- He – 25 ml/min – da 100°C → 700 °C – 10 °C/min (riscaldamento)
- He – 700°C – 30 min

Al termine della prova lo strumento fornisce un grafico che riporta l'ampiezza del segnale, espressa in mV, in funzione della temperatura. Dall'integrale dei picchi è possibile calcolare il fattore di calibrazione per determinare le moli di ammoniaca liberate (equazione 2.4):

$$mmoli_{NH_3 \text{ liberate}} = f \cdot \text{integrale della curva nel tempo} \quad (2.3)$$

dove f è il fattore di calibrazione espresso in $\frac{mol}{mV \cdot s}$

2.3 Test catalitici

Per studiare e confrontare l'attività catalitica dei campioni sintetizzati si è proceduto ad effettuare una serie di test catalitici con l'ausilio di un impianto pilota.

L'impianto è costituito da:

- Un reattore in quarzo a tubo ad U in grado di sopportare elevati sbalzi termici
- Una termocoppia di tipo K
- Un forno con controllore di temperatura PID
- Un analizzatore per la lettura dei valori di CO, CO₂, NO, CO (%) e temperatura (°C)
- Due mass-flow controller per la regolazione della portata della miscela in ingresso

Prima di tutto si procede alla preparazione del reattore all'interno del quale viene posta la fase catalitica in un letto fisso su supporto di lana di quarzo. Il letto fisso, dovrà trovarsi circa 1 mm al di sotto della punta della termocoppia, motivo per il quale inizialmente si procede alla lettura della lunghezza della stessa. Il reattore viene rivestito alle estremità da strisce di Teflon al fine di ottenere una maggiore tenuta ed evitare eventuali perdite all'ingresso del reattore che potrebbero compromettere l'attendibilità delle prove. Una volta pronto, si inserisce il reattore all'interno del forno (illustrato in figura 2.8), cercando di posizionarlo il più vicino possibile alla termocoppia del forno stesso, in modo da omogeneizzare i valori di temperatura rilevati da un opportuno software. Il letto catalitico è costituito da una miscela di carbonio (Printex-U) e da un catalizzatore in polvere miscelato con silice inerte secondo precise quantità specificate di seguito.



Figura 2.8 Forno di struttura cilindrica per effettuare i test catalitici

Inoltre, prima di effettuare le prove, è stato necessario eseguire una taratura dell'analizzatore e dei mass-flow controller. Nel caso dell'analizzatore è stata inviata una corrente gassosa di composizione nota che rappresentava lo zero. Invece, nel caso dei mass-flow controller è stato utilizzato un flussimetro a bolle direttamente collegato all'uscita degli analizzatori. Noto il volume contenuto tra due tacche adiacenti del flussimetro e cronometrando il tempo impiegato da una bolla a percorrere tale percorso, si è stati in grado di valutare l'effettiva portata che il controllore era in grado di inviare al reattore, tenendo conto delle possibili cadute di pressione.

2.3.1 Test di abbattimento del particolato

I test di abbattimento del particolato sono stati svolti con lo scopo di valutare la tendenza del catalizzatore ad ossidare il soot. Nello specifico si è deciso di effettuare due diversi tipi di test: *loose contact* e *tight contact* che differiscono per le condizioni di contatto e quindi per la modalità di preparazione dei campioni.

Nel caso del *loose contact* si realizza un contatto blando tra il catalizzatore, il soot e la silice SiO_2 utilizzando:

- 150 mg di silice
- 45 mg di catalizzatore
- 5 mg di soot

tali quantità vengono miscelate in una navicella e poste in contatto agitandole delicatamente con una spatola per circa 3 minuti prima di essere trasferite all'interno del

reattore. Questo è stato sufficiente per omogeneizzare la miscela soot-catalizzatore. Nonostante la procedura sia di breve durata, il contatto stabilito porta a risultati riproducibili per ciascun catalizzatore testato.

Per quanto riguarda, invece, il caso del *tight contact* si incrementano i pesi sopra riportati di un fattore circa pari a 6/5 con lo scopo di tenere in considerazione le perdite della miscela nelle fasi successive di lavorazione. La miscela soot-catalizzatore è stata ottenuta mediante l'utilizzo di un mulino a sfere o *ball milling* (illustrato in figura 2.9) azionato per 15 min, per garantire un intimo contatto tra catalizzatore e particolato. Questa tecnica massimizza il numero dei punti di contatto, pur essendo meno rappresentativa delle reali condizioni di contatto che si verificano in una trappola catalitica per la rimozione del particolato [19]. Pertanto, le prestazioni catalitiche ottenute derivano principalmente dall'attività intrinseca dei materiali. In seguito, attraverso l'ausilio di una spatola, si procede al recupero della miscela che andrà a costituire il letto fisso del reattore.



Figura 2.9: Mulino a sfere per realizzare il tight contact tra le fasi

Tenendo in considerazione che l'ossidazione del particolato è una reazione esotermica, è opportuno evitare lo sviluppo di hot-spot nel letto catalitico, durante i quali la temperatura aumenta considerevolmente. Tale temperatura risulterebbe molto diversa da quella effettivamente misurata e ciò non permetterebbe una corretta valutazione dell'attività catalitica. Per questo motivo nelle prove in esame si è scelto di utilizzare la silice che, dotata di una propria inerzia termica, svolge la funzione di diluente del letto catalitico.

Inoltre, per quanto riguarda la scelta della miscela in ingresso al reattore si è deciso di operare in composizioni simili a quelle di un gas in uscita da un motore diesel la cui applicazione è l'ossidazione del particolato rimasto intrappolato in un filtro catalitico. Poiché nei motori diesel si opera in presenza di eccesso d'aria, la concentrazione di ossigeno nei gas esausti si aggira intorno al 10%, in linea con gli studi di M. Markiewicz, L. Muślewski [20] e P.Chen, J. Wang [21].

Riguardo alla prova vera e propria, si procede prima di tutto ad un pretrattamento al fine di rimuoverne tutta l'H₂O e qualsiasi tipo di impurità eventualmente presente sulla superficie del catalizzatore. Tale pretrattamento viene effettuato flussando una corrente di 100 mL/min di una miscela contenente 10% di O₂ in N₂ a circa 100 °C, la quale viene mantenuta per un tempo pari a circa 30 min. Terminata la fase di pretrattamento è possibile effettuare l'analisi che prevede un trattamento termico con la miscela ossidante mediante una rampa di temperatura di 5°C/min, da 100°C fino a 700°C, per permettere una completa ossidazione del particolato.

È stata inoltre calcolata la temperatura a cui si raggiunge una certa conversione al fine di discriminare meglio l'attività catalitica dei catalizzatori in esame. In particolare, si è andati a determinare la temperatura di inizio combustione T₁₀, definita come la temperatura alla quale viene convertito il 10% del particolato iniziale o temperatura di inizio, e le temperature a cui si ottengono il 50% ed il 90% di conversione del soot indicate rispettivamente come T₅₀ (chiamata anche temperatura di spegnimento) e T₉₀.

3. Risultati

3.1 Influenza del contenuto di Lantanio sulle proprietà della ceria SCS

3.1.1 Test catalitici

I valori ottenuti dalle prove di ossidazione del particolato sono illustrati in figura 3.1 e nelle tabelle 3.1 e 3.2. Per completezza si è ritenuto opportuno confrontare i campioni dopati con il lantanio anche con un campione privo di catalizzatore (bianco).

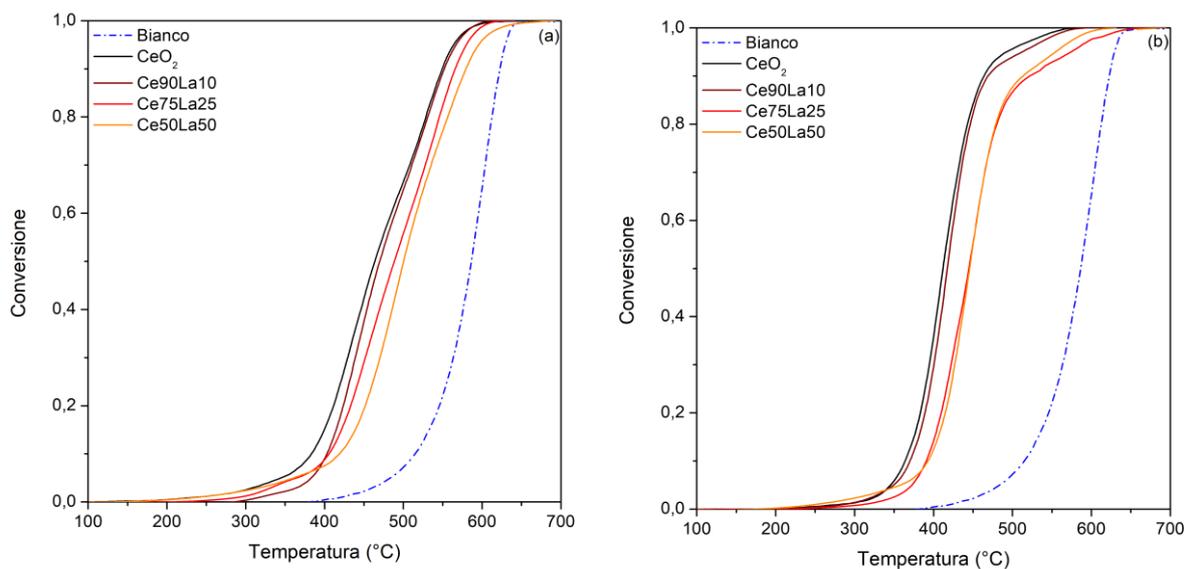


Figura 3.1: Profili di conversione del particolato durante i test di ossidazione con catalizzatori ottenuti mediante sintesi SCS: loose contact (a) e tight contact (b)

Le curve di conversione del particolato si spostano a temperature inferiori rispetto al caso senza catalizzatore, indicando che tutti i catalizzatori a base di cerio possono promuovere l'ossidazione del particolato [22].

Complessivamente i profili seguono la stessa tendenza sia in loose contact (figura 3.1 a) che in tight contact (figura 3.1 b). La ceria dopata con il 10% di lantanio risulta paragonabile alla ceria pura, invece, all'aumentare del contenuto di lantanio è possibile notare un peggioramento dell'attività dovuto al fatto che il La ha un effetto diluente con il cerio, comportando uno shift verso temperature più elevate. L'andamento del Ce90La10 è correlato all'aumento della superficie BET, che migliora l'interazione O₂-catalizzatore, e al cambiamento delle proprietà redox del catalizzatore [23]. In tight contact il catalizzatore CeO₂ mostra la combustione iniziale del soot intorno a 365 °C, mentre il completamento della combustione è stato raggiunto a 465 °C, ovvero 48 °C in meno rispetto al campione Ce50La50. I valori di T₁₀, T₅₀ e T₉₀ sono riportati in tabella 3.1, tramite i quali è possibile evidenziare che l'attività di ossidazione del particolato ha seguito l'andamento Ce50La50 < Ce75La25 < Ce90La10 < CeO₂. Pertanto, in tale scenario, la ceria pura risulta il campione più performante, poiché l'arricchimento superficiale di ioni La³⁺ diminuisce l'attività a causa della sua non riducibilità.

Come previsto, l'attività di ossidazione del particolato in condizioni di contatto blando è leggermente inferiore a quella in condizioni di contatto stretto per tutti i catalizzatori. Questa notevole diminuzione dell'attività è dovuta a una minore omogeneità, ovvero allo scarso contatto tra particolato e catalizzatore, che svolge un ruolo fondamentale in tale applicazione [24]. L'aumento del numero dei punti di contatto tra il catalizzatore e il particolato aumenta la velocità di trasferimento dell'ossigeno sulla superficie del particolato con un conseguente miglioramento della conversione.

Tabella 3.1: Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione per i campioni sintetizzati all'aumentare del contenuto di lantanio

Campione	Loose contact			Tight contact		
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
CeO ₂	384	465	550	365	412	465
Ce90La10	404	471	553	370	418	469
Ce75La25	406	489	566	391	445	522
Ce50La50	419	500	580	393	446	513

Tabella 3.2: Massa di soot e selettività della CO₂ rispetto alla quantità totale di CO_x sviluppata per i campioni sintetizzati all'aumentare del contenuto di lantanio

Campione	Massa soot (mg)		Selettività CO ₂ (%)	
	Loose contact	Tight contact	Loose contact	Tight contact
CeO ₂	4,59	3,77	97,30	96,78
Ce90La10	3,67	4,10	97,02	96,78
Ce75La25	3,52	5,96	98,29	98,68
Ce50La50	5,41	5,41	95,23	95,64

Si è potuto valutare il monossido (CO) ed il biossido di carbonio (CO₂) prodotti durante i test di ossidazione del particolato in entrambe le condizioni di lavoro (LC e TC). Tali valori sono stati registrati ed elaborati dagli analizzatori, il cui andamento in funzione della temperatura è riportato rispettivamente nelle figure 3.2 e 3.3. La formazione di CO_x in contatto blando (figura 3.2 a e 3.3 a) ha una distribuzione multimodale, indicando così la presenza di due zone a diverso grado di contatto. Tra i quattro campioni risulta essere meno selettivo verso la produzione di CO₂ il Ce50La50 sia in loose contact che in tight contact, poiché produce una quantità non indifferente di monossido di carbonio, non essendo molto attivo nella reazione di ossidazione catalitica del CO a CO₂. Come si evidenzia anche dai valori di selettività della CO₂ del campione Ce50La50 presentati in tabella 3.2. D'altro canto, invece è possibile attenzionare il Ce75La25 che produce circa 6000 ppm di CO₂ in tight contact, raggiungendo quindi i più alti valori di selettività rispetto agli altri quattro campioni oggetto di studio.

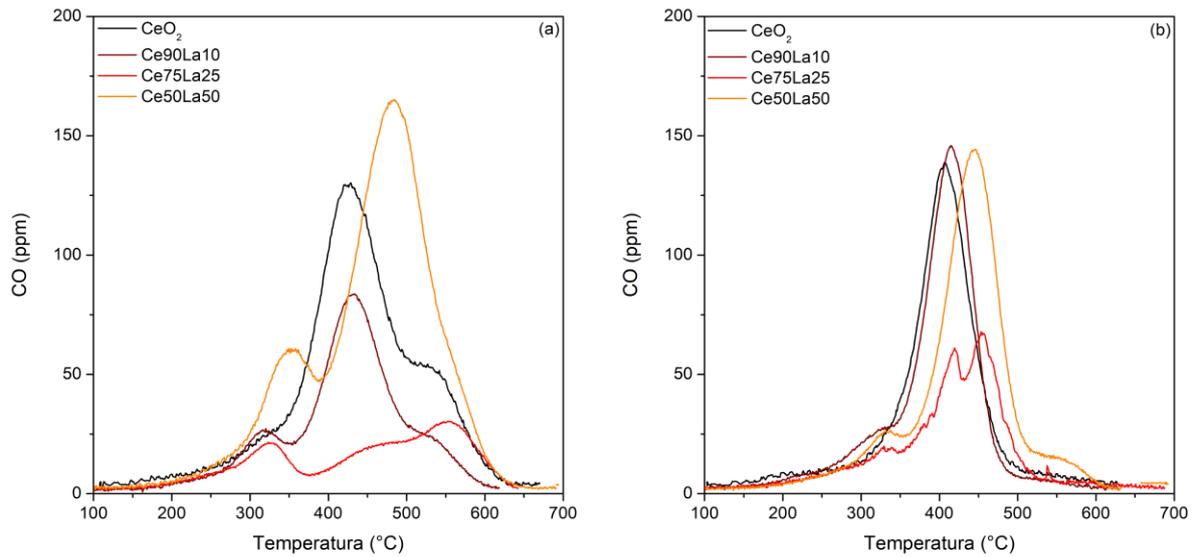


Figura 3.2: Profili del CO prodotto durante i test di ossidazione del particolato sui catalizzatori ottenuti mediante sintesi SCS: loose contact (a) e tight contact (b)

