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

Caratterizzazione di catalizzatori a base di ceria mediante spettroscopia Raman "in operando"

Relatori

prof. Samir Bensaid

prof. Marco Piumetti

prof. Nunzio Russo

Candidato

Enrico Sartoretti

Ottobre 2017

Indice

1. Introduzione 1
2. Metodologie sperimentali 7
    2.1 Sintesi dei catalizzatori 7
    2.2 Tecniche di caratterizzazione 7
        2.2.1 Diffrazione dei raggi X (XRD) 7
        2.2.2 Fisisorbimento di azoto 9
        2.2.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) 10
        2.2.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM) 11
    2.3 Test catalitici 11
        2.3.1 Prove di ossidazione del particolato 11
        2.3.2 Prove di ossidazione del CO 11
    2.4 Spettroscopia Raman 12
        2.4.1 Principio di funzionamento 12
        2.4.2 Analisi a temperatura ambiente 14
        2.4.3 Analisi in temperatura statiche 16
        2.4.4 Analisi in rampa di temperatura e in flusso di gas 17
        2.4.5 Analisi in situ della conversione di particolato 17
3. Discussione dei risultati 19
    3.1 Diffrazione dei raggi X (XRD) 19
    3.2 Fisisorbimento di azoto 22
    3.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) 23
    3.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM) 25
    3.5 Test catalitici di ossidazione del particolato 27
    3.6 Test catalitici di ossidazione del CO 29
    3.7 Spettroscopia Raman 30
        3.7.1 Analisi a temperatura ambiente 30
        3.7.2 Analisi in temperatura statiche 37
        3.7.3 Analisi in rampa di temperatura e in flusso di gas 51
        3.7.4 Analisi in situ della conversione di particolato 54
4. Conclusioni 83
5. Riferimenti bibliografici 85
6. Ringraziamenti 91

1. Introduzione

L'inquinamento atmosferico è il risultato dell'immissione in aria di sostanze che ne modificano le caratteristiche naturali e che possono avere effetti negativi sulla salute degli esseri viventi. Questo fenomeno è oggi diffuso a livello mondiale, ma le zone in cui si manifesta in modo più rilevante sono le grandi aree urbane.

Alcuni agenti inquinanti vengono prodotti da fonti naturali, come gli incendi o le eruzioni vulcaniche, ma le principali cause di inquinamento atmosferico sono collegate alle attività antropiche. Osservando la Figura 1.1, che mostra quali siano i principali settori responsabili delle emissioni di inquinanti nell'Unione Europea, si può notare come le attività che incidono maggiormente sulla produzione di inquinanti siano legate a processi di combustione.

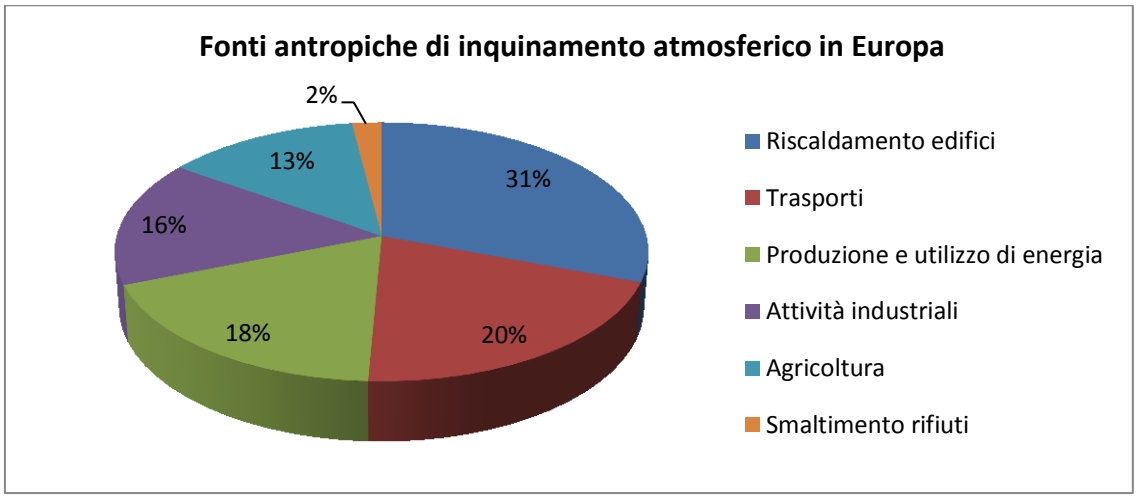

Figura 1.1: Fonti di emissione di inquinanti nell'Unione Europea secondo i dati della European Environment Agency relativi all'anno 2015

Durante una combustione si possono sviluppare diversi tipi di inquinanti, ma i principali sono:

- Monossido di carbonio (CO): è un gas incolore e inodore prodotto dell'ossidazione incompleta di materiale organico, e si forma in quantità maggiore ogni volta che una combustione avviene in difetto di ossigeno. Il CO è tossico se inspirato, in quanto è in grado di legarsi all'emoglobina nel sangue, ostacolandone il normale funzionamento come trasportatore di ossigeno; per questo motivo, l'esposizione ad elevate concentrazioni di monossido di carbonio può causare confusione, sonnolenza e persino la morte[1]. Inoltre, la presenza di monossido di carbonio nell'aria in concentrazioni tollerabili ma significative è associata all'aumento di mortalità per malattie cardiovascolari[2].
- Idrocarburi incombusti (HC): nessuna combustione avviene con efficienza unitaria, c'è sempre una quota di idrocarburi che non reagisce con l'ossigeno e rimane nei gas combusti. A questa classe di inquinanti appartengono molti tipi di composti diversi tra loro, come per esempio il metano, il benzene, i composti organici volatili (VOC) o gli idrocarburi policiclici aromatici (PAH). Alcune di queste sostanze provocano solamente irritazione delle mucose, mentre altre possono avere azione teratogena, mutagena o cancerogena[3].

- Ossidi di azoto (NO_x): durante qualunque processo di combustione ad alta temperatura l'ossigeno e l'azoto presenti nell'aria reagiscono tra loro, formando prevalentemente monossido d'azoto NO e quantità minori di diossido d'azoto NO_2. In condizioni ambientali, il monossido d'azoto può ossidarsi spontaneamente a diossido d'azoto, che ha effetti irritanti sulle vie respiratorie e può provocare danni irreversibili ai polmoni[4]. Questi due ossidi di azoto sono coinvolti in un insieme di reazioni catalizzate dai raggi ultravioletti presenti nella luce solare, che portano alla produzione di ozono e di specie radicaliche; questo fenomeno, che coinvolge anche gli idrocarburi presenti in atmosfera, è noto come inquinamento fotochimico. L'esposizione a significative concentrazioni di ossidi di azoto è correlata alla maggiore insorgenza di patologie cardiovascolari e respiratorie[5,6]. Alcune attività possono portare anche alla formazione di protossido d'azoto N_2O, un composto non tossico ma inquinante in quanto è un potente gas serra.
- Ossidi di zolfo (SO_x): ogni combustibile contiene in quantità più o meno significativa dello zolfo, che durante la combustione viene ossidato prevalentemente a anidride solforosa SO_2; questo composto in atmosfera può essere ulteriormente ossidato a anidride solforica SO_3, che può reagire con acqua formando acido solforico H_2SO_4. Per questo motivo, gli ossidi di zolfo sono i principali responsabili delle piogge acide e hanno azione irritante e corrosiva sull'apparato respiratorio[7].
- Particolato (PM): è un insieme di sostanze molto varie che costituiscono polveri sottili sospese in aria, e oggi rappresenta un notevole problema nelle città. Si definisce PM_{10} la frazione di particelle con dimensione inferiore a 10 μm, che sono in grado di penetrare all'interno dell'apparato respiratorio; è ancora più critico il $PM_{2,5}$, costituito dalla frazione di particelle con dimensione inferiore a 2,5 μm, che possono arrivare agli alveoli polmonari e favoriscono l'insorgere di patologie cardiovascolari, respiratorie e di tumori[8,9,10,11]. Durante una combustione si possono formare dei composti policiclici aromatici che possono crescere fino a formare dei nuclei carboniosi, noti come soot; sulla superficie di queste particelle si possono adsorbire alcuni idrocarburi (frazione organica solubile, SOF) oltre a solfati e metalli[13,14]: sono proprio questi composti adsorbiti i maggiori responsabili dei danni causati dal particolato quando viene respirato.

Per far fronte al crescente problema dell'inquinamento, a partire dagli anni '70 diverse nazioni hanno iniziato ad imporre dei limiti di emissione per alcune sostanze inquinanti. Questi limiti hanno riguardato anche le emissioni dei veicoli, che sono tra le principali fonti di inquinamento nelle città, e con il passare degli anni le normative sono diventate sempre più stringenti. Questo andamento può essere constatato osservando la tabella 1.1, che riporta l'evoluzione dei limiti di emissione per autovetture alimentate a benzina all'interno dell'Unione Europea; la tabella 1.2 riporta lo stesso tipo di informazione ma relativa alle autovetture alimentate a gasolio.

Tabella 1.1: Andamento dei limiti europei di emissione per autovetture alimentate a benzina

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

Tabella 1.2: Andamento dei limiti europei di emissione per autovetture alimentate a gasolio

Normativa	Anno di applicazione	CO	HC + NOx	NOx	PM	Particelle
		[g/km]	[g/km]	[g/km]	[g/km]	[particelle/km]
EURO I	1992	2,72	0,97	-	0,14	-
EURO II	1996	1,0	0,7	-	0,08	-
EURO III	2000	0,64	0,56	0,5	0,05	-
EURO IV	2005	0,5	0,3	0,25	0,025	-
EURO V	2009	0,5	0,23	0,18	0,005	6×10^{11}
EURO VI	2014	0,5	0,17	0,08	0,005	6×10^{11}

Particolare attenzione viene oggi posta alle emissioni dei motori a gasolio, che offrono elevata efficienza e consumi contenuti ma producono quantità significative di NO_x e di particolato. I motori Diesel, però, rimangono ancora i più scelti dagli automobilisti italiani, come si può notare nella figura 1.2, che riporta la suddivisione per alimentazione delle autovetture immatricolate a luglio 2017.

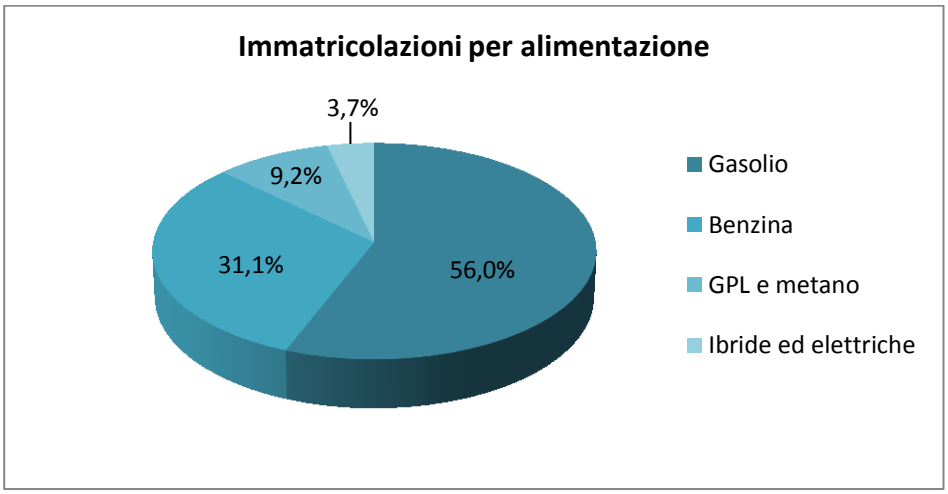

Figura 1.2: Immatricolazioni in Italia a luglio 2017 suddivise per alimentazione secondo i dati dell'Unione Nazionale Rappresentanti Autoveicoli Esteri (UNRAE)

Per rispettare i limiti di emissione imposti dalle attuali normative, è necessario dotare tutti i veicoli alimentati a gasolio di sistemi di post-trattamento dei gas di scarico. Questi apparati includono un blocco contenente un catalizzatore ossidante in grado di convertire monossido di carbonio e idrocarburi incombusti, una sezione deputata alla conversione degli ossidi di azoto ad azoto molecolare, e un filtro antiparticolato in grado di trattenere le polveri sottili.

Il Diesel Particulate Filter (DPF) è solitamente costituito da un monolite ceramico a nido d'ape a canali ciechi tappati alternativamente: questa struttura costringe il gas ad attraversare le pareti porose tra i canali, che trattengono le particelle carboniose[13,14]. Il monolite è generalmente costituito da carburo di silicio (SiC) e viene alloggiato in un involucro metallico utilizzando un materassino di vermiculite[15]. La struttura e il funzionamento di un DPF possono essere meglio compresi osservando la figura 1.3.

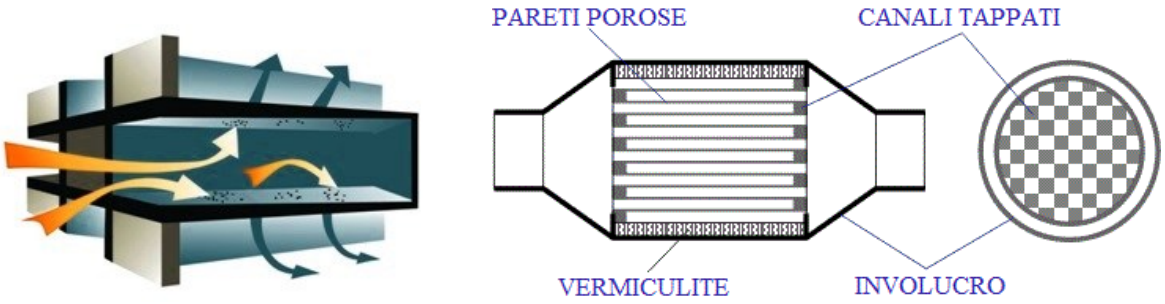

Figura 1.3: Schema di funzionamento e struttura di un filtro antiparticolato

A mano a mano che il particolato si deposita nel filtro, le perdite di carico aumentano e causano un peggioramento delle prestazioni del motore: si rende quindi necessaria una rigenerazione periodica del DPF, che può essere effettuata bruciando le polveri trattenute. Per avviare la combustione delle particelle carboniose bisognerebbe raggiungere i 600°C, mentre la temperatura dei gas esausti di un motore Diesel è solitamente intorno ai 250 – 350°C. Durante la rigenerazione, effettuata circa ogni 400 km quando la centralina elettronica rileva una perdita di carico eccessiva, un po' di gasolio viene iniettato nel motore subito prima dell'espulsione dei gas esausti: questo combustibile viene bruciato nel Diesel Oxidation Catalyst e la combustione genera il calore necessario a incrementare la temperatura nel DPF. L'utilizzo di catalizzatori dispersi sul filtro permette di abbassare la temperatura di rigenerazione fino a 450°C, riducendo lo shock termico dei materiali e il consumo di carburante[13,16].

A questo scopo, sono largamente studiati i catalizzatori a base di ossidi misti come possibile alternativa ai metalli nobili. In particolare, molte ricerche si concentrano su materiali a base di ceria, che offrono buona attività grazie alla capacità di questo materiale di cedere o assorbire atomi di ossigeno, secondo un meccanismo di tipo Mars – van Krevelen[17,18,19]. L'abilità di un catalizzatore nel diminuire la temperatura richiesta per la combustione del particolato non dipende solamente dalla sua attività intrinseca: dal momento che la reazione coinvolge due fasi solide, anche l'efficienza di contatto fra il catalizzatore e il particolato riveste un ruolo fondamentale[20,21]. Per questo motivo, solitamente si sintetizzano catalizzatori nanostrutturati, le cui particelle hanno dimensioni di qualche decina o centinaia di nanometri. Un altro fattore che generalmente influisce sulle caratteristiche e sull'attività di un catalizzatore è la presenza di difetti superficiali[22,23,24]. I principali tipi di difetti puntuali presenti nel reticolo cristallino di un ossido solido sono schematizzati nella figura 1.4, e sono:

- vacanza: un sito del reticolo che dovrebbe essere occupato da un certo atomo è invece vuoto;
- difetto interstiziale: un atomo occupa una posizione all'interno del reticolo che normalmente rimane vuota;
- difetto sostituzionale: un atomo del reticolo viene sostituito da un altro atomo di un elemento diverso;
- difetto di Frenkel: un atomo si sposta dalla sua normale posizione nel reticolo, creando contemporaneamente una vacanza e un difetto interstiziale;
- difetto di Schottky: corrisponde alla formazione di più vacanze in numero stechiometrico, in modo tale da mantenere la neutralità globale di carica nel solido.