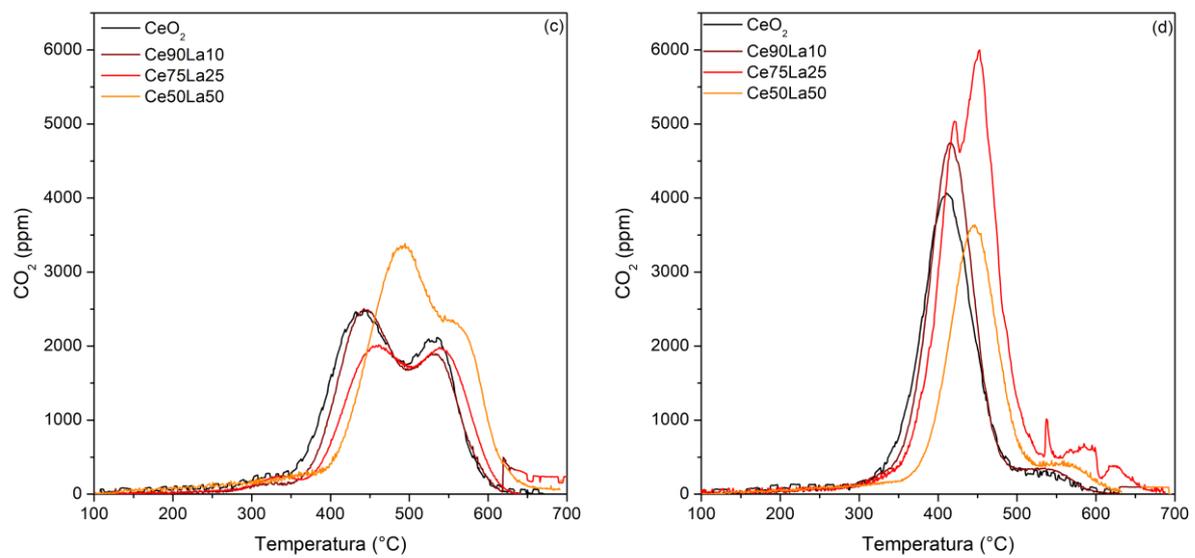


Figura 3.3: Profili di CO₂ prodotta durante i test di ossidazione del particolato sui catalizzatori ottenuti mediante sintesi SCS: loose contact (c) e tight contact (d)

3.1.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)

I profili XRD dei campioni a base di ceria dopati con il lantanio sono riportati in figura 3.4, in cui è possibile notare i tipici picchi della ceria. È stato inserito anche il diffrattogramma dell'ossido di lantanio in modo tale da verificare l'assenza di picchi relativa alla presenza dell'ossido di lantanio segregato (anche a carico elevato). Questo permette di affermare che gli ioni di La sono stati perfettamente incorporati nella struttura della ceria. Osservando tale grafico ciò che balza agli occhi, rispetto alla ceria pura e all'aumentare del contenuto di dopante, è lo spostamento dei picchi verso valori 2θ inferiori da attribuire all'espansione del reticolo cristallino, a seguito dell'aggiunta del lantanio, per la formazione di vacanze di ossigeno.

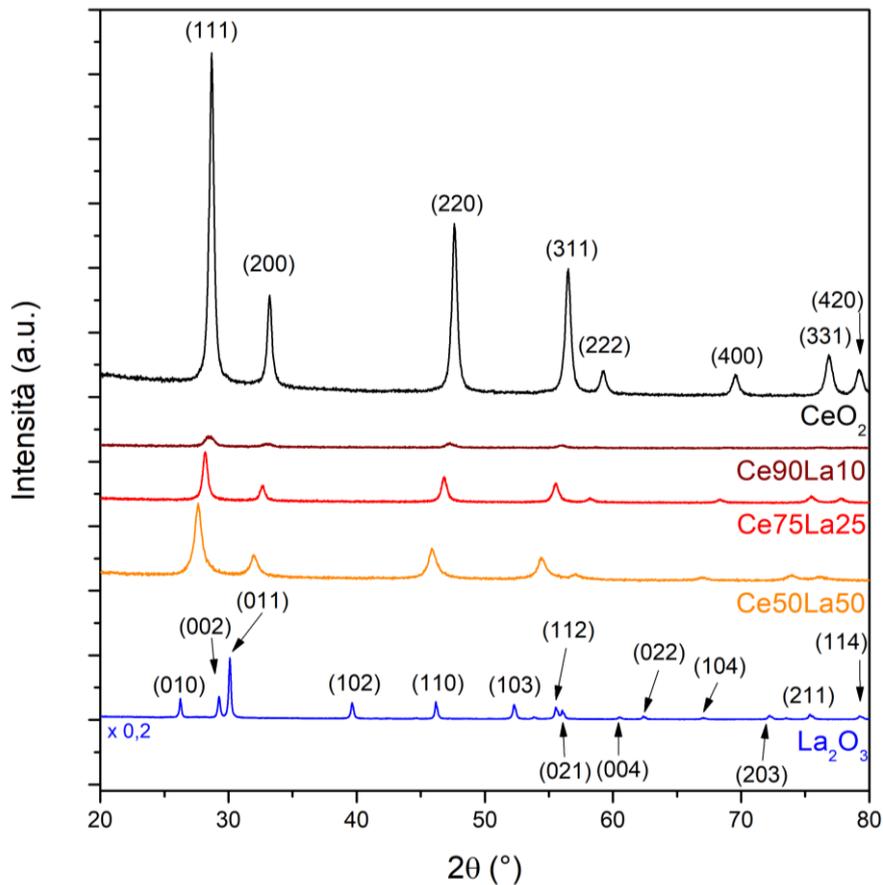


Figura 3.4: Diffrattogrammi dei campioni dopati con il lantanio nel caso di sintesi SCS

Come si può osservare in tabella 3.3, tutti i catalizzatori presentano dimensioni dei cristalliti comprese tra 12 e 24 nm, ma non si evidenzia un andamento particolare all'aumentare del contenuto di dopante. Come già anticipato al paragrafo 2.2.1, attraverso la formula di Sherrer è possibile determinare anche il parametro di reticolo a . Il suddetto calcolo ha permesso di stimare un incremento, proporzionale al quantitativo di lantanio, correlabile all'introduzione di cationi più grandi che vanno a sostituire atomi della ceria all'interno del suo reticolo espandendolo. In effetti, il valore massimo è stato raggiunto dal campione contenente il 50% atomico di lantanio.

Tabella 3.3: Dimensione dei cristalliti e parametro a di reticolo ottenuti attraverso la formula di Scherrer dei campioni dopati con il lantanio

Campione	Dimensione cristalliti (nm)	Parametro a (Å)
CeO ₂	24	5,4103
Ce90La10	12	5,4596
Ce75La25	22	5,4902
Ce50La50	12	5,5861

3.1.3 Fisisorbimento di N₂ (BET)

Attraverso l'algoritmo BET sono stati stimati i valori di area superficiale dei campioni in esame. A conferma di quanto emerso con la diffrazione dei raggi X, nella quale si è stimato che il lantanio porta all'ottenimento di cristalliti più piccoli, i risultati riportati in tabella 3.4 mostrano come l'effetto del dopaggio di La³⁺ è quello di far aumentare l'area superficiale rispetto a quella della ceria pura. Fatta eccezione per il Ce75La25 nel cui caso si può notare un'area superficiale molto simile alla ceria. In generale, non è possibile osservare un trend ben preciso al crescere del contenuto di lantanio.

Tabella 3.4: Area superficiale specifica determinata attraverso l'algoritmo BET dei campioni dopati con il lantanio

Campione	Area superficiale (m²/g)
CeO ₂	22,6
Ce90La10	27,9
Ce75La25	22,5
Ce50La50	23,8

3.1.4 Riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR)

Le analisi di riduzione a temperatura programmata H₂-TPR sono state effettuate per comprendere il comportamento di riduzione dei catalizzatori. La figura 3.5 mostra l'andamento del segnale del detector (espresso in mV) in funzione della temperatura per tutti i campioni.

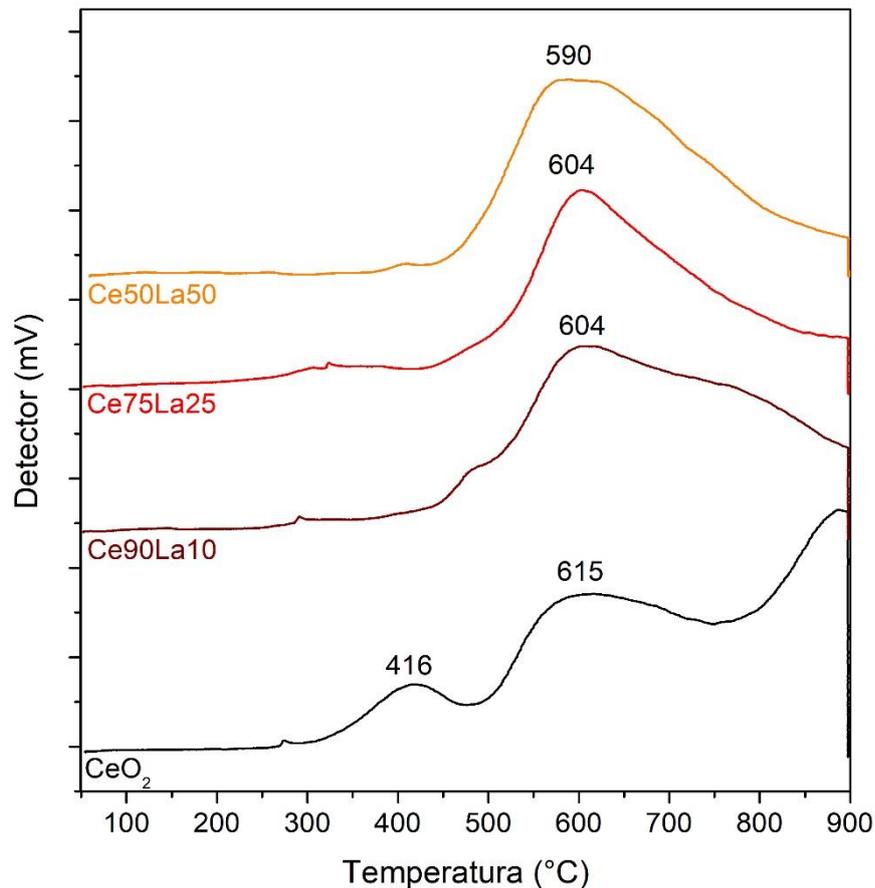


Figura 3.5: Profili H₂-TPR dei campioni dopati con il lantanio rispetto alla ceria pura nel caso di sintesi SCS

La facile riduzione degli ossidi misti rispetto alla CeO₂ è dovuta alle modificazioni strutturali indotte nel reticolo quando alcuni cationi Ce⁴⁺ vengono sostituiti con cationi La³⁺ favorendo così la diffusione degli anioni O²⁻ all'interno del reticolo [25].

Innanzitutto, è possibile notare una forte stabilità strutturale in quanto tutti i campioni presentano un picco pressoché attorno ai 600 °C che si sposta verso temperature leggermente più basse all'aumentare del contenuto di dopante. Per quanto riguarda la CeO₂, il picco a 615 °C rappresenta quello intermedio e, in aggiunta, se ne possono evidenziare altri due: a 416 °C e circa a 900°C. Come dimostrano studi precedenti [26, 27], tipicamente il profilo di riduzione del CeO₂ mostra due picchi: il primo a bassa temperatura, situato intorno ai 600°C, è stato attribuito all'ossigeno superficiale più facilmente riducibile, invece il secondo intorno ai 900°C si riferisce al lento rilascio di ossigeno reticolare (*bulk reduction*). In aggiunta, in questa analisi, è presente anche un

picco a più bassa temperatura che allude probabilmente alla riduzione di specie superficiali altamente reattive, oppure al lento rilascio di tali specie residue dalla sintesi (quali carbonio, CO₂ o carbonati).

In tabella 3.5, sono riportati sia i valori di ossigeno consumato sul totale consumabile della ceria, sia il consumo specifico di idrogeno per i campioni oggetto di studio.

Nel primo caso, dopo aver calcolato il peso molecolare dell'ossido (o degli ossidi) in esame, riferendoli ad una singola mole di ossigeno, si è potuto determinare il contenuto totale di ossigeno nel catalizzatore completamente ossidato, tenendo in considerazione i possibili stati di ossidazione. Di conseguenza è stato determinato il contenuto di ossigeno riducibile nella ceria e l'ossigeno consumabile massimo. Da quest'ultimo, considerando le millimoli di ossigeno consumate, si è ricavata la percentuale di ossigeno consumabile. Nel secondo caso, invece, tenendo in considerazione la massa dell'ossido e le millimoli di ossigeno consumate si è risaliti al consumo di idrogeno normalizzato rispetto al peso del catalizzatore.

Osservando meglio i risultati riportati in tabella 3.5, è possibile riscontrare all'aumentare della quantità di La³⁺ una progressiva diminuzione del consumo di idrogeno rispetto alla ceria pura, e ciò è previsto se si considera il fatto che maggiore è il caricamento di La³⁺, minore è la quantità di Ce⁴⁺. Questa graduale riduzione risulta essere perfettamente in linea con l'attività catalitica dei rispettivi campioni in esame. La più alta quantità di ossigeno consumato viene raggiunta dal campione dopato con il 50% atomico di lantanio, che è risultato il migliore in riferimento alla capacità del dopante di spostare la riducibilità a temperature inferiori.

Tabella 3.5: Percentuale di ossigeno consumato sul totale consumabile (della ceria) e consumo specifico di idrogeno durante la riduzione dei campioni sintetizzati all'aumentare del contenuto di lantanio sottoposti a H₂-TPR

Campione	% O consumato sul totale consumabile	Consumo di H₂ (mmol di H₂/ g catalizzatore)
CeO ₂	52,19	1,52
Ce90La10	48,86	1,28
Ce75La25	47,71	1,04
Ce50La50	66,03	0,96

3.1.5 Desorbimento a temperatura programmata (NH₃-TPD)

In figura 3.6 sono illustrati i profili ottenuti a seguito dell'analisi di desorbimento a temperatura programmata NH₃-TPD con lo scopo di studiare le proprietà acide dei catalizzatori. I siti deboli, medi e forti corrispondono rispettivamente agli intervalli di temperatura 100 – 250 °C, 250 – 400 °C e 400 – 550 °C.

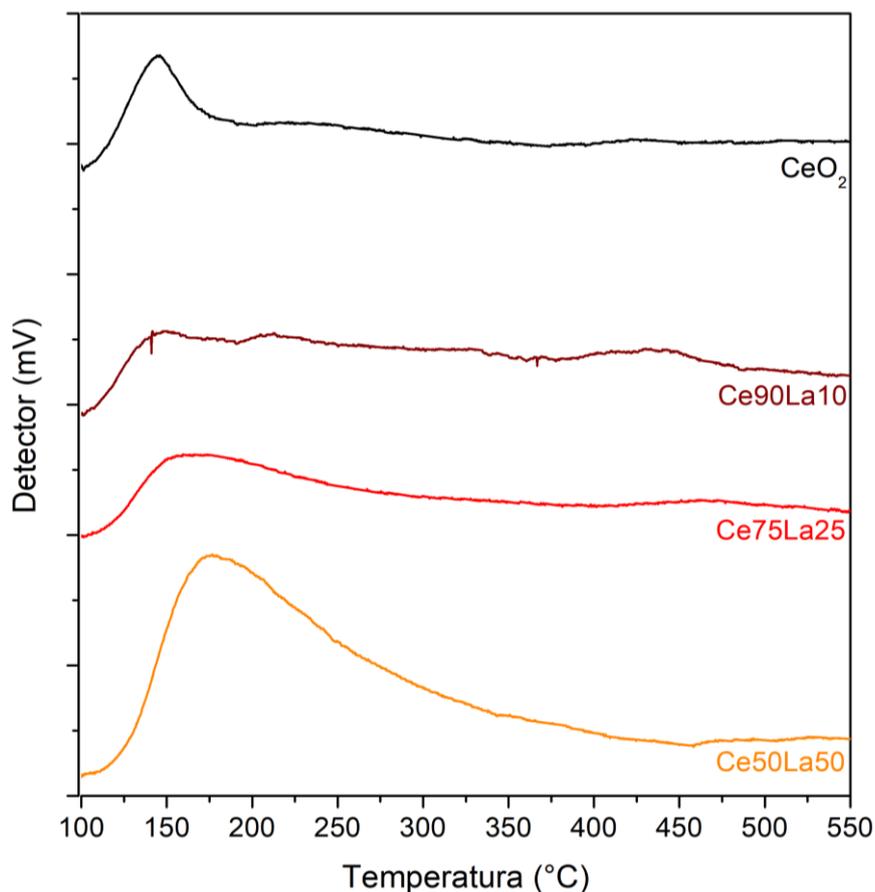


Figura 3.6: Profili NH₃-TPD dei campioni dopati con il lantanio rispetto alla ceria pura nel caso di sintesi SCS

La natura dei siti acidi è fortemente alterata dalla natura degli ioni incorporati nel reticolo. Il cambiamento di distribuzione può essere un effetto accoppiato dei cambiamenti cristallini e strutturali [28].

I risultati in tabella 3.6 mostrano un progressivo aumento della densità dei siti deboli al crescere del contenuto di lantanio, raggiungendo un picco nel caso del Ce50La50 pari a 6,78 μmoli di NH₃ liberate/m². Ciò però non ha una correlazione diretta con l'attività catalitica, infatti, nonostante Ce50La50 abbia più siti acidi, è il catalizzatore con l'attività più bassa di tutti. Inoltre, i siti deboli sono quelli registrati tra 100 – 250 °C, quindi non possono far riferimento all'ossidazione del particolato che avviene a temperature più elevate.

Tabella 3.6: Densità dei siti acidi (espressa come capacità di adsorbimento dell'ammoniaca per unità di superficie del catalizzatore)

Campione	$\mu\text{moli di NH}_3$ liberate/m²		
	Siti deboli	Siti medi	Siti forti
CeO ₂	2,75	1,58	1,43
Ce90La10	3,01	2,94	2,48
Ce75La25	3,12	2,16	1,86
Ce50La50	6,78	3,90	1,87

3.2 Influenza della quantità di glicina nella sintesi SCS

3.2.1 Test catalitici

I risultati dei test di ossidazione del particolato per valutare l'effetto della quantità di glicina nella sintesi SCS sono riportati in figura 3.7.

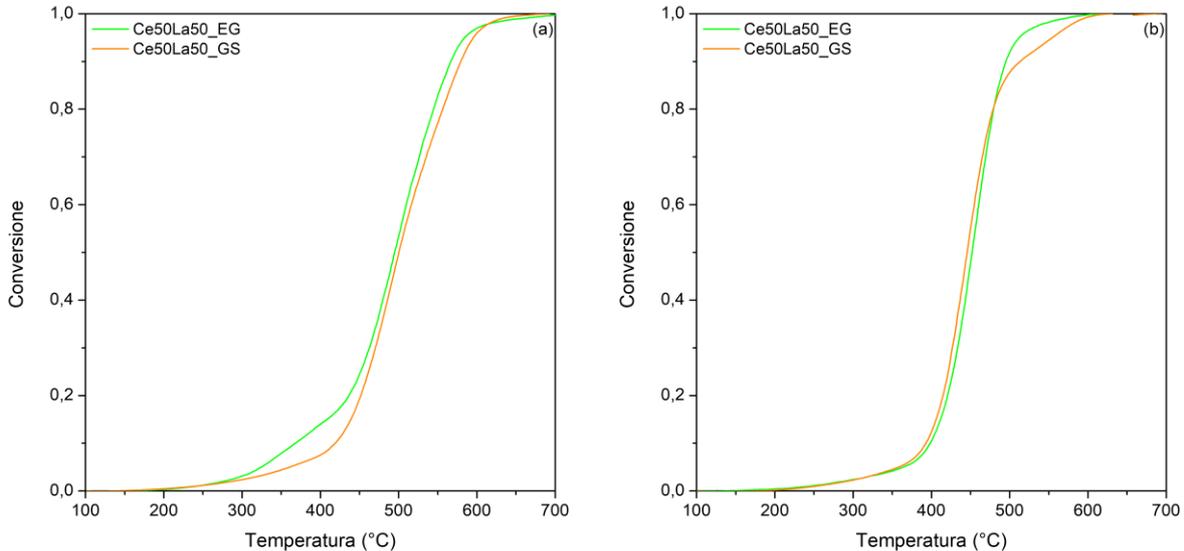


Figura 3.7: Profili di conversione del particolato durante i test di ossidazione con catalizzatori ottenuti mediante sintesi SCS: loose contact (a) e tight contact (b)

I due materiali sono paragonabili dal punto di vista della cinetica intrinseca, ma hanno diverse aree, morfologie e diverso contatto con il particolato.

In loose contact, in cui gli esperimenti forniscono informazioni più realistiche sul comportamento del catalizzatore, si ha una percezione globale del fenomeno ed i campioni si differenziano l'uno dall'altro. Diversamente, nel momento in cui si va a forzare il contatto tra le due fasi (figura 3.7 b) i due catalizzatori hanno praticamente la stessa attività. A conferma di ciò le temperature registrate durante questi test, riportate in tabella 3.7, hanno raggiunto valori molto simili. A bassa conversione, nelle quali si ha una percezione legata alla cinetica, i punti di contatto non sono limitanti, ma ciò che conta è la formazione dell'intermedio che porta dal CO alla CO₂. Ad alta conversione, in cui è rimasto poco particolato da ossidare, le due morfologie si differenziano ed è come se si operasse in condizioni diverse. L'effetto legato all'area superficiale evidenzia che il Ce50La50_EG risulta essere migliore, sebbene intrinsecamente il sito catalitico abbia la stessa attività. Un'altra conferma giunge dai valori di selettività della CO₂ (presentati in tabella 3.8) superiori nel caso del Ce50La50_EG, registrando il massimo in condizioni di contatto blando.

Tabella 3.7: Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione per i campioni sintetizzati con glicina stechiometrica e con glicina in eccesso

Campione	Loose contact			Tight contact		
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Ce50La50_EG	368	495	567	399	452	495
Ce50La50_GS	419	500	580	393	446	513

Tabella 3.8: Massa di soot e selettività della CO₂ rispetto alla quantità totale di CO_x sviluppata per i campioni sintetizzati con glicina stechiometrica e con glicina in eccesso

Campione	Massa soot (mg)		Selettività CO ₂ (%)	
	Loose contact	Tight contact	Loose contact	Tight contact
Ce50La50_EG	4,27	5,93	100,00	96,90
Ce50La50_GS	5,41	5,41	95,23	95,64

In generale le caratterizzazioni dei due materiali sono identiche poiché le proprietà sono simili e non si ha che un campione è intrinsecamente più attivo dell'altro.

3.2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)

In figura 3.8 sono illustrati i profili XRD dei due campioni all'aumentare del contenuto di glicina.

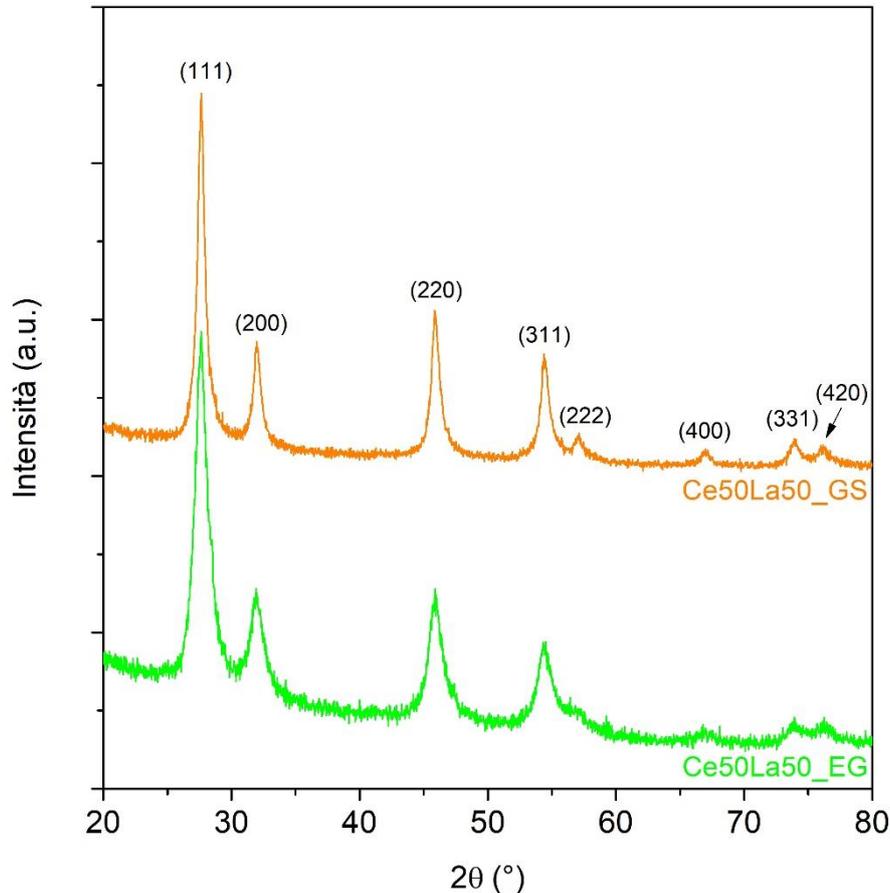


Figura 3.8: Diffratogrammi nel caso di sintesi SCS in presenza di glicina stechiometrica (Ce50La50_GS) e glicina in eccesso (Ce50La50_EG)

I diffratogrammi di entrambi i campioni in esame esibiscono otto picchi, tipici della struttura cristallina della fluorite, contrassegnata dalla presenza dei piani (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420). I due catalizzatori seguono lo stesso andamento, a conferma del fatto che sono pressoché identici, ma nel caso del Ce50La50_EG si registrano dei picchi meno definiti ed intensi. Osservando la tabella 3.9 si può notare che l'aumento di glicina ha comportato la formazione di cristalliti di dimensioni inferiori e un parametro di reticolo a leggermente più grande rispetto al campione Ce50La50_GS. Questo aspetto ha anche influenzato l'area superficiale specifica del catalizzatore Ce50La50_EG, provocandone un aumento rispetto al campione sintetizzato con glicina stechiometrica.

Tabella 3.9: Dimensione dei cristalliti e parametro a di reticolo ottenuti attraverso la formula di Scherrer dei campioni con glicina stechiometrica e glicina in eccesso

Campione	Dimensione cristalliti (nm)	Parametro a (Å)
Ce50La50_EG	7	5,5900
Ce50La50_GS	12	5,5861

3.2.3 Fisisorbimento di N₂ (BET)

Mediante applicazione dell'algoritmo BET, nel caso di Ce50La50_EG, si è potuto ricavare un valore di area superficiale quasi pari al doppio rispetto al caso della glicina stechiometrica, come riportato di seguito in tabella 3.10. Avendo un'area più alta, a bassa temperatura c'è una maggiore quantità di ossigeno che può essere ceduta, quando invece la temperatura aumenta, il grado di copertura dell'ossigeno si riduce ed il fatto di avere cristalliti più piccoli non comporta abbondanza di ossigeno. Inoltre, maggiore è la superficie BET, minore è la temperatura di ossidazione del particolato.

Tabella 3.10: Area superficiale specifica determinata attraverso l'algoritmo BET dei campioni con glicina stechiometrica e glicina in eccesso

Campione	Area superficiale (m²/g)
Ce50La50_EG	40,8
Ce50La50_GS	23,8

3.2.4 Riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR)

I profili H₂-TPR dei campioni Ce50La50_GS e Ce50La50_ES, mostrati in figura 3.9, hanno pressappoco lo stesso andamento unimodale, con la differenza che il campione sintetizzato con eccesso di glicina presenta un picco più marcato e spostato a temperatura inferiore (579 °C), mentre il Ce50La50_GS è caratterizzato da un picco più collinare.

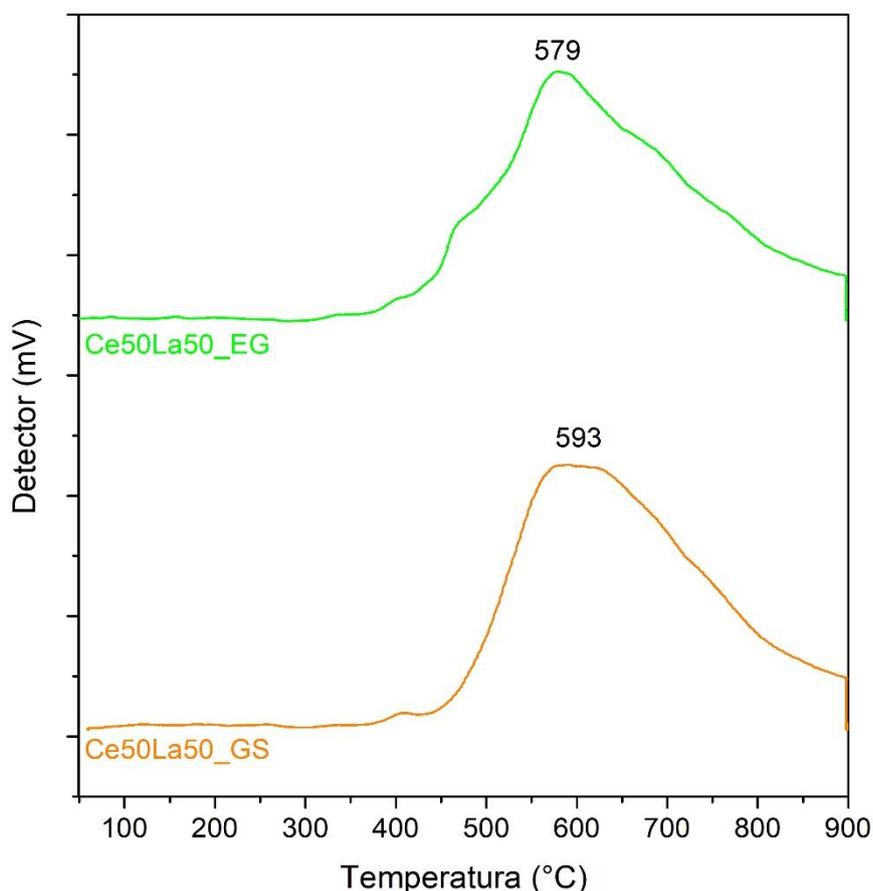


Figura 3.9: Profili H₂-TPR nel caso di sintesi SCS in presenza di glicina stechiometrica (Ce50La50_GS) e glicina in eccesso (Ce50La50_EG)

Come riportato in tabella 3.11, nel caso di eccesso di glicina, il fatto di avere dimensioni più piccole non permette di avere né abbondanza di ossigeno consumato, né un maggiore consumo di idrogeno.

Tabella 3.11: Percentuale di ossigeno consumato sul totale consumabile (della ceria) e consumo specifico di idrogeno durante la riduzione dei due campioni sottoposti a H₂-TPR

Campione	% O consumato sul totale consumabile	Consumo di H ₂ (mmol di H ₂ / g catalizzatore)
Ce50La50_EG	59,92	0,87
Ce50La50_GS	66,03	0,96

3.2.5 Desorbimento a temperatura programmata (NH₃-TPD)

I siti acidi degli ossidi misti in esame sono stati studiati attraverso l'analisi di desorbimento a temperatura programmata NH₃-TPD ed i profili di desorbimento ottenuti sono presentati in figura 3.10.