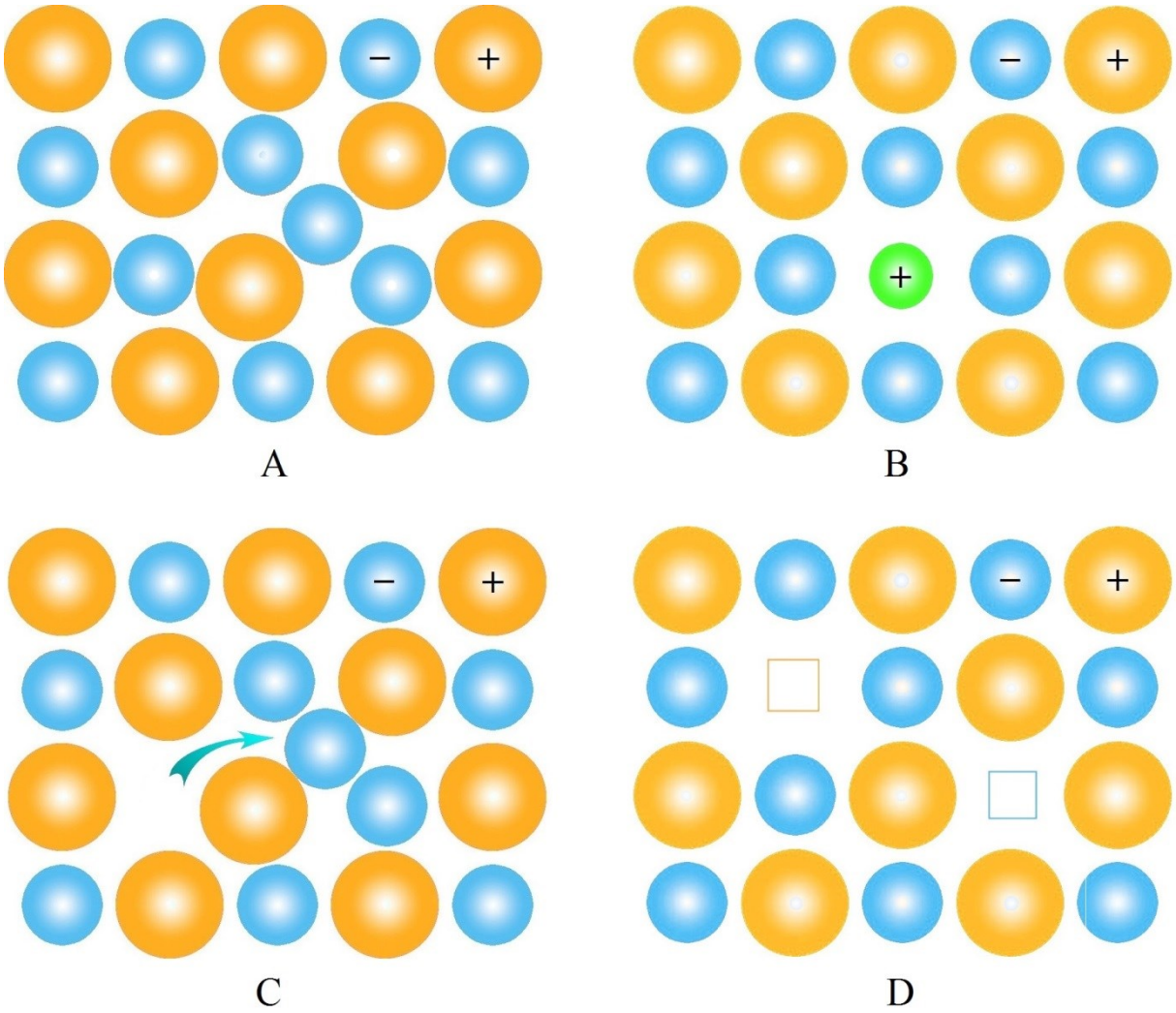

Figura 1.4: Reticoli cristallini in cui sono presenti un difetto interstiziale (A), un difetto sostituzionale (B), un difetto di Frenkel (C) e un difetto di Schottky (D)

Per accrescere il numero di difetti superficiali ed aumentare l'attività della ceria, si possono inserire degli atomi dopanti nel reticolo cristallino; in questo modo vengono incrementate anche la mobilità dell'ossigeno e la riducibilità degli atomi di cerio[25]. Come dopanti vengono spesso utilizzati sia elementi delle terre rare, come praseodimio[26], ittrio[27], gadolinio[28] o terbio[29], sia metalli di transizione, come ferro[30], rame[31] o manganese[32,33].

Per valutare la quantità di difetti presenti sulla superficie di un catalizzatore si può ricorrere alla spettroscopia Raman. Questa tecnica prevede di colpire il campione in esame con un fascio di luce monocromatica e di analizzare la radiazione diffusa; lo spettro ottenuto può essere correlato ai moti vibrazionali presenti nel reticolo cristallino e quindi alla presenza di difetti[34]. Grazie a notevoli sviluppi tecnici, negli ultimi anni l'uso della spettroscopia Raman si è largamente diffuso in diversi settori di ricerca[35,36], tra cui quello della catalisi. Per quanto riguarda i catalizzatori a base di ceria, questa tecnica è stata impiegata per conoscere quali molecole interagiscano con la superficie[37] oppure quali difetti siano presenti nel reticolo[28]; tuttavia, ad oggi non sono reperibili in letteratura studi relativi all'utilizzo della spettroscopia Raman "in operando" che consentano di valutare come i difetti evolvano con la temperatura e in presenza dei reagenti da convertire.

Lo scopo di questa tesi sarà confrontare quattro diversi catalizzatori nanostrutturati a base di ceria, utilizzando la spettroscopia Raman per valutare i difetti presenti sulla superficie dei campioni. Mediante l'uso di un'apposita cella, sarà possibile registrare spettri Raman su pastiglie di catalizzatori mantenute in flusso d'aria e sottoposte a riscaldamento, così da capire se i difetti superficiali subiscano delle variazioni quando vengono simulate le condizioni effettive di lavoro del catalizzatore. Infine, sarà possibile valutare il comportamento dei catalizzatori durante la reazione di ossidazione catalitica del particolato, registrando spettri Raman su pastiglie di catalizzatore e soot mantenute in flusso d'aria e sottoposte a riscaldamento; questo utilizzo innovativo della spettroscopia Raman può essere definito "in operando", dal momento che il catalizzatore viene analizzato proprio durante la reazione, e che questa viene condotta in condizioni simili a quelle reali.

La tesi sarà organizzata in due sezioni principali: nella prima verranno introdotti e descritti in maniera dettagliata le tecniche e gli strumenti utilizzati in laboratorio; nella seconda verranno presentati e discussi i dati e i risultati ottenuti. In entrambe le parti l'attenzione sarà focalizzata sull'utilizzo della spettroscopia Raman.

2. Metodologie sperimentali

In questo capitolo verranno descritte le procedure e le apparecchiature utilizzate in laboratorio durante lo svolgimento del lavoro di ricerca per questa tesi.

2.1 Sintesi dei catalizzatori

Per questo lavoro, sono stati preparati quattro catalizzatori a base di ceria, che verranno indicati nel testo con i seguenti nomi:

- CeO_2: è un campione costituito da ceria pura;
- Ce95Cu5: è un campione costituito da ceria dopata con rame, in cui gli atomi di rame costituiscono il 5% degli atomi metallici presenti nel catalizzatore;
- Ce95Mn5: è un campione costituito da ceria dopata con manganese, in cui gli atomi di manganese costituiscono il 5% degli atomi metallici presenti nel catalizzatore;
- Ce95Cu2.5Mn2.5: è un campione costituito da ceria dopata con rame e manganese, in cui fra tutti gli atomi metallici presenti nel catalizzatore il 2,5% sono di rame e il 2,5% sono di manganese.