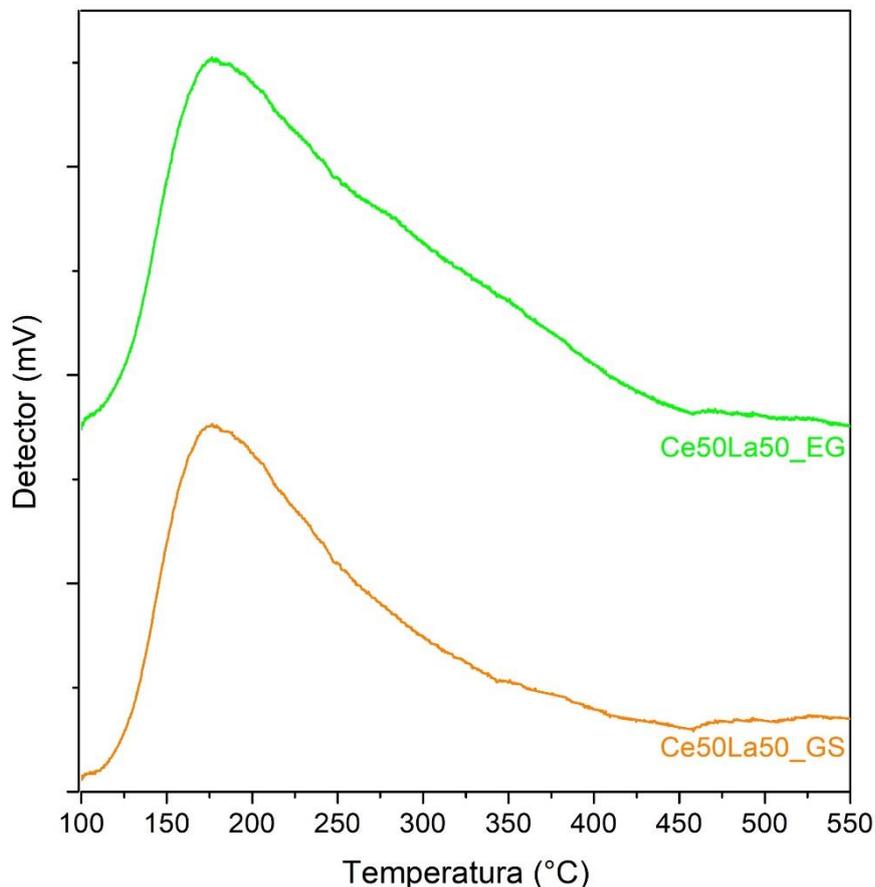


Figura 3.10: Profili NH₃-TPD dei campioni dopati con il lantanio in presenza di glicina stechiometrica (Ce50La50_GS) e glicina in eccesso (Ce50La50_EG)

I due catalizzatori sono molto simili, pertanto, gli andamenti caratterizzati da molti siti deboli, una quantità intermedia di siti medi e pochi siti forti, sono pressappoco identici. Osservando la tabella 3.12 è possibile notare che il campione Ce50La50_EG ha meno siti acidi rispetto al Ce50La50_GS, ma poiché quest'ultimo ha un'area superficiale minore di fatto la quantità totale di siti acidi è più o meno la stessa. Questo aspetto risulta essere in linea con l'attività catalitica: il Ce50La50_EG è più attivo nelle fasi iniziali (tra 300-400°C) ma solo in loose contact in cui si creano più punti di contatto, invece in contatto stretto (in cui tutto il catalizzatore viene coperto) i profili si sovrappongono. Ciò è dovuto probabilmente solo all'effetto dell'area superficiale più elevata.

Tabella 3.12: Densità dei siti acidi (espressa come capacità di adsorbimento dell'ammoniaca per unità di superficie del catalizzatore)

Campione	$\mu\text{moli di NH}_3$ liberate/m²		
	Siti deboli	Siti medi	Siti forti
Ce50La50_EG	4,46	2,99	0,55
Ce50La50_GS	6,78	3,90	1,87

3.3 Effetto del tipo di sintesi sulle proprietà della ceria dopata con lantanio e praseodimio

3.3.1 Test catalitici

In ultima analisi, i risultati degli esperimenti di ossidazione del particolato eseguiti seguendo il metodo del contatto blando (loose) e stretto (tight) sono stati riportati in figura 3.11 e nelle tabelle 3.13 - 3.16.

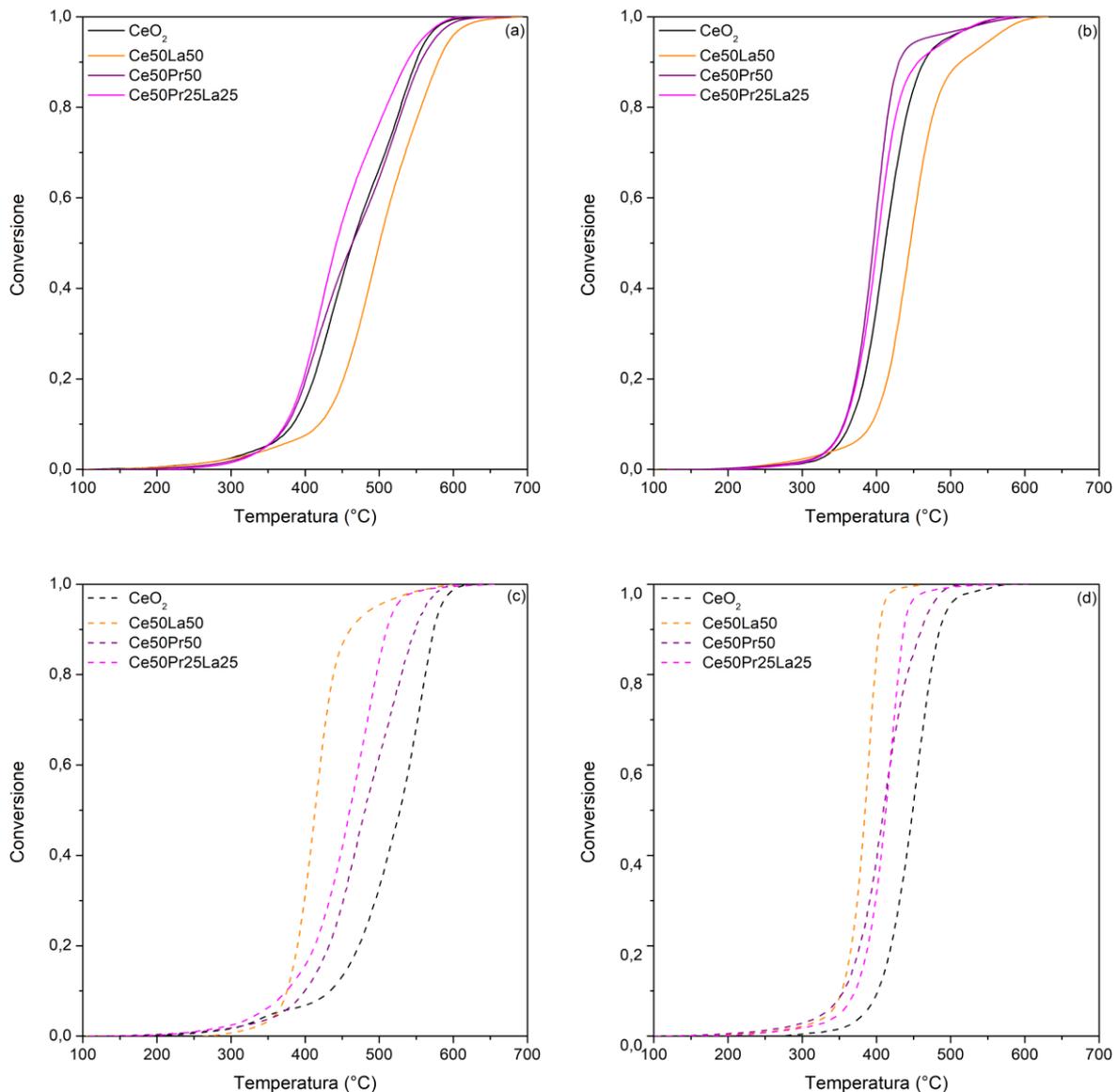


Figura 3.11: Profili di conversione del particolato: nel caso di sintesi SCS in loose contact (a) e in tight contact (b), nel caso di sintesi idrotermale NC in loose contact (c) e in tight contact (d)

In prima analisi, osservando i grafici il ranking tra loose e tight contact è abbastanza rispettato.

Per quanto concerne il metodo di sintesi SCS, risulta evidente che il drogaggio del CeO₂ con il praseodimio comporti un abbassamento della temperatura di ossidazione del

particolato, in quanto le vacanze di ossigeno formate favoriscono il cambiamento dello stato di valenza dell'ossido di cerio da Ce^{4+} a Ce^{3+} , responsabile delle proprietà del Ce50Pr50 [29]. A conferma di ciò i valori riportati in tabella 3.13 e 3.14 mostrano la suddetta diminuzione di temperatura in loose contact, ma in maniera più accentuata in tight contact. Ciò è in accordo con i valori di selettività della CO_2 (CO_2 evoluta rispetto alla CO totale + CO_2) riportati nelle tabelle 3.15 e 3.16. La selettività verso la formazione della CO_2 nel caso del campione Ce50Pr50 risulta maggiore rispetto alla ceria pura: circa del 98% sia in loose contact che in tight contact, che ribadisce un miglioramento dell'attività dovuto all'inserimento del praseodimio nella struttura della ceria.

Relativamente ai catalizzatori preparati con il metodo idrotermale, in particolare il catalizzatore Ce50La50_NC in condizioni di contatto stretto mostra un'eccellente attività di ossidazione del particolato ($T_{50} = 385$ °C), rispetto alla CeO_2 ($T_{50} = 449$ °C), che è attribuita alla morfologia ed ai siti acidi presenti nel lantanio. Anche in condizioni di contatto blando il suddetto campione è stato in grado di ridurre significativamente la temperatura richiesta per la conversione del particolato, mostrando un comportamento abbastanza paragonabile a quello del contatto stretto. Quindi, confrontando Ce50La50_NC rispetto alla Ce50La50_SCS si può notare che la presenza di superfici esposte più reattive influisce positivamente sulla reazione di ossidazione del particolato, con un conseguente aumento dell'attività catalitica [30]. Detto ciò, il campione Ce50La50 risulta essere il migliore tra tutti i catalizzatori preparati in sintesi idrotermale.

Complessivamente, i catalizzatori SCS funzionano bene, però hanno l'esposizione di alcuni piani cristallini, soprattutto i piani 111 che sono in realtà meno reattivi nei confronti dell'ossidazione del particolato rispetto ai piani 100 e 110, che sono più ricchi nei nanocubi e nanorods. Questo è il motivo per cui dei catalizzatori anche con area specifica più bassa, che adsorbono meno ossigeno e quindi che sono in grado di rilasciarne meno, sono più reattivi per l'ossidazione del particolato perché è proprio il sito catalitico che è più reattivo.

Nonostante ciò, nel caso di sintesi idrotermale è possibile prendere atto che la ceria pura mostra un'area superficiale molto minore e di questo sembra patirne l'attività catalitica. Ciò, non essendo compensato dall'effetto di avere piani cristallini reattivi esposti, evidenzia un peggioramento rispetto all'analogo campione ottenuto attraverso sintesi SCS, che risulta essere spostato verso temperature inferiori. Invece nel caso della Ce50La50_NC, in cui l'area superficiale diminuisce meno, l'effetto della morfologia risulta essere l'aspetto dominante.

In ultima analisi, è possibile affermare che l'aggiunta del lantanio nella struttura cristallina della ceria ha comportato un peggioramento dell'attività nel caso SCS, mentre invece nel caso dei nanocubi migliora. Nel presente studio c'è un notevole miglioramento della ceria SCS rispetto alla ceria nanocubi, però per quanto riguarda il praseodimio si assiste ad un miglioramento dell'attività della ceria in entrambi i metodi di sintesi ma in modo più accentuato nel caso SCS, poiché nei nanocubi l'effetto dominante è relativo alla presenza del lantanio. A conferma di ciò, nel caso dell'ossido ternario misto Ce50Pr25La25 ottenuto con il metodo SCS si è in presenza di due effetti che si bilanciano tra loro: il 25% di lantanio che comporta un peggioramento dell'attività ed il 25% di praseodimio che invece migliora un po' le prestazioni. Infatti, in figura 3.11 b si nota quasi una sovrapposizione tra il Ce50Pr25La25 ed il Ce50Pr50 a giustificazione del fatto che aggiungere 25% o 50% di praseodimio nella struttura della ceria ha praticamente lo stesso effetto.

Tabella 3.13: Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione del particolato per i quattro campioni sintetizzati con sintesi SCS

Campione	Loose contact			Tight contact		
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
CeO ₂	384	465	550	365	412	465
Ce50La50	419	500	580	393	446	513
Ce50Pr50	376	464	556	356	397	430
Ce50Pr25La25	391	445	522	357	401	457

Tabella 3.14: Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione del particolato per i quattro campioni sintetizzati con sintesi idrotermale

Campione	Loose contact			Tight contact		
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
CeO ₂	433	528	574	402	449	486
Ce50La50	376	414	461	354	385	405
Ce50Pr50	403	480	547	356	409	458
Ce50Pr25La25	375	461	510	372	413	438

Tabella 3.15: Massa di soot e selettività della CO₂ rispetto alla quantità totale di CO_x sviluppata per i quattro campioni sintetizzati con sintesi SCS

Campione	Massa soot (mg)		Selettività CO ₂ (%)	
	Loose contact	Tight contact	Loose contact	Tight contact
CeO ₂	4,59	3,77	97,30	96,78
Ce50La50	5,41	5,41	95,23	95,64
Ce50Pr50	3,59	3,81	97,86	96,89
Ce50Pr25La25	3,91	5,44	96,55	98,10

Tabella 3.16: Massa di soot e selettività della CO₂ rispetto alla quantità totale di CO_x sviluppata per i quattro campioni sintetizzati con sintesi idrotermale

Campione	Massa soot (mg)		Selettività CO ₂ (%)	
	Loose contact	Tight contact	Loose contact	Tight contact
CeO ₂	4,19	3,34	94,96	95,77
Ce50La50	3,37	3,85	93,21	94,58
Ce50Pr50	5,02	4,70	98,70	98,49
Ce50Pr25La25	3,91	5,44	95,00	95,06

I profili del CO prodotto in funzione della temperatura, presentati in figura 3.12, mettono in evidenza l'elevata attività dei campioni ottenuti tramite sintesi idrotermale rispetto a quelli SCS, in particolar modo nel caso del Ce50La50. Si tratta di un campione molto attivo, con una scarsa selettività a CO₂ dal momento che produce una quantità di CO non trascurabile. Questo comportamento è anche legato al fatto che, poiché l'ossidazione del particolato avviene a temperature inferiori, il completamento dell'ultimo step da CO a CO₂ risulterà più problematico. Invece, nel caso dei campioni che si trovano a temperature più elevate, quest'ultimo step risulterà maggiormente favorito. In questo caso specifico del lantanio si ha un peggioramento dell'attività catalitica anche per il fatto che questo catalizzatore promuove meno l'ossidazione del CO rispetto alla ceria pura [16]. Pertanto,

la cinetica risulta essere sfavorita per un duplice motivo: la temperatura e la composizione chimica del catalizzatore.

Ponendo l'attenzione invece al metodo di sintesi SCS, in figura 3.12 b, emerge il Ce50Pr50 per la presenza di un picco accentuato relativo alla produzione di circa 200 ppm di CO, accompagnato da uno shift verso temperature inferiori rispetto agli altri campioni. Questo è giustificato dal fatto che i catalizzatori a bassa area sono quelli che producono più CO, che però non è possibile constatare nel caso Ce50La50.

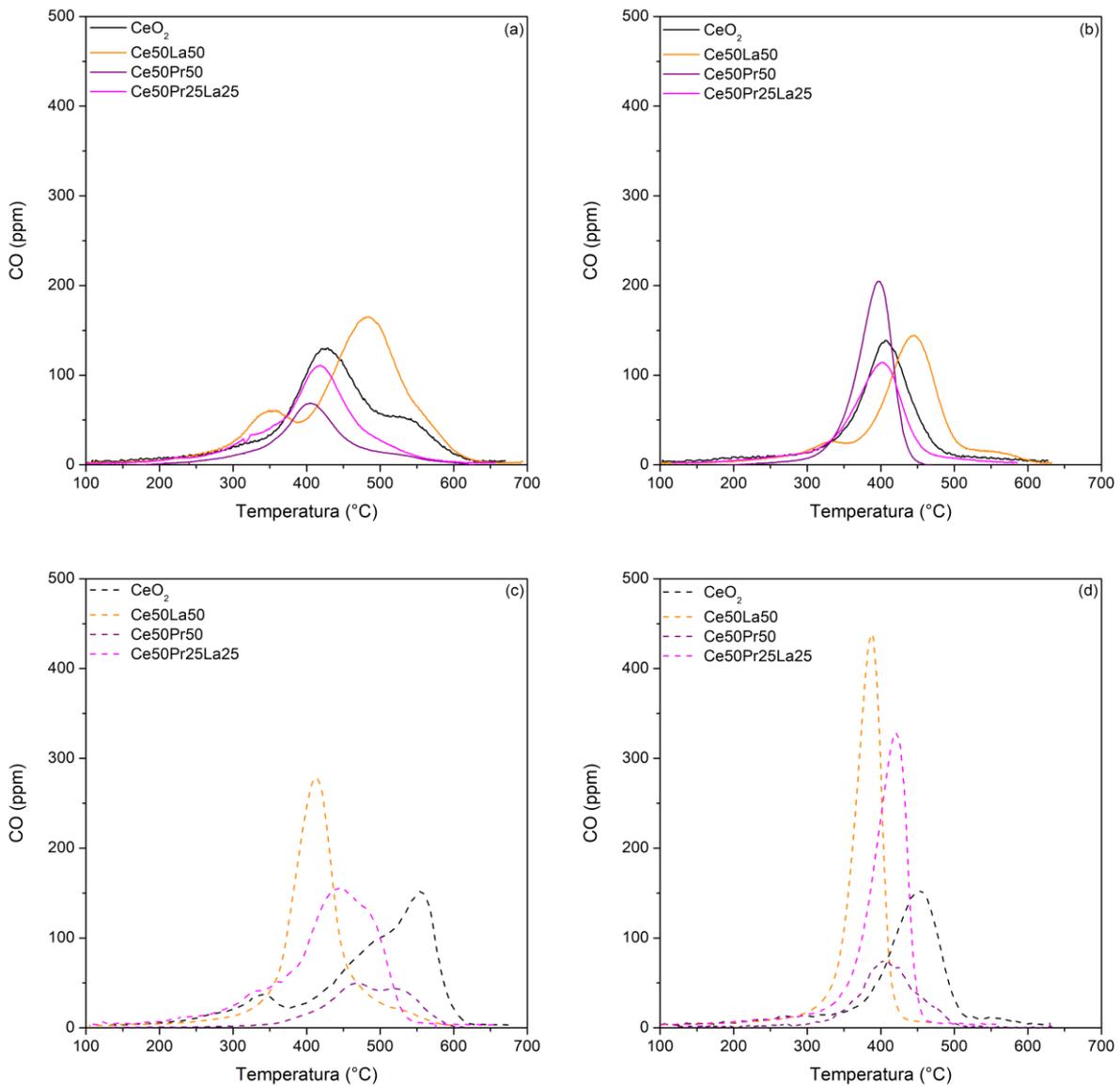


Figura 3.12: Profili del CO prodotto: nel caso di sintesi SCS in loose contact (a) e in tight contact (b), nel caso di sintesi idrotermale NC in loose contact (c) e in tight contact (d)

Osservando invece i profili di CO₂ in figura 3.13, in SCS il Ce50La50 peggiora, invece nel caso di sintesi idrotermale migliora. Questo è uno dei trend che risulta essere sempre confermato: i NC hanno la possibilità di creare maggiore sinergia.

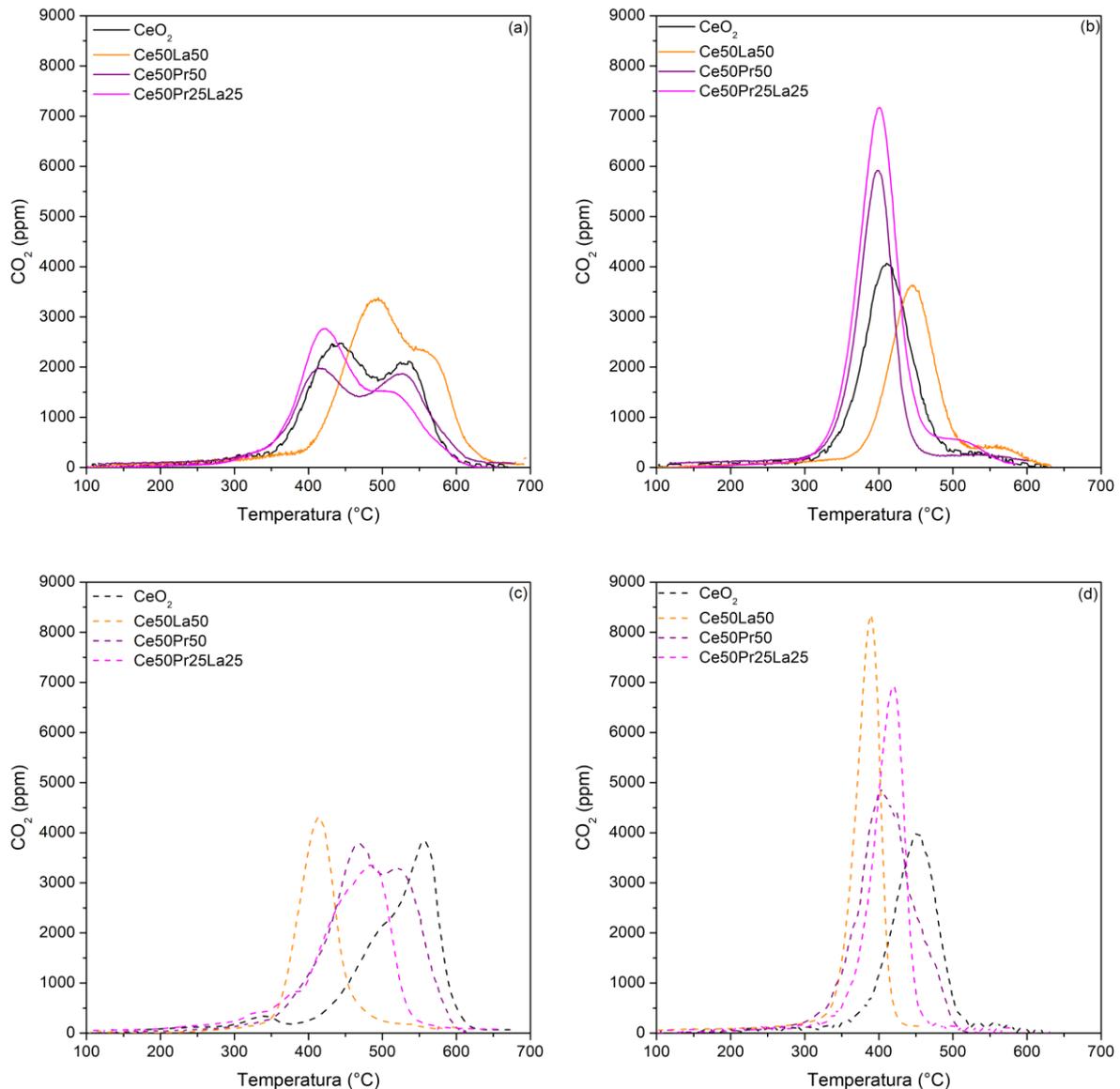


Figura 3.13: Profili di CO₂: nel caso di sintesi SCS in loose contact (a) e in tight contact (b), nel caso di sintesi idrotermale NC in loose contact (c) e in tight contact (d)

Negli ultimi anni sono stati studiati molti catalizzatori di ossidazione del particolato e le tecnologie catalitiche più promettenti mirano a sviluppare catalizzatori stabili che mostrino un'elevata mobilità delle specie ossidanti. L'attuale scenario di combustione catalitica del particolato è stato rivisto, evidenziando i principali fattori che influenzano l'attività dei catalizzatori e il meccanismo cinetico associato. In letteratura sono riportate diverse condizioni sperimentali e quindi le attività catalitiche sono difficili da confrontare.

L'attività dei catalizzatori di ossidazione del particolato è funzione della composizione del particolato, dell'atmosfera di reazione, della portata del gas di reazione, del rapporto in peso e delle condizioni di contatto tra catalizzatore e particolato.

Tendenzialmente le miscele soot-catalizzatore hanno rapporti in peso compresi tra 1/5 e 1/20. Il rapporto al di sopra di 1/20 comporta lo spostamento della temperatura di ossidazione a un valore superiore, in quanto il catalizzatore non è disponibile in tutti i punti per entrare in contatto con le particelle carboniose. Fondamentalmente, i valori

inferiori a 1/10 di solito non influenzano le prestazioni del catalizzatore, mentre l'influenza negativa è stata riscontrata per rapporti superiori a 1/5.

Inoltre, le condizioni di contatto tra catalizzatore e soot possono essere influenzate dalla dimensione delle particelle del catalizzatore: le particelle di piccole dimensioni possiedono tipicamente un'area superficiale molto elevata, risultando in condizioni di contatto intime.

L'attività dei catalizzatori di ossidazione del particolato è principalmente funzione delle sue caratteristiche strutturali e dei meccanismi catalitici. I parametri strutturali come l'area superficiale e la dimensione dei cristalliti possono influenzare le interazioni particolato-catalizzatore, che a loro volta possono influire sulla reattività dei siti attivi.

Nonostante risulti difficile paragonare le attività dei catalizzatori valutate in vari laboratori sulla base dei suddetti parametri, si è ritenuto opportuno riassumere un confronto, illustrato in tabella 3.17, per comprendere come si collocano le prestazioni del set di campioni sintetizzati nel presente lavoro rispetto ad altri recentemente studiati [31,32].

Nello studio di Neha et al. [31], sono stati preparati e impiegati diversi catalizzatori a base di metalli non nobili con diverse composizioni e caratteristiche strutturali per la rimozione del particolato, che sono stati classificati in due principali categorie: catalizzatori a base di ceria e ossidi di metalli di transizione. Tra questi ultimi hanno ricevuto particolare attenzione i catalizzatori di spinello, perovskite e idrocalcite poiché abbastanza promettenti e per la buona mobilità delle specie attive.

➤ Catalizzatori a base di Ceria

In particolar modo si è posta l'attenzione sui catalizzatori di ceria CeO_2 , ceria-zirconia $Ce_{80}Zr_{20}$, ceria-praseodimia $Ce_{80}Pr_{20}$ e catalizzatori di ceria-zirconia-praseodimia $Ce_{80}Zr_{10}Pr_{10}$ preparati in un reattore a vortice multi-ingresso (MIVR) [33]. L'incorporazione dei droganti nel reticolo della ceria, come Zr e Pr, aumenta la quantità di difetti superficiali. Nel caso in esame, il catalizzatore più attivo è risultato la ceria pura. Pertanto, le vacanze di ossigeno non mostrano un effetto benefico diretto sulla reazione di ossidazione del particolato per questi materiali a base di ceria.

➤ Ossidi di metalli di transizione:

a. Catalizzatori in forma di spinello

Gli spinelli costituiscono un'importante classe di ossidi di metalli di transizione con un'eccellente attività catalitica per le reazioni di ossidazione del particolato grazie alla loro disponibilità diffusa, basso costo, facile sintesi, stabilità termodinamica e compatibilità ambientale. Nella struttura dello spinello, la coesistenza di siti tetraedrici e ottaedrici fornisce più siti per accogliere diversi cationi di metalli di transizione con un'ampia gamma di stati di valenza per formare un gran numero di ossidi.

Per la rimozione del particolato è stata preparata una serie di catalizzatori di tipo spinello $Mn_{1-x}Ag_xCo_2O_4$ con un metodo *sol-gel* [34]. Questi mostrano ottime prestazioni catalitiche per la combustione del particolato in condizioni di contatto libero, la cui temperatura di combustione diminuisce all'aumentare della

concentrazione di Ag. Spicca tra tutti il catalizzatore $Mn_{0.6}Ag_{0.4}Co_2O_4$ che ha mostrato un'attività superiore con una T_{50} di 325 °C (con una riduzione di 122 °C rispetto a $MnCo_2O_4$) e selettività CO_2 del 97%, che è fortemente rilevante per gli ioni Ag^+ sostituiti, come risultato dell'effetto sinergico delle specie di ossigeno chemiadsorbite (O_2^- , O^-) e dell'argento metallico. Pertanto, gli ossidi di spinello a base di cobalto si sono rivelati dei candidati promettenti per la rimozione catalitica del soot.

b. Catalizzatori di perovskite

L'ossido di tipo perovskite ha eccellenti proprietà redox, basso costo, stabilità termica e strutturale ed è molto adatto come catalizzatore per l'ossidazione catalitica del particolato diesel. Tuttavia, la dimensione dei pori di questi catalizzatori è molto più piccola della dimensione delle particelle di soot (> 25 nm), il che si traduce in un minore contatto sulla superficie interna del catalizzatore. Le particelle di particolato sulla superficie esterna del catalizzatore partecipano alla combustione del particolato, il che limita l'attività catalitica.

Le attività sperimentali suggeriscono la possibilità di utilizzare perovskiti a base di terre rare come catalizzatori per filtri wall-flow catalizzati. A tal proposito, lo studio di Bensaid et al. [35] si concentra sullo sviluppo di diverse perovskiti per la combustione catalitica del particolato diesel in reattori catalitici multifunzionali. I risultati hanno evidenziato che la perovskite $Ce_{0.5}Pr_{0.3}La_{0.2}CrO_3$ è il catalizzatore più promettente, rispetto a $LaCrO_3$, in cui l'inserimento del Pr è favorito dall'attuale costo minore rispetto ai metalli nobili, quali ad esempio Pt e Pd. Il filtro ceramico wall-flow catalizzato con $Ce_{0.5}Pr_{0.3}La_{0.2}CrO_3$ (ottenuto mediante sintesi SCS) ha confermato i promettenti risultati ottenuti con il catalizzatore in polvere, grazie al risparmio di carburante che comporta una rapida e completa rigenerazione del filtro.

c. Catalizzatori di idrotalcite

Nonostante la loro attività promettente, i catalizzatori a base di idrotalcite richiedono condizioni sperimentali molto rigide durante la sintesi per evitare segregazioni chimiche e migliorare l'omogeneità. Pertanto, l'esistenza dei suddetti problemi nella loro preparazione ne limita l'applicabilità.

Di maggiore interesse è la serie di catalizzatori di ossido multicomponente derivati dall'idrotalcite $Co_{2.5}Mg_{0.5}Al_{1-x}La_xO$ (denotati come $CMALa_x$, $x = 0, 5, 8, 10$ o 15) con diversi contenuti di La, sintetizzati mediante co-precipitazione e impiegati per la combustione catalitica del particolato [36]. Si trova che per la combustione del soot i catalizzatori sostituiti con La sono più attivi che in sua assenza. La quantità di sostituzione ottimale di La è $x = 10$, infatti, tra tutti il $CMLA_{10}$ ($x = 10$) è risultato il catalizzatore con le prestazioni catalitiche più elevate, mostrando la temperatura più bassa per il tasso di ossidazione massima del particolato ($T_{50} = 388$ °C). La sostituzione con il lantanio non solo migliora la riducibilità dei catalizzatori, ma aumenta anche la quantità di specie di ossigeno del reticolo superficiale.

In parallelo agli ossidi di metalli di transizione appena attenzionati, i catalizzatori a base di manganese o ossido di manganese hanno ricevuto un crescente interesse di ricerca grazie alle loro eccellenti proprietà redox e ai vantaggi economici. In linea di principio, lo stato di ossidazione più diffuso, Mn^{2+} , è facilmente ossidabile in Mn^{3+} e Mn^{4+} , mentre la maggiore concentrazione superficiale di Mn^{4+} potrebbe migliorare la mobilità dell'ossigeno reticolare e le velocità di reazione di ossidazione, fornendo così un eccellente comportamento redox. Tali proprietà li rendono catalizzatori efficienti per l'ossidazione del particolato. Sono state sviluppate diverse varianti di ossidi di manganese per migliorare ulteriormente l'attività catalitica e la stabilità termica, incorporando droganti nel reticolo cristallino grazie alla loro elevata flessibilità strutturale. A tal proposito, nello studio di A. A. Khaskheli et al. [32] sono state discusse le attività catalitiche del particolato di vari catalizzatori a base di manganese tra cui:

➤ Ossidi di tipo perovskite a base di manganese

I catalizzatori $LaMnO_3$, $La_{0.8}K_{0.2}MnO_3$ e $La_{0.8}K_{0.2}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ sono stati preparati attraverso il processo *citrate-gel* che ha portato alla formazione di strutture di tipo perovskite [37]. I risultati hanno evidenziato che tutti e tre i catalizzatori hanno un buon effetto di cattura e un'attività catalitica per la combustione del particolato. L'effetto di cattura del particolato è principalmente correlato alla caratteristica strutturale porosa del catalizzatore, mentre le prestazioni catalitiche sono ampiamente influenzate dalla composizione chimica, dall'area superficiale e dalla struttura dei pori, che sono a loro volta correlate alla sostituzione ionica e alla temperatura di calcinazione. Tra questi tre catalizzatori, $La_{0.8}K_{0.2}MnO_3$ ha evidenziato le migliori prestazioni catalitiche, con un ottimo effetto di intrappolamento del particolato, raggiungendo un valore di T_{50} pari a 414 °C.