Tutti e quattro i catalizzatori sono stati ottenuti mediante sintesi idrotermale. Quantità appropriate di nitrato di cerio $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich) e nitrato di rame $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich) oppure nitrato di manganese $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Sigma-Aldrich) sono state disciolte in un becher contenente 10 ml di acqua deionizzata, agitando la soluzione per qualche minuto. Separatamente, è stata preparata una soluzione aggiungendo 48 g di idrossido di sodio NaOH in 70 ml di acqua deionizzata; in questa soluzione, mantenuta agitata, è stata aggiunta goccia a goccia la soluzione di nitrati preparata in precedenza. La miscela così ottenuta è stata agitata per un'ora a temperatura ambiente, quindi è stata travasata in un contenitore di teflon, che è poi stato posto in un'autoclave. In seguito, è stato eseguito un trattamento termico di "aging" riscaldando l'autoclave in un forno a 180 °C per 24 h.

Il precipitato così ottenuto è stato sottoposto a tre lavaggi, utilizzando prima acqua deionizzata, poi etanolo e infine di nuovo acqua deionizzata; dopo ogni lavaggio, il campione è stato centrifugato a 2900 rpm per 5 min. In seguito il precipitato è stato posto in un forno in cui è stato essiccato a 70 °C per una notte. Infine, la polvere ottenuta è stata pestata delicatamente in un mortaio e calcinata in forno a 550 °C per 4 h.

2.2 Tecniche di caratterizzazione

Tutti e quattro i catalizzatori sintetizzati sono stati studiati ricorrendo a diverse tecniche di caratterizzazione, così da poter individuare le principali caratteristiche chimico-fisiche e morfologiche di ogni campione.

2.2.1 Diffrazione dei raggi X (XRD)

La diffrazione dei raggi X ("X-Ray Diffraction" o XRD) è una tecnica fondamentale nello studio dei solidi cristallini, nei quali gli atomi sono disposti nello spazio secondo uno schema ordinato e regolare.

Quando un cristallo viene colpito da un fascio di radiazione monocromatica, alcuni fotoni urtano contro gli atomi del reticolo e vengono diffusi; quando le onde vengono riflesse da piani cristallini diversi ma paralleli, si può generare un'interferenza positiva. Questo fenomeno è regolato dalla legge di Bragg, riportata nella formula 2.1, dove n è un numero intero positivo, λ è la lunghezza d'onda della

radiazione, d è la distanza tra due piani cristallini adiacenti e θ è l'angolo che il fascio di radiazioni forma con il piano cristallino.

$$n\lambda = 2dSen(\theta) \tag{2.1}$$

Come viene mostrato in figura 2.1, il termine $2dSen(\theta)$ rappresenta la differenza di cammino ottico fra due raggi incidenti su piani paralleli adiacenti: quando questo è un multiplo della lunghezza d'onda delle due radiazioni, si genera un'interferenza positiva. θ è chiamato angolo di Bragg.

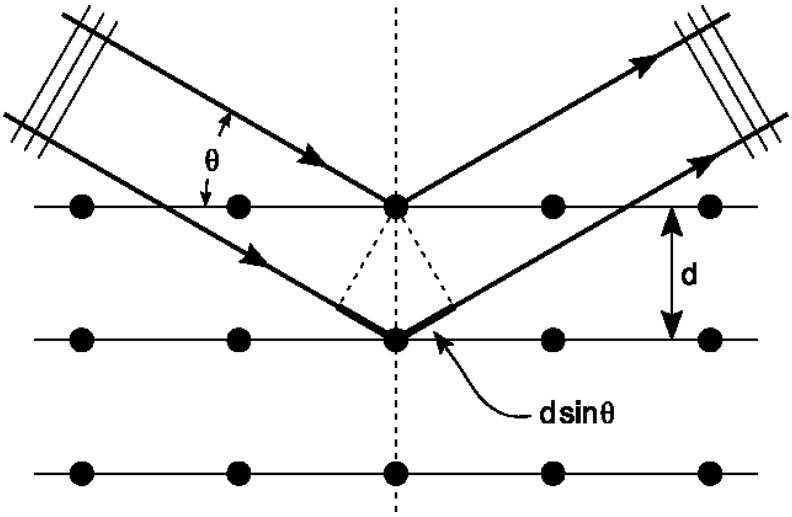

Figura 2.1: Esempio di interazione fra due raggi incidenti su un cristallo

Quando la XRD viene effettuata su una polvere, in cui i vari cristalli sono orientati in modo casuale, il campione da analizzare viene colpito con un fascio monocromatico di raggi X generato da una sorgente fissa, mentre sia il campione sia un detector ruotano, in modo tale che la direzione del fascio emesso dalla sorgente formi con il detector un angolo 2θ doppio dell'angolo di Bragg θ formato con il campione. In questo modo, si fa variare l'angolo 2θ tra la sorgente e il detector, così da indagare le diverse direzioni di rifrazione. Questo meccanismo di funzionamento può essere meglio compreso osservando la figura 2.2.

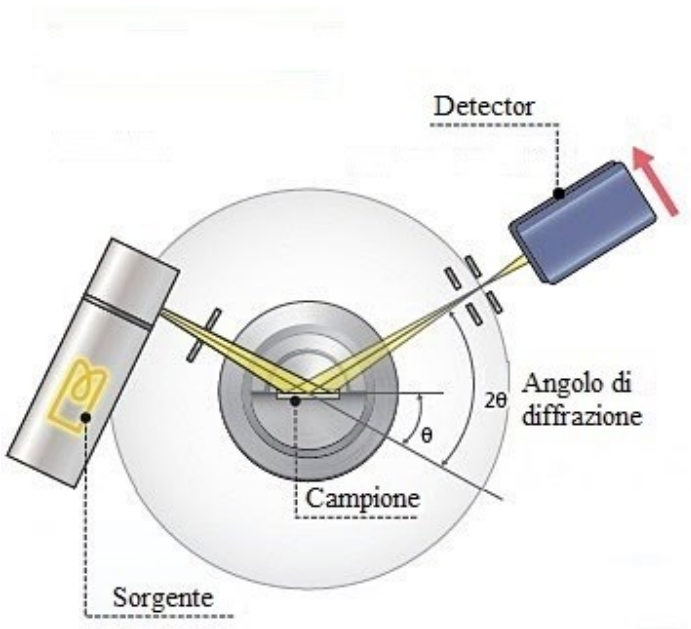

Figura 2.2: Schema di funzionamento di un diffrattometro per XRD

Così facendo, si ottiene un grafico chiamato diffrattogramma, che mostra l'intensità della radiazione raccolta al variare dell'angolo di diffrazione 2θ. Il diffrattogramma presenta diversi picchi, ognuno dei quali è legato a una certa distanza interplanare d e quindi alla presenza di piani cristallini paralleli ben definiti. Ad ogni famiglia di piani reticolari può essere associata una terna di numeri interi h, k e l detti indici di Miller, che definiscono la disposizione dei piani rispetto alle tre direzioni dello spazio. Per esempio, la terna (1 0 0) rappresenta un piano ortogonale alla prima direzione considerata.

Ogni diffrattogramma può essere confrontato con quelli presenti in una grande banca dati chiamata "Powder Diffraction File" (PDF), introdotta dall'International Centre for Diffraction Data (ICDD). Confrontando le posizioni e le intensità dei picchi, è possibile identificare il composto in esame e capire quali fasi cristalline siano presenti nel campione analizzato.

Inoltre, la XRD può fornire anche informazioni quantitative: dalla larghezza di un picco del diffrattogramma è possibile stimare la dimensione media delle particelle utilizzando la relazione di Scherrer riportata in formula 2.2, dove K è un fattore prossimo all'unità che dipende dalla forma delle particelle, λ è la lunghezza d'onda dei raggi, B è la larghezza a metà altezza del picco considerato e θ è l'angolo di Bragg corrispondente.

$$\mathrm{D} = \frac{K\lambda}{BCos(\theta)} \tag{2.2}$$

Per i catalizzatori analizzati in questa tesi, la diffrazione dei raggi X è stata eseguita in un diffrattometro Philips X'Pert PW3040, usando una radiazione Cu Kα (lunghezza d'onda $\lambda = 1{,}5418 \cdot 10^{-10}$ m^2), facendo variare l'angolo 2θ fra 20° e 70°, con step di 0,05° della durata di 0,2 s ciascuno. I picchi di diffrazione sono stati confrontati con il database "Powder Data File", e a ciascun picco è stata associata una terna di Miller. La dimensione media dei cristalli è stata stimata con la relazione di Scherrer, usando il fattore di forma relativo alle sfere (K = 0,9), dopo aver corretto le larghezze a metà altezza dei picchi confrontandole con uno standard di esaboruro di lantanio LaB_6.