➤ Ossidi compositi a base di manganese

Sono stati sintetizzati una serie di catalizzatori MnO_x-CeO_2 con vari rapporti molari $Mn/(Mn + Ce)$ [38]. Contrariamente ai catalizzatori di platino convenzionali, gli ossidi compositi MnO_x-CeO_2 possono essere un'alternativa più economica che fornisce elevate stabilità termiche e adeguate attività catalitiche per l'ossidazione del particolato. L'elevata attività catalitica del particolato potrebbe essere attribuita allo scambio di ossigeno tra la fase gassosa e le specie reticolari di ossigeno presenti in MnO_x-CeO_2 . Un fenomeno interessante relativo a tali ossidi è la sinergia tra il manganese e gli elementi dopanti, infatti i valori di T_{50} sono molto inferiori ai valori nel singolo caso di Mn_3O_4 o CeO_2 . La maggiore combustione del particolato tra CeO_2 e Mn_3O_4 può provenire dalla forte reazione redox tra $Ce^{4+/3+}$ e $Mn^{3+/2+}$, che ha permesso all'ossigeno attivo di muoversi più rapidamente per interagire con le particelle di particolato e formare CO_2 . Inoltre, la reazione tra ioni metallici ridotti (Ce^{3+} e Mn^{2+}) e le molecole di O_2 in fase gassosa può preservare gli stati di ossidazione degli ioni metallici e facilitare il loro ciclo redox. In particolare, $MnO_x(0.4)-CeO_2$ ha mostrato la più alta attività catalitica, ha favorito la formazione di vacanze di ossigeno, migliorando le proprietà redox del catalizzatore. Pertanto, la mobilità e la trasformazione delle specie di ossigeno sul catalizzatore sono state migliorate, il che ha notevolmente favorito l'ossidazione catalitica del particolato. In conclusione, tra i diversi tipi di catalizzatori a base di ossido di manganese, quelli compositi si sono dimostrati efficaci nel migliorare le attività catalitiche rispetto ai singoli ossidi di manganese, sfruttando un sinergismo positivo tra diversi ioni metallici.

Tabella 3.17: Tabella confronti catalizzatori preparati in presenza di differenti materiali e condizioni operative

Tipo di catalizzatore	Tipo di impianto	Condizioni di reazione	T ₅₀	Conclusioni	Ref.
<i>Catalizzatori in forma di spinello</i>					
MnCo ₂ O ₄ Mn _{0.9} Ag _{0.1} Co ₂ O ₄ Mn _{0.8} Ag _{0.2} Co ₂ O ₄ Mn _{0.7} Ag _{0.3} Co ₂ O ₄ Mn _{0.6} Ag _{0.4} Co ₂ O ₄ (sol-gel)	Sistema tubolare al quarzo a letto fisso	<ul style="list-style-type: none"> Loose contact 0,2% NO, 5% O₂ in He 150 mg di catalizzatore e 15 mg di soot 	325 °C (Mn _{0.6} Ag _{0.4} Co ₂ O ₄) – 447 °C (MnCo ₂ O ₄)	Effetto promozionale del doping Ag: Mn _{0.6} Ag _{0.4} Co ₂ O ₄ massima sinergia tra O ₂ ⁻ , O ⁻ e Ag	[34]
<i>Catalizzatori di perovskite</i>					
LaCrO ₃ , Ce _{0.5} Pr _{0.3} La _{0.2} CrO ₃	Microreattore a letto fisso	<ul style="list-style-type: none"> Tight contact aria 45 mg di catalizzatore e 5 mg di soot 100 mL/min 	400 °C (LaCrO ₃) – 505 °C (Ce _{0.5} Pr _{0.3} La _{0.2} CrO ₃)	Ce _{0.5} Pr _{0.3} La _{0.2} CrO ₃ : comporta la rigenerazione cataliticamente più attiva; possibilità di utilizzare nuove perovskiti a base di terre rare come catalizzatori	[35]
<i>Catalizzatori di idrotalcite</i>					
Co _{2.5} Mg _{0.5} Al _{1-x} La _x O: indicato come CMALa _x , x = 0, 5, 8, 10 o 15 (co-precipitazione)	Sistema Perkin-Elmer Diamond TG/DTA	<ul style="list-style-type: none"> Tight contact 600 ppm NO + 10% vol. di O₂ + N₂ Catalizzatore: soot = 9:1 	388 °C (CMLA ₁₀) – 444 °C (CMLA ₀)	CMLA ₁₀ : effetto promozionale dell'aggiunta di La, migliore riducibilità, aumento del reticolo superficiale O ₂ , maggiore superficie specifica	[36]
<i>Catalizzatori a base di Ceria</i>					
CeO ₂ , Ce ₈₀ Zr ₂₀ , Ce ₈₀ Pr ₂₀ e Ce ₈₀ Zr ₁₀ Pr ₁₀	Reattore a vortice multi-ingresso (MIVR)	<ul style="list-style-type: none"> Tight contact 50% vol. di aria e 50% vol. di N₂ 	405 °C (CeO ₂) – 465 °C (Ce ₈₀ Zr ₁₀ Pr ₁₀)	CeO ₂ > Ce ₈₀ Zr ₂₀ > Ce ₈₀ Zr ₁₀ Pr ₁₀ > Ce ₈₀ Pr ₂₀ Nessun ruolo benefico	[33]

Tipo di catalizzatore	Tipo di impianto	Condizioni di reazione	T ₅₀	Conclusioni	Ref.
		<ul style="list-style-type: none"> • 45 mg di catalizzatore e • 5 mg di soot • 100 mL/min 		diretto delle vacanze di O ₂ create dal drogaggio in CeO ₂ sulla reazione di combustione del particolato	
CeO ₂ , Ce50La50, Ce50Pr50 e Ce50Pr25La25 (NC)	Forno con controllore di temperatura PID	<ul style="list-style-type: none"> • Loose contact • 10% di O₂ in N₂ • 45 mg di catalizzatore e • 5 mg di soot • 100 mL/min 	414 °C (Ce50La50) – 528 °C (CeO ₂)	Ce50La50 > Ce50Pr25La25 > Ce50Pr50 > CeO ₂	
		<ul style="list-style-type: none"> • Tight contact • 10% di O₂ in N₂ • 45 mg di catalizzatore e • 5 mg di soot • 100 mL/min 	385 °C (Ce50La50) – 449 °C (CeO ₂)	Ce50La50 > Ce50Pr50 > Ce50Pr25La25 > CeO ₂	
CeO ₂ , Ce90La10, Ce75La25, Ce50La50, Ce50Pr50 e Ce50Pr25La25 (SCS)	Forno con controllore di temperatura PID	<ul style="list-style-type: none"> • Loose contact • 10% di O₂ in N₂ • 45 mg di catalizzatore e • 5 mg di soot • 100 mL/min 	445 °C (Ce50Pr25La25) – 500 °C (Ce50La50)	Ce50Pr25La25 > Ce50Pr50 > CeO ₂ > Ce90La10 > Ce75La25 > Ce50La50	
		<ul style="list-style-type: none"> • Tight contact • 10% di O₂ in N₂ 	397 °C (Ce50Pr50) – 446 °C (Ce50La50)	Ce50Pr50 > Ce50Pr25La25 > CeO ₂ > Ce90La10 > Ce75La25 > Ce50La50	

Tipo di catalizzatore	Tipo di impianto	Condizioni di reazione	T ₅₀	Conclusioni	Ref.
		<ul style="list-style-type: none"> • 54 mg di catalizzatore e • 6 mg di soot • 100 mL/min 			
<i>Catalizzatori a base di ossido di manganese</i>					
<p style="text-align: center;">CeO₂, MnO_x(0.1)- CeO₂, MnO_x(0.3)- CeO₂, MnO_x(0.4)- CeO₂, MnO_x(0.5)- CeO₂, MnO_x(0.6)- CeO₂ e MnO_x</p>	Reattore tubolare al quarzo	<ul style="list-style-type: none"> • Loose contact • 10% di O₂ in Ar • 270 mg di catalizzatore e • 30 mg di soot • 100 mL/min 	299 °C (MnO _x (0.4)-CeO ₂) – 386 °C (MnO _x)	<p style="text-align: center;">MnO_x(0.4)-CeO₂ > MnO_x(0.5)-CeO₂ > MnO_x(0.6)-CeO₂ > MnO_x(0.3)-CeO₂ > MnO_x(0.1)-CeO₂ > CeO₂ > CeO₂ > > MnO_x</p>	[38]
<p style="text-align: center;">LaMnO₃, La_{0.8}K_{0.2}MnO₃ e La_{0.8}K_{0.2}Co_{0.5}Mn_{0.5}O₃ (citrate-gel)</p>	Supporto ceramico a nido d'ape in cordierite nello scarico di un motore diesel	<ul style="list-style-type: none"> • Tight contact • aria • 90 mg di catalizzatore e • 10 mg di soot • 50 mL/min 	414 °C (La _{0.8} K _{0.2} MnO ₃) – 422 °C (LaMnO ₃)	<p style="text-align: center;">La_{0.8}K_{0.2}MnO₃ ≈ La_{0.8}K_{0.2}Co_{0.5}Mn_{0.5}O₃ > LaMnO₃</p>	[37]

3.3.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)

I diffrattogrammi dei catalizzatori CeO_2 , Ce50La50 , Ce50Pr50 e Ce50Pr25La25 sono illustrati in figura 3.14.

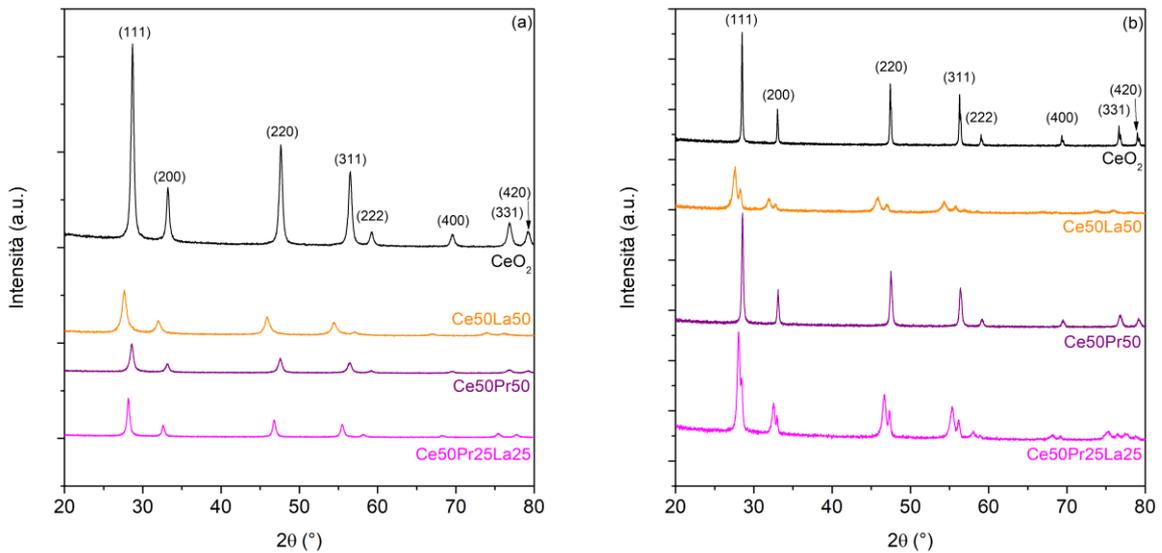


Figura 3.14: Diffrattogrammi dei campioni: nel caso di sintesi SCS (a), nel caso di sintesi idrotermale NC (b)

Ponendo l'attenzione sull'ossido misto Ce50Pr50 nanocubi risulta evidente l'andamento della struttura cristallina della fluorite tipica della ceria, contrassegnato dalla presenza dei piani (111), (200), (220), (311) e (222), come si può notare in figura 3.14 b. Tale somiglianza con la ceria pura indica che gli atomi di Pr sono stati ben incorporati nel reticolo, confermato dall'assenza di picchi aggiuntivi attribuibili agli ossidi segregati. Tuttavia, i picchi del campione Ce50Pr50 sono leggermente spostati verso angoli inferiori rispetto a quelli della ceria pura, che è il risultato dell'espansione del reticolo. In realtà, l'ossido di cerio e praseodimio hanno raggi ionici molto simili, ma in particolare quest'ultimo presenta un raggio ionico maggiore di quello del Ce^{4+} . A tal proposito, la dimensione media dei cristalliti per il catalizzatore Ce50Pr50 (50 nm) è significativamente inferiore rispetto a quella osservata per CeO_2 sintetizzato con la stessa procedura (169 nm). Dunque, il drogaggio con il praseodimio ha influenzato in modo significativo la struttura e la morfologia della ceria e l'indebolimento del legame cerio-ossigeno, associato a questo inserimento, ha portato ad un'elevata riducibilità [39].

Facendo invece riferimento ai campioni SCS è possibile dedurre una struttura molto meno ordinata: trattandosi di strutture policristalline, ci sono delle zone più ricche e delle zone meno ricche, magari non si ha una definizione di fase. Quindi, in questo caso non si apprezza uno splitting dei picchi, ma c'è il solito shift dovuto al fatto che la struttura è distorta e allargata. Questo è importante perché potrebbe essere in accordo con la teoria secondo cui le due fasi sono associate alle due diverse morfologie. Qui non abbiamo a che fare con morfologie diverse, probabilmente il campione è molto più omogeneo a livello macroscopico, ma a livello microscopico è policristallino, non è bimodale.

Per i campioni ottenuti attraverso sintesi idrotermale è possibile osservare uno sdoppiamento dei picchi XRD per Ce50La50 e Ce50Pr25La25. Tale comportamento potrebbe segnalare una distribuzione bimodale dei cristalli, indicando l'esistenza di due fasi principali negli ossidi misti con due strutture cubiche leggermente differenti. La prima fase, caratterizzata da picchi ad angolo maggiore, potrebbe essere più ricca in cerio, poiché ha un'unità elementare più piccola ed è più abbondante nei campioni leggermente drogati. L'altra fase, che dà origine a picchi ad angolo inferiore, potrebbe presentare una struttura più ridotta e ricca di grandi cationi trivalenti, poiché ha un'unità cristallina più grande e diventa dominante all'aumentare del carico di dopante [16]. In tabella 3.19 tali fasi sono indicate rispettivamente come picchi di destra (dx) ad angoli maggiori e di sinistra (sx) ad angoli minori.

È possibile verificare quanto emerso attraverso le tabelle 3.18 e 3.19. I campioni SCS hanno dimensioni dei cristalliti più piccoli dei rispettivi campioni ottenuti mediante sintesi idrotermale. La costante reticolare a della ceria pura SCS è stata stimata pari a 5,4103 nm, che è aumentata ad un valore di 5,5861 nm per il campione Ce50La50. Ciò è coerente con l'incorporazione degli ioni di La^{3+} di dimensioni maggiori (0,116 nm) che espandono il reticolo della ceria. Tuttavia, la piccola diminuzione osservata nella costante reticolare del Pr (5,4087 nm) è giustificata dal minore raggio ionico di Pr^{4+} (0,096 nm) rispetto al Ce^{4+} (0,097 nm) [40]. Tale ranking risulta essere rispettato anche nel caso della sintesi idrotermale.

Tabella 3.18: Dimensione dei cristalliti e parametro a di reticolo ottenuti attraverso la formula di Scherrer dei quattro campioni ottenuti attraverso sintesi SCS

Campione	Dimensione cristalliti (nm)	Parametro a (Å)
CeO ₂	24	5,4103
Ce50La50	12	5,5861
Ce50Pr50	19	5,4087
Ce50Pr25La25	26	5,4931

Tabella 3.19: Dimensione dei cristalliti e parametro a di reticolo ottenuti attraverso la formula di Scherrer dei quattro campioni ottenuti attraverso sintesi idrotermale

Campione	Dimensione cristalliti (nm)	Parametro a (Å)
CeO ₂	169	5,4124
Ce50La50_picchiDX	32	5,4624
Ce50La50_picchiSX	15	5,5927
Ce50Pr50	50	5,4063
Ce50Pr25La25_picchiDX	71	5,4277
Ce50Pr25La25_picchiSX	23	5,5043

3.3.3 Fisisorbimento di N₂ (BET)

Uno dei parametri che possono spiegare le differenze tra i vari campioni nella temperatura di ossidazione del particolato è l'area superficiale. Attraverso il fisisorbimento di N₂ è stato possibile ricavare le aree superficiali BET dei catalizzatori ottenuti tramite sintesi SCS e sintesi idrotermale, mostrate rispettivamente nelle tabelle 3.20 e 3.21. Da tali valori risulta evidente che i campioni NC presentano aree superficiali più basse, suggerendo così una piccola quantità di vuoti intraparticellari, rispetto alle controparti SCS che hanno aree superficiali più elevate. Il drogaggio con La³⁺ o Pr³⁺ ha portato ad un aumento di questo volume di vuoto intraparticellare, ma per i campioni SCS non si osserva un vero e proprio trend correlabile alla percentuale atomica del dopante aggiunto; ad ogni modo, un valore massimo di 24,1 m²/g è stato raggiunto dal campione Ce50Pr50.