2.2.2 Fisisorbimento di azoto

Poiché nella catalisi eterogenea le reazioni avvengono sempre all'interfaccia tra il catalizzatore e la fase contenenti i reagenti, l'area superficiale è un parametro fondamentale. Solitamente si valuta l'area superficiale specifica, che viene espressa come metri quadri di superficie per grammo di solido.

Per determinare questa proprietà, la tecnica più utilizzata sfrutta il fisisorbimento di un gas sonda, che si adsorbe sulla superficie del campione per effetto di interazioni deboli, indipendenti dalla composizione del solido. Di solito come gas si utilizza l'azoto: si porta una quantità nota di campione alla temperatura di ebollizione dell'azoto (-196 °C) e si misura come varia il volume di azoto adsorbito sul solido al variare della pressione parziale dell'azoto, ottenendo così una curva chiamata isoterma di adsorbimento; di solito si registra anche come varia il volume di azoto adsorbito sul solido quando la pressione viene nuovamente abbassata, in fase di desorbimento.

Si possono ottenere diversi tipi di isoterme di adsorbimento, in base alle proprietà del solido. Dall'analisi della curva è possibile risalire al valore dell'area superficiale specifica: se si conosce la quantità di azoto che costituisce un "monolayer", cioè uno strato singolo completo di molecole di azoto fisisorbite sulla superficie del solido, è possibile stimare l'area superficiale specifica utilizzando la formula 2.3:

$$S = n_m \cdot A_m \cdot N \tag{2.3}$$

Nella formula 2.3 S rappresenta l'area superficiale specifica, n_m la quantità di azoto adsorbita nel monostrato espressa in moli di azoto per grammo di solido, A_m è l'area occupata da una molecola di azoto che vale $16{,}2 \cdot 10^{-20}$ m^2 per molecola, mentre N è il numero di Avogadro pari a $6{,}022 \cdot 10^{23}$. Di solito però l'area superficiale specifica viene determinata con un metodo più sofisticato, basato sul modello BET presentato da Brunauer, Emmett e Teller, e in questo caso viene spesso indicata come S_{BET}.

Per i solidi mesoporosi, in cui sono presenti pori con diametro compreso tra i 2 e i 50 nm, l'isoterma di adsorbimento presenta isteresi, cioè la curva ottenuta in fase di desorbimento si discosta da quella ottenuta in fase di adsorbimento. In questo caso, la forma dell'isteresi può fornire informazioni sulla forma dei pori, dato che è quest'ultima proprietà a determinare le eventuali resistenze al desorbimento dell'azoto. Inoltre, è anche possibile ricavare la distribuzione delle dimensioni dei pori e il loro diametro medio; queste proprietà vengono spesso determinate applicando l'algoritmo di Barrett–Joyner–Halenda (BJH) al ramo di desorbimento dell'isoterma. Il metodo BJH è basato sull'equazione di Kelvin riportata nella formula 2.4. Questa relazione permette di calcolare la pressione p a cui un gas condensa in un capillare di raggio r, conoscendo la tensione di vapore del gas p_0, la tensione superficiale del liquido γ, il volume molare del liquido V_m, la costante universale dei gas R e la temperatura T.

$$ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \tag{2.4}$$

Per i catalizzatori oggetto di questa tesi, l'area superficiale specifica (S_{BET}) e il volume totale dei pori (V_p) sono stati misurati attraverso il fisisorbimento di azoto a -196 °C in un Micromeritics ASAP 2020, applicando il metodo di Brunauer-Emmett-Teller. Dall'isoterma di adsorbimento è stato ricavato anche il diametro medio dei pori (D_p) utilizzando l'algoritmo di Barrett–Joyner–Halenda. Prima dell'analisi, i campioni sono stati pretrattati sotto vuoto a 200 °C per 2 h in modo da eliminare eventuali gas adsorbiti sulla superficie.

2.2.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X ("X-Ray Photoelectron Spectroscopy" o XPS) è una tecnica spettroscopica che consente di analizzare i primi strati atomici della superficie di un solido (pochi nanometri) per capirne la composizione chimica ed elementale. Il campione in esame viene colpito con un fascio monocromatico di raggi X, che provocano l'espulsione di alcuni elettroni dagli orbitali degli atomi più esterni, generando così dei fotoelettoni. L'energia cinetica degli elettroni scalzati dipende dalla loro energia di legame, anche detta "binding energy", secondo la relazione riportata nella formula 2.5: in questa equazione K rappresenta l'energia cinetica dell'elettrone espulso, h la costante di Plank, v la frequenza dei raggi X, E_B l'energia di legame e Φ un termine correttivo che dipende dallo strumento utilizzato; il termine hv rappresenta l'energia dei raggi incidenti sul campione.

$$K = hv - E_B - \Phi \tag{2.5}$$

Una volta misurata l'energia cinetica degli elettroni espulsi, è possibile utilizzare la formula 2.5 per calcolare l'energia che legava gli elettroni ai loro atomi, che dipende sia dagli elementi presenti, sia dal loro numero di ossidazione, sia dai tipi di legami che sussistono tra gli atomi. In questo modo si ottiene uno spettro che riporta l'intensità degli elettroni rilevati al variare della loro binding energy. I picchi presenti nello spettro permettono di individuare quali elementi siano presenti in superficie e quale sia il loro numero di ossidazione, ricavando informazioni quantitative. Ad esempio, se un atomo presenta due numeri di ossidazione diversi, nello spettro saranno presenti picchi con posizione un po' diversa: facendo il rapporto fra l'area dei picchi legati a un certo numero di ossidazione e l'area degli altri, è possibile calcolare le percentuali con cui i due numeri di ossidazione sono presenti tra gli atomi dell'elemento considerato.

I catalizzatori oggetto di questa tesi sono stati sottoposti a spettroscopia fotoelettronica a raggi X utilizzando un'apparecchiatura PHI VersaProbe, con energia di "band-pass" di 187,85 eV, angolo di incidenza di 45° e diametro dello spot dei raggi X di 100 μm. In questo modo è stato possibile studiare gli stati di ossidazione degli elementi presenti, ovvero cerio, rame, manganese e ossigeno.

2.2.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica molto utilizzata per esaminare le superfici dei solidi, perché consente di ottenere immagini in alta risoluzione senza indurre cambiamenti nel campione analizzato. Durante questa analisi, la superficie del materiale in esame viene scansionata con un fascio focalizzato di elettroni primari a bassa energia, dato che più la loro energia è alta e più penetrano all'interno del solido. Dall'interazione fra gli elettroni primari e la superficie vengono generati elettroni secondari a minore energia, elettroni retrodiffusi e raggi X. Misurando l'intensità degli elettroni secondari, che è strettamente legata alla conformazione superficiale del campione, è possibile ricostruire un'immagine della superficie del solido esaminato con altissima risoluzione.

I campioni studiati in questa tesi sono stati osservati con un microscopio elettronico a emissione di campo ("Field Emission Scanning Electron Microscope" o FESEM) Zeiss Merlin con colonna Gemini-II. In questo modo è stato possibile conoscere la forma delle nanoparticelle sintetizzate.

2.3 Test catalitici

Per valutare le performance dei quattro catalizzatori, sono stati effettuati due tipi di prove di ossidazione, con particolato e monossido di carbonio.

2.3.1 Prove di ossidazione del particolato

Per valutare l'attività dei quattro campioni per la reazione di ossidazione catalitica del particolato, sono state effettuate alcune prove su miscele di catalizzatore e soot in condizioni di "tight contact", cioè con elevato grado di contatto.

In un tubo di quarzo a U con diametro interno di 4 mm è stato inserito un letto fisso contenente una miscela di 45 mg di catalizzatore in polvere, 5 mg di particolato Printex U (Degussa) e 150 mg di silice, che consente di evitare l'impaccamento del letto. La miscela è stata preparata in un mulino a sfere (Giuliani Tecnologie s.r.l.), così da garantire un contatto migliore tra catalizzatore e particolato, utilizzando una velocità di 290 rpm per 15 min. Il letto è stato depositato su di un supporto di lana di quarzo inserito nel tubo a U, in cui è stata introdotta anche una termocoppia di tipo K in modo tale che la punta del suo sensore fosse più vicina possibile al letto fisso. Il tubo di quarzo è quindi stato alloggiato in un forno elettrico con controllo PID.

Il letto è stato inizialmente pretrattato per 30 min a 100 °C con un flusso di 100 ml/min di aria. In seguito, la prova è stata avviata introducendo nel reattore un gas contenente il 50% in volume di aria e il 50% in volume di azoto, con flusso di 100 ml/min; inoltre, la temperatura è stata gradualmente portata da 100 °C a 700 °C, riscaldando il forno in modo programmato con una rampa di 5 °C/min.

Le temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione del particolato, chiamate rispettivamente T_{10}, T_{50} e T_{90}, sono state utilizzate come indice dell'attività dei quattro catalizzatori testati, e sono state ottenute grazie ad un analizzatore non dispersivo nell'infrarosso (ABB Uras 14), che ha consentito di monitorare le quantità di monossido di carbonio CO e anidride carbonica CO_2 prodotte nel reattore.

2.3.2 Prove di ossidazione del CO

Le prove di ossidazione catalitica del monossido di carbonio sono state effettuate utilizzando la stessa strumentazione adoperata per i test catalitici di ossidazione del particolato. Questa volta il reattore è stato preparato utilizzando solamente 100 mg di catalizzatore. Il letto è stato inizialmente pretrattato per 30 min a 150 °C in flusso di 50 ml/min di aria, quindi è stato lasciato raffreddare in flusso d'aria fino a 50 °C.

A questo punto, è stata avviata la prova introducendo nel reattore un gas contenente 1000 ppm di CO e 10% in volume di ossigeno in azoto, con una portata di 50 ml/min. Partendo da 50°C, la temperatura

è stata aumentata di 50 °C per volta, e dopo ogni incremento il reattore è stato mantenuto a temperatura costante per un po' di tempo in modo da far stabilizzare le concentrazioni di CO e CO_2 lette dall'analizzatore, cosicché non venissero influenzate da fenomeni di adsorbimento o desorbimento. La prova è stata conclusa al raggiungimento del 100% di conversione del CO.

In modo analogo a quanto effettuato dopo le prove di ossidazione catalitica del particolato, sono state ricavate le temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione del CO, chiamate rispettivamente T_{10}, T_{50} e T_{90}, utilizzate come indice dell'attività dei quattro catalizzatori testati.

2.4 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica analitica che consente di ricavare informazioni relative alla composizione di un campione e alla presenza di difetti o impurità in un solido. Si basa sull'effetto Raman, scoperto nel 1928 dal fisico indiano Raman, che consiste nella diffusione anelastica di fotoni dovuta all'interazione tra fotoni e fononi.

2.4.1 Principio di funzionamento

In un solido cristallino gli atomi sono disposti in modo regolare nello spazio a formare dei piani reticolari. A temperatura superiore allo zero assoluto, questi piani possono vibrare dando luogo a oscillazioni collettive nel solido, che possono essere di due tipi: le vibrazioni longitudinali avvengono nella stessa direzione della propagazione dell'onda vibrazionale, mentre le vibrazioni trasversali avvengono in direzione perpendicolare alla direzione di propagazione dell'onda vibrazionale[38]. I due tipi di oscillazione sono schematizzati nella figura 2.3.

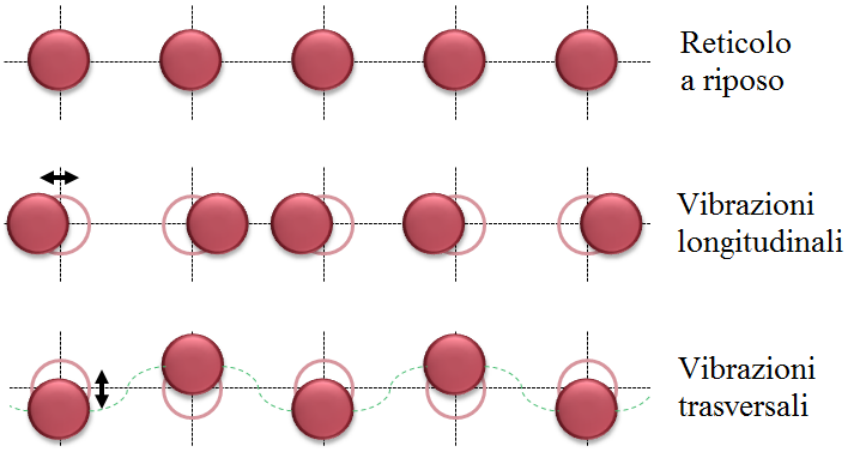

Figura 2.3: Tipi di vibrazioni in un reticolo cristallino

Queste vibrazioni sono caratterizzate da una lunghezza d'onda λ, una frequenza ν e un'energia E, definita dall'equazione 2.6, in cui h è la costante di Planck. Ad ogni oscillazione si può associare una pulsazione ω, secondo la formula 2.7.

$$E = h\nu \tag{2.6}$$

$$\omega = 2\pi\nu \tag{2.7}$$

Si può introdurre anche un vettore d'onda $\vec{K}$ con direzione e verso uguali a quelli di propagazione della vibrazione, e modulo K definito dall'equazione 2.8.

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{2.8}$$

Per ogni solido, si può costruire un diagramma a bande vibrazionali, con delle curve che legano la pulsazione ω delle vibrazioni consentite al modulo del vettore d'onda K. Ad esempio, per un reticolo biatomico, in cui ci sono due atomi in ogni cella elementare, si ottiene un diagramma come quello riportato in figura 2.4, con sei curve: tre branche ottiche, di cui una longitudinale (LO) e due trasversali (TO), e tre branche acustiche, di cui una longitudinale (LA) e due trasversali (TA). In generale, per solidi con N atomi nella cella elementare saranno presenti nel diagramma 3 branche acustiche e 3N–3 branche ottiche. Ogni curva presente sul grafico rappresenta un modo vibrazionale consentito nel solido. Le vibrazioni che sono in grado di dare diffusione Raman sono quelle con $K \rightarrow 0$, che consentono di rispettare i principi di conservazione dell'energia e del momento[38].

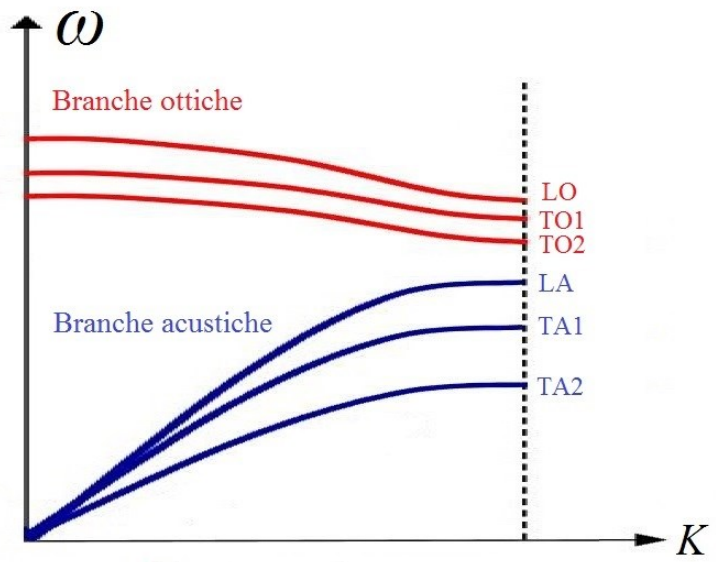

Figura 2.4: Diagramma a bande vibrazionali per un reticolo con cella elementare biatomica

Quando un raggio di luce monocromatica colpisce la superficie di un solido, parte della radiazione viene diffusa, con le tre possibili modalità presentate in figura 2.5. La maggior parte della luce viene diffusa elasticamente: il sistema passa da un certo livello vibrazionale dello stato elettronico fondamentale a un livello a più alta energia, ma in seguito ricade quasi istantaneamente nel livello vibrazionale originale, emettendo una radiazione con lunghezza d'onda uguale a quella del raggio incidente; si parla in questo caso di scattering Rayleigh. Una quota molto piccola di luce può essere diffusa anelasticamente quando il sistema passa ad uno stato eccitato e poi ricade in un livello vibrazionale diverso dal precedente: se il livello vibrazionale finale è a più alta energia di quello iniziale viene generata una radiazione con lunghezza d'onda maggiore di quella del raggio incidente, e si parla di scattering Raman di tipo Stokes; viceversa, se il livello vibrazionale finale è a più bassa energia di quello iniziale viene generata una radiazione con lunghezza d'onda minore di quella del raggio incidente, e si parla di scattering Raman di tipo anti–Stokes[38].