Tra i campioni ottenuti attraverso sintesi idrotermale, nel caso del Ce50Pr50 è stato ottenuto un valore di 7,9 m²/g, leggermente superiore a quello della ceria pura (6,3 m²/g), in accordo con la minore dimensione dei cristalliti di ceria-praseodimia evidenziata dai risultati XRD. Tale valore è inferiore rispetto a quello osservato per la Ce50La50 (10,8 m²/g) sottolineando che il lantanio sembra essere l'elemento con la maggiore capacità di influenzare la microstruttura della ceria. Il progressivo aumento dell'area superficiale CeO₂ < Ce50Pr50 < Ce50Pr25La25 < Ce50La50 è perfettamente in linea con l'attività catalitica, confermando che il Ce50La50 risulta essere il catalizzatore più attivo.

Tabella 3.20: Area superficiale specifica determinata attraverso l' algoritmo BET dei quattro campioni ottenuti attraverso sintesi SCS

Campione	Area superficiale (m ² /g)
CeO ₂	22,6
Ce50La50	23,8
Ce50Pr50	24,1
Ce50Pr25La25	18,7

Tabella 3.21: Area superficiale specifica determinata attraverso l' algoritmo BET dei quattro campioni ottenuti attraverso sintesi idrotermale

Campione	Area superficiale (m ² /g)
CeO ₂	6,3
Ce50La50	10,8
Ce50Pr50	7,9
Ce50Pr25La25	10,6

3.3.4 Riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR)

H₂-TPR è un metodo abbastanza utile e semplice, che si limita ad analizzare il profilo di riduzione in funzione della temperatura per ottenere informazioni sulle fasi coinvolte. Gli andamenti ottenuti dai test dei campioni in esame sono riportati in figura 3.15.

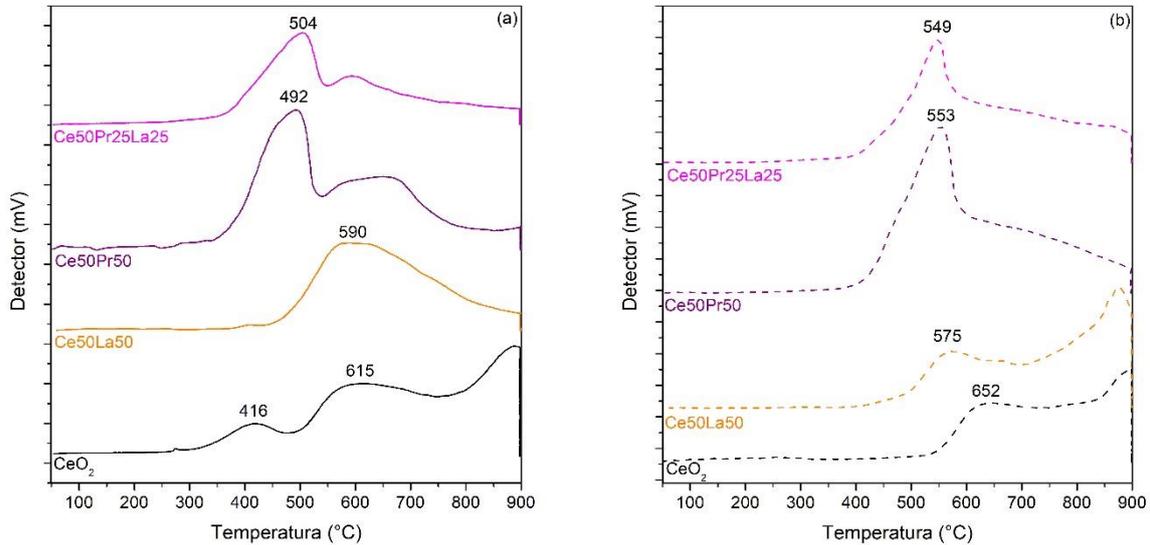


Figura 3.15: Profili H₂-TPR: nel caso di sintesi SCS (a) e nel caso di sintesi idrotermale NC (b)

Nel caso di sintesi SCS, ai campioni di CeO₂ e Ce50La50 (studiati precedentemente al paragrafo 3.1.5) si aggiungono Ce50Pr50 e Ce50Pr25La25. Questi ultimi hanno un comportamento molto simile: un primo picco a temperature inferiori (492 °C e 504 °C rispettivamente) e una spalla intorno ai 600 °C maggiormente estesa nel campione Ce50Pr50.

Spostando invece l'attenzione alla sintesi idrotermale (figura 3.15 b) sia la ceria pura che l'ossido equimolare Ce-La mostrano un tipico andamento bimodale, con la differenza che Ce50La50 presenta uno shift a temperature inferiori. Invece Ce50Pr50 e Ce50Pr25La25 hanno profili caratterizzati da un singolo picco molto pronunciato nei quali si può apprezzare che la presenza del praseodimio diminuisce la temperatura di riduzione. Ciò è giustificato dal fatto che in presenza del praseodimio risulta difficile differenziare la riduzione superficiale e la riduzione di bulk, poichè si manifestano contemporaneamente grazie al sinergismo tra il Ce⁴⁺ ed il Pr⁴⁺ rispetto ai componenti puri.

Confrontando il comportamento di riduzione dei campioni di ceria pura e ceria-praseodimia è evidente che la più facile riduzione del legame Ce⁴⁺-O-Pr⁴⁺, rispetto a quella del legame Ce⁴⁺-O-Ce⁴⁺, è in gran parte derivata dalla differenza di raggio ionico tra Ce⁴⁺ e Pr⁴⁺, con quest'ultimo leggermente più piccolo del primo [41].

Un'altra osservazione che può essere fatta riguarda la differenza di temperatura di picco tra Ce50Pr50_NC e Ce50Pr50_SCS da attribuire probabilmente alla diversa facilità di riduzione del bulk da Pr⁴⁺ a Pr³⁺ delle due strutture. Inoltre, per il Ce50Pr50_SCS è stato osservato un secondo picco collinare che invece sembra essere stato inglobato nell'unico picco presente durante la riduzione del Ce50Pr50_NC. A tal proposito la tabella 3.23 mostra i consumi di H₂ normalizzati rispetto al peso del catalizzatore e, come previsto, il

campione di Ce-Pr mostra il più alto consumo di idrogeno confermando l'esistenza di grandi quantità di Pr^{4+} nella soluzione solida. Tale aspetto risulta maggiormente evidenziato nel caso del Ce50Pr50_NC rispetto al campione di Ce50Pr50_SCS. Complessivamente, il Ce50Pr50 suggerisce che l'aggiunta del praseodimio aumenta significativamente la riducibilità e fornisce alla ceria abbondanti siti redox rispetto ai catalizzatori CeO_2 e Ce50La50.

In generale, i campioni ottenuti con sintesi idrotermale hanno una morfologia nanocubi o nanorods e non policristallina come per l'SCS. Confrontando i campioni SCS con i NC, si è in presenza di una maggiore superficie esposta, di conseguenza molto più idrogeno riesce a ridurre il cerio superficiale; mentre nei nanocubi la superficie esposta è molto più bassa quindi c'è molto più ossigeno da ridurre nel bulk, soprattutto con delle dimensioni dei cristalliti decisamente più grandi. Nel caso di sintesi SCS si ottengono cristalliti molto meno pronunciati (come si è potuto riscontrare dall'analisi XRD) quindi magari si riesce a ridurre molto di più superficialmente rispetto ad un catalizzatore che ha una maggiore dimensione caratteristica, il quale dopo che ha ridotto la superficie ad un valore molto basso, risulta difficoltoso penetrare nella struttura.

Tabella 3.22: Percentuale di ossigeno consumato sul totale consumabile (della ceria) e consumo specifico di idrogeno durante la riduzione dei diversi campioni SCS sottoposti a H_2 -TPR

Campione	% O consumato sul totale consumabile	Consumo di H_2 (mmol di H_2/ g catalizzatore)
CeO_2	52,19	1,52
Ce50La50	66,03	0,96
Ce50Pr50	54,98	1,34
Ce50Pr25La25	44,74	0,87

Tabella 3.23: Percentuale di ossigeno consumato sul totale consumabile (della ceria) e consumo specifico di idrogeno durante la riduzione dei diversi campioni NC sottoposti a H_2 -TPR

Campione	% O consumato sul totale consumabile	Consumo di H_2 (mmol di H_2/ g catalizzatore)
CeO_2	45,05	1,31
Ce50La50	97,57	1,42
Ce50Pr50	72,33	1,76
Ce50Pr25La25	71,96	1,40

3.3.5 Desorbimento a temperatura programmata (NH₃-TPD)

L'analisi di desorbimento a temperatura programmata NH₃-TPD è una tecnica affidabile per la determinazione del numero e della distribuzione dei siti acidi nell'intervallo di temperatura specificato, i cui risultati sono illustrati in figura 3.16 e nelle tabelle 3.24 e 3.25. Il modello di distribuzione è stato suddiviso in siti acidi deboli (desorbimento a 100 – 250 °C), medi (250 – 400 °C) e forti (400 – 550 °C).

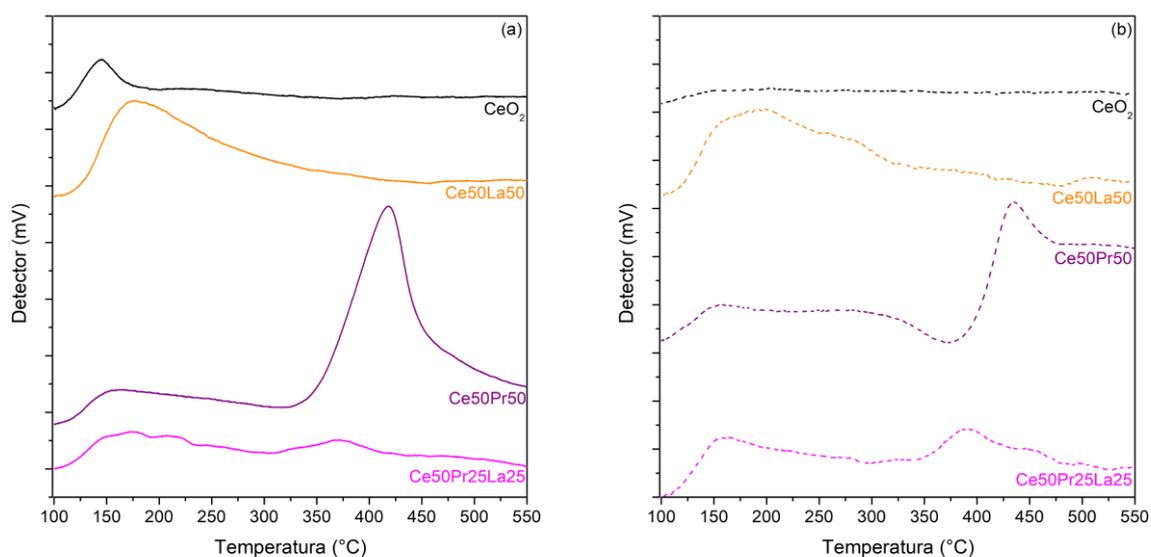


Figura 3.16: Profili NH₃-TPD: nel caso di sintesi SCS (a) e nel caso di sintesi idrotermale NC (b)

Osservando le figure ciò che subito salta all'occhio è che i profili, seppur con intensità relative leggermente diverse, risultano essere molto simili in entrambe le sintesi. Questo comportamento sembra suggerire che la presenza di siti acidi dipenda principalmente dalla composizione chimica più che da altri fattori come, ad esempio, il tipo di sintesi. Anche la morfologia un po' influisce, infatti dai risultati si evince in particolare che aggiungendo lantanio aumentano soprattutto i siti acidi più deboli e non è facile dire come questo possa essere legato all'attività catalitica. A tal proposito, ad esempio, il Ce50La50_{NC} risulta essere più attivo della ceria nanocubi, mentre invece il Ce50La50_{SCS} è meno attivo rispetto alla ceria SCS, nonostante ciò, a livello di siti acidi non è possibile apprezzare tale differenza.

Per quanto riguarda i siti acidi forti il campione Ce50Pr50 è il migliore: nel caso di sintesi SCS sebbene sia il catalizzatore con più siti acidi e sia anche il più attivo, nel caso di sintesi idrotermale (in cui il più attivo è l'ossido equimolare Ce50La50) si può comunque osservare una banda di desorbimento di ammoniaca molto intensa tra 400 – 550°C pari a 20,54 μmoli di NH₃ liberate/m². Come si può notare in tabella 3.25, il Ce50La50_{NC} presenta molti siti deboli, una quantità intermedia di siti medi e pochi siti forti; quest'ultimo anche nell'SCS è sempre il campione con più siti deboli ma in questo caso non è il più attivo. Invece l'ossido ternario misto Ce50Pr25La25 presenta in tutte e due le sintesi un comportamento intermedio tra gli ossidi equimolari Ce-La e Ce-Pr.

In questo caso tutti i campioni hanno dei siti acidi ma non tutti funzionano, quindi non è automatico attribuire l'attività alle proprietà acide poiché ci sono tanti parametri che

hanno il loro effetto quali la morfologia, l'area superficiale, magari anche le specie superficiali dell'ossigeno e non è facile dire quale tra questi domina. Pertanto, complessivamente, non è stato possibile evidenziare una correlazione diretta tra la quantità di siti acidi presenti e l'attività catalitica, o almeno non c'è un trend univoco per entrambi i tipi di sintesi.

Tabella 3.24: Densità dei siti acidi (espressa come capacità di adsorbimento dell'ammoniaca per unità di superficie del catalizzatore) stimata nel caso di sintesi SCS

Campione	$\mu\text{moli di NH}_3 \text{ liberate/m}^2$		
	Siti deboli	Siti medi	Siti forti
CeO ₂	2,75	1,58	1,43
Ce50La50	6,78	3,90	1,87
Ce50Pr50	2,81	5,51	11,24
Ce50Pr25La25	3,64	3,13	1,69

Tabella 3.25: Densità dei siti acidi (espressa come capacità di adsorbimento dell'ammoniaca per unità di superficie del catalizzatore) stimata nel caso di sintesi idrotermale

Campione	$\mu\text{moli di NH}_3 \text{ liberate/m}^2$		
	Siti deboli	Siti medi	Siti forti
CeO ₂	2,96	3,25	2,99
Ce50La50	8,80	5,37	2,13
Ce50Pr50	5,31	3,74	20,54
Ce50Pr25La25	6,02	6,70	6,19

4. Conclusioni

In questa tesi sono stati sintetizzati sei diversi catalizzatori a base di ceria per l'ossidazione del particolato tramite sintesi SCS: quattro con percentuali atomiche crescenti di lantanio, la ceria-praseodimia equimolare (Ce50Pr50) e l'ossido ternario misto ceria-praseodimia-lantania (Ce50Pr25La25). Questi campioni sono stati sottoposti a una serie di caratterizzazioni e confrontati sia con gli ossidi puri per valutare come l'aggiunta di elementi dopanti modifichi le proprietà fisico-chimiche e catalitiche della ceria, sia con gli stessi ossidi misti preparati in studi precedenti attraverso sintesi idrotermale per constatare se la differente tecnica di sintesi comporti una modifica delle proprietà. Inoltre, sono stati svolti i test catalitici con lo scopo di valutare la tendenza del catalizzatore ad ossidare il particolato.

L'aggiunta di un elemento estraneo promuove la formazione di diversi tipi di difetti nel reticolo della ceria, come le vacanze di ossigeno, che svolgono un ruolo attivo durante la catalisi. In effetti, si ritiene che le reazioni di ossidazione su catalizzatori a base di ceria avvengano tramite un meccanismo di tipo Mars-van Krevelen coinvolgendo la formazione ed il conseguente riempimento di tali vacanze di ossigeno. Nell'ambito delle terre rare l'obiettivo è che vengano incorporate al fine di migliorare le proprietà della ceria, ma il sito catalitico rimane sempre la superficie della ceria.