Questo fenomeno possiede anche una descrizione quantistica che prevede un'interazione tra fotoni e fononi, che sono le quasiparticelle che rappresentano le vibrazioni collettive nel reticolo cristallino di un solido. Nel caso della diffusione elastica Rayleigh viene emesso un fotone con energia uguale a quella del fotone incidente. Nel caso di diffusione anelastica Raman di tipo Stokes, invece, il fotone incidente genera un fonone, e quindi il fotone emesso avrà un'energia pari all'energia del fotone incidente decurtata dell'energia del fonone generato; viceversa, se il fotone incidente si combina con un fonone, viene generato un fotone con energia pari alla somma delle energie delle due particelle, e si parla di diffusione Raman di tipo anti–Stokes.

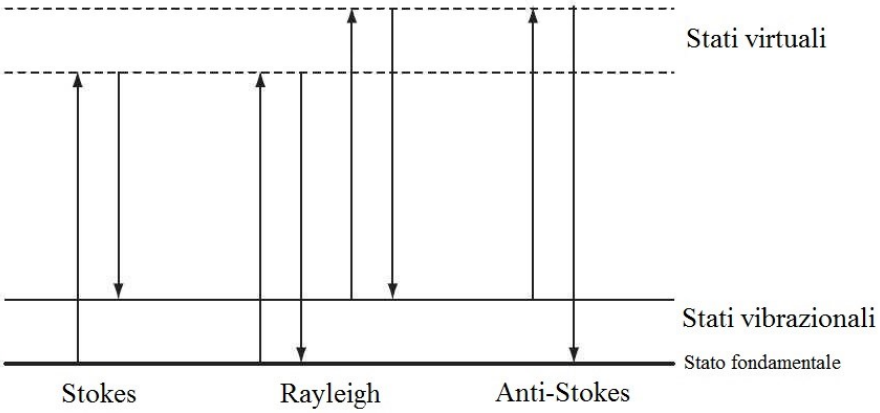

Figura 2.5: Rappresentazione schematica dei processi di diffusione elastica e anelastica

La differenza di numero d'onda $^1/_\lambda$ tra luce incidente e luce diffusa per effetto Raman è chiamata "Raman shift" e viene espressa in cm^{-1}. Di solito questa variazione è di qualche centinaia di cm^{-1}, perché le energie dei fononi del solido sono ordini di grandezza inferiori rispetto all'energia dei fotoni incidenti. Lo spettrometro Raman è in grado di produrre uno spettro registrando l'intensità delle varie componenti presenti nella luce diffusa al variare del Raman shift. I picchi presenti nello spettro sono associati ai modi vibrazionali consentiti nel campione esaminato[38].

I fononi legati a modi acustici hanno bassa energia, per cui sono responsabili di piccole variazioni nell'energia dei fotoni, che generano picchi più difficili da identificare perché molto vicini alla componente Rayleigh situata a Raman shift nullo. La diffusione Stokes genera picchi a valori di Raman shift positivi, mentre la diffusione anti–Stokes è responsabile di picchi situati a valori di Raman shift negativi in posizione simmetrica. Le componenti anti–Stokes sono però meno intense delle componenti Stokes corrispondenti, perché a temperatura ambiente in un solido sono presenti pochi fononi che possano combinarsi con i fotoni incidenti; al crescere della temperatura, l'intensità delle componenti anti–Stokes aumenta rispetto a quella delle corrispondenti componenti Stokes.

Talvolta un fotone incidente può interagire con due fononi che abbiano un vettore d'onda $\vec{K}$ speculare, con uguale direzione e modulo ma verso opposto; in questo caso si genera un picco di secondo ordine nello spettro Raman, molto meno intenso del picco di primo ordine corrispondente, generato dall'interazione di un fotone e un fonone. Se un fotone interagisce con più di due fononi si generano picchi di ordini superiori.

2.4.2 Analisi a temperatura ambiente

Tutte le misure Raman sono state condotte utilizzando uno spettrometro micro-Raman Renishaw InVia Reflex, equipaggiato con un laser a stato solido in grado di emettere luce monocromatica a una lunghezza d'onda di 514,5 nm, con una potenza di 10 mW. La luce diffusa è stata raccolta e un filtro edge ha permesso di eliminare le componenti Rayleigh e anti-Stokes; in seguito la radiazione è stata dispersa nelle differenti componenti di energia grazie ad un reticolo, prima di essere inviata ad un detector ad accoppiamento di carica CCD, che ha rilevato l'intensità di ciascuna componente permettendo di ottenere uno spettro. Questo sistema è schematizzato nella figura 2.6. Lo spettrometro è stato precedentemente calibrato facendo una prova su un campione di silicio, il cui spettro presenta un unico picco principale a circa 520 cm^{-1}.

Per effettuare le prove a temperatura ambiente, un po' di polvere di catalizzatore è stata semplicemente depositata su di un vetrino poi inserito nello spettrometro Raman. Utilizzando un obbiettivo 5x, Sono stati acquisiti tre spettri in punti diversi del campione, così da valutare i possibili

effetti di disomogeneità locale. Gli spettri ottenuti sono stati analizzati con il software Renishaw WiRE 3.2, che ha permesso di effettuare il fitting e la deconvoluzione dei picchi presenti e di calcolare per ciascuno di essi posizione, intensità, larghezza e area. Il fitting è stato effettuato utilizzando curve lorentziane. Un esempio di deconvoluzione di tre picchi con il software WiRE è riportato in figura 2.7.