Attraverso lo studio dell'influenza del contenuto di lantanio sulle proprietà della ceria SCS, si evince che i legami Ce-O sono indeboliti negli ossidi misti, ma questo effetto è controbilanciato da una minore quantità di ossigeno disponibile; infatti, un elevato carico di La^{3+} è associato ad un aumento della difettosità del catalizzatore e della concentrazione di vacanze di ossigeno. Pertanto, la sostituzione di Ce con La porta ad un progressivo peggioramento delle prestazioni catalitiche, nonostante l'abbondanza di difetti. Come risultato dell'indebolimento dei legami cerio-ossigeno, solo un drogaggio moderato (10 %) mostra un'attività per l'ossidazione del particolato del tutto simile a quella della CeO_2 pura, senza benefici significativi dall'aggiunta del lantanio.

L'analisi XRD ha evidenziato lo spostamento dei picchi verso valori 2θ inferiori da attribuire all'espansione del reticolo cristallino a seguito dell'aggiunta del lantanio per la formazione di vacanze di ossigeno e l'ottenimento di cristalliti più piccoli. L'assenza di picchi relativa alla presenza dell'ossido di La segregato, anche a carico elevato, ha permesso di affermare che gli ioni di La sono stati perfettamente incorporati nella struttura della ceria. Per quanto riguarda la riducibilità, si assiste ad un comportamento dei catalizzatori perfettamente in linea con l'attività catalitica; infatti, all'aumentare della quantità di La^{3+} si ha una progressiva riduzione del consumo di idrogeno rispetto alla ceria pura. Quest'ultima è risultata il campione più performante, poiché l'arricchimento superficiale di ioni La^{3+} diminuisce l'attività a causa della minore riducibilità.

Invece attraverso lo studio dell'influenza del tipo di sintesi sulle proprietà della ceria dopata con lantanio e praseodimio è possibile notare che l'ossidazione del particolato è promossa dal drogaggio per i campioni Ce50La50 e Ce50Pr50 rispettivamente nel caso di sintesi idrotermale e sintesi SCS. Nel momento in cui si inserisce nella struttura cristallina della ceria un dopante come il lantanio si assiste ad un peggioramento dell'attività nel caso SCS, mentre nel caso dei nanocubi migliora. Invece per quanto riguarda il praseodimio si ha un miglioramento dell'attività della ceria in entrambi i metodi di sintesi, in particolar modo nel caso SCS, nelle cui condizioni l'effetto dominante è relativo alla presenza del praseodimio. A conferma di ciò, infatti, nel caso dell'ossido

ternario misto Ce50Pr25La25_SCS si è in presenza di due effetti che si bilanciano tra loro: il 25% di La che comporta un peggioramento dell'attività ed il 25% di Pr che invece migliora un po' le prestazioni.

Il La ed il Pr possono essere ben incorporati nel reticolo della ceria, ottenendo una maggiore area superficiale e un migliore contatto particolato-catalizzatore che svolge un ruolo fondamentale in tale applicazione. Complessivamente i campioni ottenuti attraverso sintesi idrotermale presentano aree superficiali più basse, suggerendo una piccola quantità di vuoti intraparticellari rispetto alle controparti SCS, che hanno aree superficiali più elevate e dimensioni dei cristalliti più piccoli. È anche vero che con la sintesi idrotermale si ha lo splitting dei picchi, però non sono presenti segregazioni di ossidi di lantanio o praseodimio, ma sono due tipi di picchi di ceria che suggeriscono la presenza di una distribuzione bimodale di celle cristalline.

Confrontando la ceria-lantania con la ceria-praseodimia, al fine di chiarire l'origine delle prestazioni di questi due promettenti ossidi, si può notare che: mentre il drogaggio con il Pr fornisce alla ceria una riducibilità migliorata, l'attività intrinseca di Ce50La50 può essere principalmente attribuita alla grande quantità di specie di ossigeno attivo. Il Ce50La50_NC risulta essere il migliore catalizzatore tra quelli studiati in entrambe le condizioni di contatto indagate poiché raggiunge delle temperature di ossidazione molto basse, nonostante ciò, l'analisi H₂-TPR non permette di affermare che è particolarmente riducibile e la morfologia è analoga a quella della ceria-praseodimia. Il Ce50La50_NC in loose contact ha una T₁₀ che è sotto 400 °C (376 °C) ed una T₅₀ che è sotto 500 °C (414 °C), anche in tight contact mostra un'eccellente attività di ossidazione del particolato raggiungendo una T₅₀ di 385 °C.

In aggiunta, per comprendere come si collocano le prestazioni del set di campioni sintetizzati nella presente tesi sono stati confrontati con catalizzatori a base di ceria e ossidi di metalli di transizione, tra cui catalizzatori a base di manganese o ossido di manganese. In particolare, la miscela equimolare Ce-La ottenuta attraverso sintesi idrotermale ha confermato di avere eccellenti proprietà catalitiche superando anche analoghi ossidi a base di ceria che registrano valori di T₅₀ più alti (compresi tra 405 °C e 465 °C).

Il Ce50La50_NC è un catalizzatore davvero promettente per l'ossidazione del particolato e dovrebbe essere preso in considerazione per ulteriori sviluppi futuri, indagando maggiormente sulla stabilità o intraprendendo altre tecniche di caratterizzazione per giustificare la natura di tali proprietà.

5. Riferimenti bibliografici

- [1] Jes Fenger, 1999, Urban air quality. *Atmospheric Environment*, vol. 33, pp. 4877-4900.
- [2] Newman et al., 2020, Cardiopulmonary Impact of Particulate Air Pollution in High-Risk Populations. *JACC State-of-the-Art Review*, vol. 76, no. 24, pp. 2878-94.
- [3] E. Meloni, V. Palma, 2020, Most recent advances in diesel engine catalytic soot abatement: structured catalysts and alternative approaches. *Catalysis*, vol. 10 (7), pp. 745.
- [4] M. Haneda, M. Sasaki, H. Hamada, M. Ozawa, 2011, Platinum-Based Catalyst for Diesel Hydrocarbon Oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 32, no. 5, pp. 777-781.
- [5] P.A. Kumar, M.D. Tanwar, S. Bensaid, et al., 2012, Soot combustion improvement in diesel particulate filters catalyzed with ceria nanofibers. *Chemical Engineering Journal*, vol. 207-208, pp. 258-266.
- [6] M. J. Lázaro, M. E. Gálvez, et al., 2011, Catalytic technologies for diesel engines exhaust gas cleaning. *Catalysis: Principles, Types and Application*, cap. 6.
- [7] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, 2000, Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines. *Catalysis Today*, vol. 59, pp. 335-345.
- [8] F. Sapio, F. Millo, D. Fino, A. Monteverde, 2019, Experimental and Numerical Analysis of Latest Generation Diesel Aftertreatment Systems. *SAE Technical Paper*, 2019-24-0142.
- [9] C. Sun, H. Li, e L. Chen, 2012, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 8475-8505.
- [10] A. Trovarelli e J. Llorca, 2017, Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?. *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 7, pp. 4716-4735.
- [11] David R. Mullins, 2015, The surface chemistry of cerium oxide. *Surface Science Reports*, vol. 70, pp. 42-85.
- [12] D. Mukherjee, B. M. Reddy, 2018, Noble metal-free CeO₂-based mixed oxides for CO and soot oxidation, *Catalysis Today*, vol. 309, pp. 227-235.
- [13] A. Bueno-Lopez, 2014, Diesel soot combustion ceria catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 146, pp. 1-11.
- [14] M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, 2015, Nanostructured ceria-based catalysts for soot combustion: Investigations on the surface sensitivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 165, pp. 742-751.
- [15] L. Shuang, W. Xiaodong, W. Duan, R. Rui, 2015, Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review. *JOURNAL OF RARE EARTHS*, vol. 33, no. 6, p. 567.
- [16] E. Sartoretti, C. Novara, A. Chiodoni, et al., 2022, Nanostructured ceria-based catalysts doped with La and Nd: How acid-base sites and redox properties determine the oxidation mechanisms. *Catalysis Today*, vol. 390-391, pp. 117-134.
- [17] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, et al., 2016, Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.197, pp. 125-137.

- [18] Micromeritics - TPR (2020) Application Note Temperature-Programmed Reduction Using the AutoChem. Available at: www.micromeritics.com
- [19] S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, 2013, CeO₂ catalysts with fibrous morphology for soot oxidation: The importance of the soot–catalyst contact conditions. *Catalysis Today*, vol. 216, pp. 57– 63.
- [20] M. Markiewicz, L. Muślewski, 2020, Survey performance and emission parameters of diesel engine powered by diesel oil and fatty acid methyl esters using fuzzy logic techniques. *Fuel (Guildford)*, vol. 277, pp. 118179.
- [21] P.Chen, J. Wang, 2012, Oxygen concentration dynamic model and observer-based estimation through a diesel engine aftertreatment system. *Journal of dynamic systems, measurement, and control*, vol. 134 (3).
- [22] K. Harada, T. Oishi, S. Hamamoto, T. Ishihara, 2014, Lattice oxygen activity in pr- and la-doped CeO₂ for low-temperature soot oxidation. *Journal of physical chemistry. C*, vol. 118 (1), pp.559-568.
- [23] A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, 2005, Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺-doped CeO₂. *Journal of catalysis*, vol. 230 (1), pp. 237-248.
- [24] S. K. Megarajan, S. Rayalu, M. Nishibori, et al., 2015, Effects of surface and bulk silver on PrMnO_{3+δ} perovskite for co and soot oxidation: experimental evidence for the chemical state of silver. *ACS catalysis*, vol. 5 (1), pp. 301-309.
- [25] L. Katta, P. Sudarsanam, G. Thrimurthulu, B. M. Reddy, 2010, Doped nanosized ceria solid solutions for low temperature soot oxidation: zirconium versus lanthanum promoters. *Applied catalysis. B, Environmental*, vol. 101 (1), pp. 101-108.
- [26] M. Piumetti, T. Andana, S. Bensaid, et al., 2016, Study on the CO oxidation over ceria-based nanocatalysts. *Nanoscale research letters*, vol.11 (1), pp. 165-8.
- [27] F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Giona, 2000, A model for the Temperature-Programmed Reduction of low and high surface area ceria. *Journal of catalysis*, vol. 193 (2), pp. 273-282.
- [28] R. R Nair, J. Arulraj, K.R. Sunaja Devi, 2016, Ceria doped titania nano particles: synthesis and photocatalytic activity. *Materials Today: Proceedings*, vol. 3 (6), pp. 1643-1649.
- [29] Q. Wu, J. Xiong, Y. Zhang, X. Mei, et al., 2019, Interaction-induced self-assembly of Au@La₂O₃ core–shell nanoparticles on La₂O₃CO₃ nanorods with enhanced catalytic activity and stability for soot oxidation. *ACS catalysis*, vol. 9 (4), pp. 3700-3715.
- [30] E. Aneggi, D. Wiater, C. de Leitenburg, et al., 2014, Shape-dependent activity of ceria in soot combustion. *ACS catalysis*, vol. 4 (1), pp.172-181.
- [31] Neha, R. Prasad, S. V. Singh, 2020, A review on catalytic oxidation of soot emitted from diesel fuelled engines. *Journal of environmental chemical engineering*, vol. 8 (4), pp. 103945.
- [32] A. A. Khaskheli, L. Xu, D. Liu, 2022, Manganese oxide-based catalysts for soot oxidation: a review on the recent advances and future directions. *Energy & fuels*, vol. 36 (14), pp. 7362-7381.

- [33] S. Bensaid, M. Piumetti, C. Novara, et al., 2016, Catalytic oxidation of CO and soot over Ce-Zr-Pr mixed oxides synthesized in a multi-inlet vortex reactor: effect of structural defects on the catalytic activity. *Nanoscale research letters*, vol. 11 (1), pp. 494-14.
- [34] L. Huanrong, D. Xiaodong, W. Ke, et al., 2017, Highly efficient catalysts of $Mn_{1-x}Ag_xCo_2O_4$ spinel oxide for soot combustion. *Catalysis communications*, vol. 101, pp. 134-137.
- [35] S. Bensaid, G. A. Blengini, D. Fino, N. Russo, 2014, Diesel soot combustion with perovskite catalysts. *Chemical engineering communications*, vol. 201 (10), pp. 1327-1339.
- [36] F. Dai, Y. Zhang, M. Meng, et al., 2014, Enhanced soot combustion over partially substituted hydrotalcite-derived mixed oxide catalysts CoMgAlLaO. *Journal of molecular catalysis*, vol. 393, pp. 68-74.
- [37] L. Li, X. Shen, P. Wang, et al., 2011, Soot capture and combustion for perovskite La-Mn-O based catalysts coated on honeycomb ceramic in practical diesel exhaust. *Applied Surface Science*, vol. 257 (22), pp. 9519-9524.
- [38] L. Xueting, L. Shujun, H. Hui, et al., 2018, Evolution of oxygen vacancies in MnO_x - CeO_2 mixed oxides for soot oxidation. *Applied catalyst*, vol. 223, pp. 91-102.
- [39] E. Sartoretti, F. Martini, M. Piumetti, et al., 2020, Nanostructured equimolar ceria-praseodymia for total oxidations in low- O_2 conditions. *Catalysts*, vol. 10 (2), pp.165.
- [40] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J. A. Moulijn, 2007, Potential rare earth modified CeO_2 catalysts for soot oxidation. I. Characterisation and catalytic activity with O_2 . *Applied catalysis. B, Environmental*, vol. 75 (3-4), pp. 189-200.
- [41] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, et al., 2019, 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. *Applied catalysis. A, General*, vol. 583, pp. 117-136.

6. Ringraziamenti

Il ringraziamento più importante va a tutta la mia famiglia che mi ha sempre sostenuto moralmente ed economicamente durante questo percorso, per aver costantemente messo le mie esigenze al primo posto e che con il loro supporto e sacrifici mi hanno permesso di arrivare dove sono oggi. In particolare, grazie al mio fidanzato Simone che è sempre riuscito a farmi vedere il lato positivo in ogni situazione, per avermi supportato e sopportato nei momenti più bui e per aver gioito insieme dei miei traguardi. Grazie anche alla sua famiglia per avermi aiutato, per le premure riservatemi per tutto ciò che hanno fatto pur di rendermi felice.

Grazie a tutte le persone che mi sono state accanto sia fisicamente che non durante questo nuovo capitolo universitario ormai giunto al termine. Ci tengo a ringraziare tutti i miei amici, per cui non basterebbero poche righe, per il loro affetto e per aver reso piacevoli questi anni di costante e duro impegno. Grazie a Eleonora e Rossella per la loro amicizia che nonostante le distanze ed il passare degli anni rimane ancora viva. Ai miei colleghi di triennale e amici, Claudia ed Edoardo per il tempo trascorso insieme, le risate ed i consigli. Ai miei compagni di liceo, Sara, Marta, Paolo e Daniele per le belle giornate trascorse insieme. Ai miei amici Giansalvo e Giuseppe per la loro amicizia sincera.

Grazie alle persone che ho conosciuto a Torino che con la loro presenza sono riuscite a rendere ogni giorno migliore. Un sincero grazie va a Maria per essere stata sempre interessata ai miei studi, per avermi fatto sentire come a casa e per le sue parole gentili. Grazie a Chiara per essere stata dolce e premurosa, a Martina che è stata la mia compagna di gite fuori porta e di foto in ogni specchio e ad Eleonora per riuscire a ritagliare del tempo per trascorrere piacevoli momenti insieme.

Infine, desidero ringraziare il professore Samir Bensaid per l'attenta partecipazione e per avermi dato la possibilità di svolgere questa tesi. Ci tengo, inoltre, a ringraziare Enrico Sartoretti per avermi seguito durante il lavoro in laboratorio e per essere sempre stato disponibile, attento e molto gentile nel fornirmi spiegazioni e suggerimenti in qualsiasi momento.

Grazie a tutte le persone che hanno creduto in me senza mai dubitare un momento, per avermi reso la persona che sono e a cui dedico il mio traguardo. Grazie alle persone che condividono con me oggi questo giorno, che rendono speciale questo importante traguardo ed anche a quelle che, pur non essendo presenti fisicamente, sento al mio fianco.