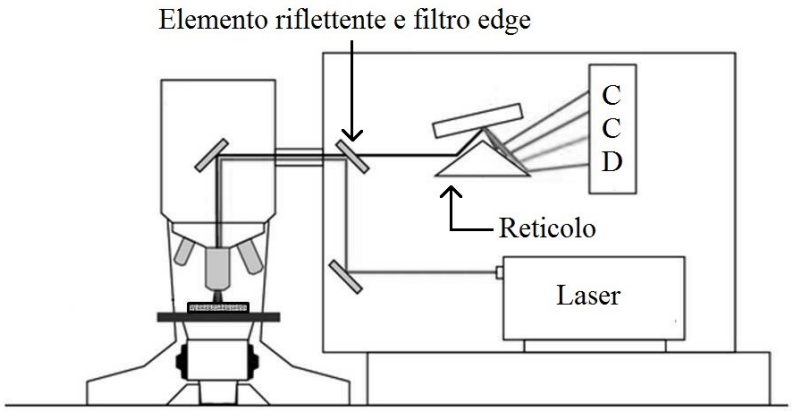

Figura 2.6: Schema del funzionamento dello spettrometro Raman

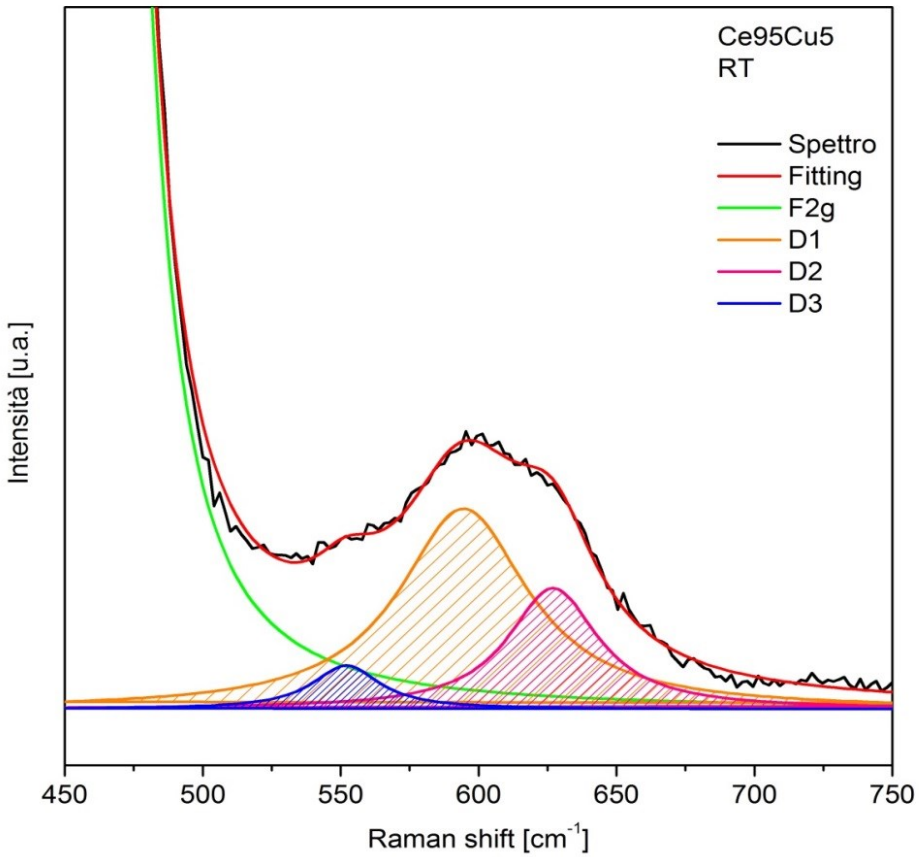

Figura 2.7: Esempio di fitting e deconvoluzione di più picchi di uno spettro con il software WiRE

2.4.3 Analisi in temperatura statiche

Le prove in temperatura sono state effettuate utilizzando una cella Linkam TS1500 stage inserita nello spettrometro Raman, come quella mostrata in figura 2.8.

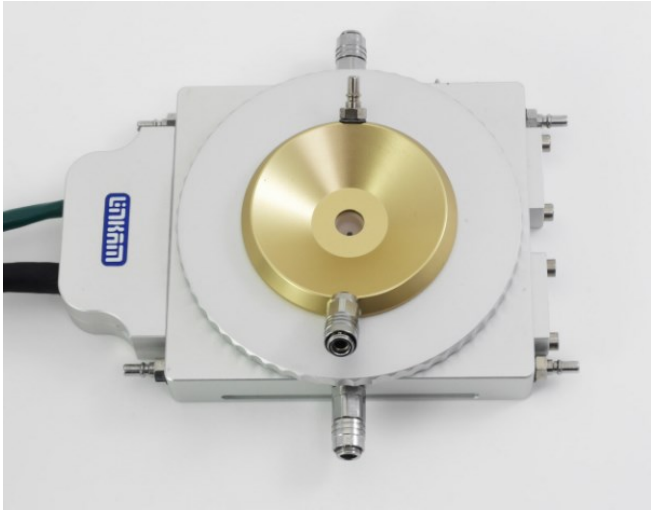

Figura 2.8: Cella Linkam utilizzata per effettuare le misure Raman ad alta temperatura

Le analisi statiche sono state effettuate riscaldando il campione senza inviare alcun flusso di gas nella cella. Un po' di polvere è stata posta in un crogiolino di tungsteno, che è stato poi inserito nella cella Linkam. La cella è stata collegata ad un controllore di temperatura e ad un circuito con acqua di raffreddamento. La configurazione finale con la cella montata nello spettrometro Raman è visibile in figura 2.9.

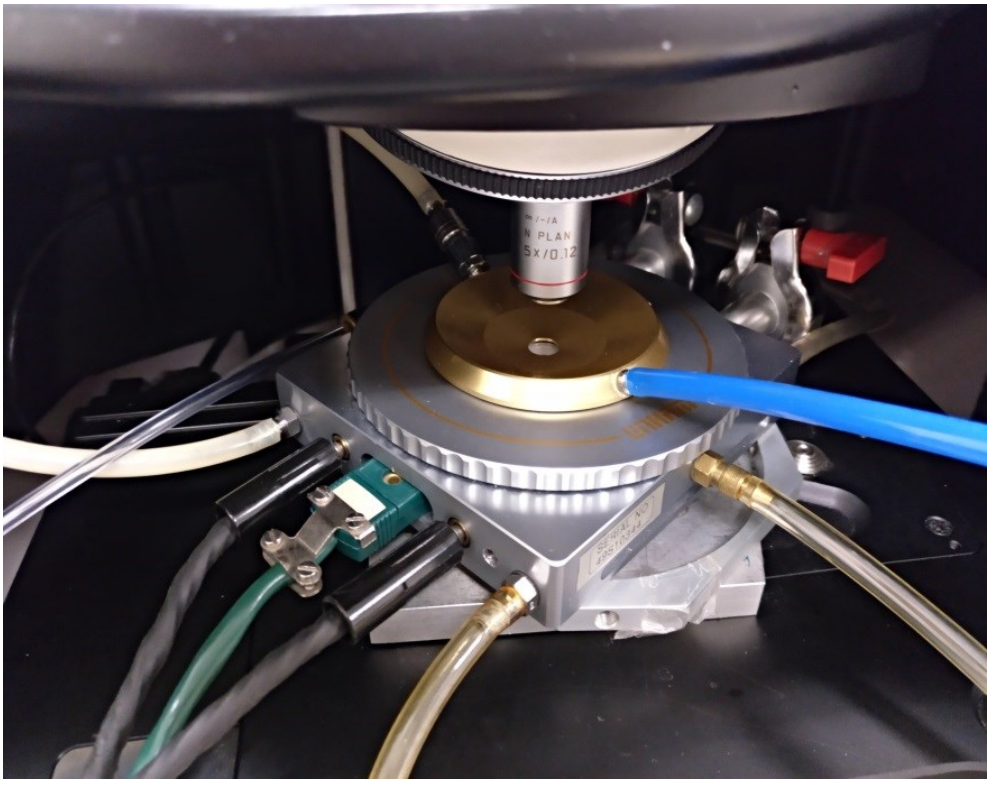

Figura 2.9: Configurazione della cella Linkam montata nello spettrometro Raman durante le prove

Per prima cosa è stato registrato uno spettro a temperatura ambiente (chiamato "RT"), impostando lo strumento in modo che facesse 15 accumuli della durata di 15 secondi ciascuno. Il campione è poi stato irraggiato a temperatura ambiente (RT) per circa quindici minuti, in modo tale da eliminare i centri di fluorescenza eventualmente presenti, che altrimenti avrebbero potuto dare origine ad un background variabile in funzione del tempo di irraggiamento. In seguito, tramite il controllore di temperatura è stata impostata una rampa di 10 °C/min per riscaldare fino a 100 °C la cella, che è poi stata lasciata a riposo a questa temperatura per dieci minuti prima di registrare lo spettro Raman. Questa procedura è stata ripetuta in modo analogo anche per tutte le altre temperature considerate, cioè 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C e 700 °C. A questo punto il campione è stato raffreddato fino a 350 °C imponendo una rampa di -50 °C/min, e dopo aver aspettato dieci minuti è stato registrato uno spettro, chiamato "350 °C cool". Infine, è stata fatta ripartire la rampa in discesa fino a tornare a temperatura ambiente; anche in questo caso, dieci minuti più tardi è stato registrato uno spettro chiamato "RT cool", che si potesse confrontare con quello "RT" registrato prima della prova.

2.4.4 Analisi in rampa di temperatura e in flusso di gas

Le analisi in rampa di temperatura sono state condotte riscaldando la cella con velocità minore ma costante, senza interruzioni fino a 700 °C. Inoltre, durante le misure, nella cella sono stati inviati un flusso d'aria nella fase di salita e un flusso di azoto puro nella fase di discesa.

Per evitare che il flusso di gas potesse far spostare la polvere, la prova è stata effettuata su una pastiglia di catalizzatore, ottenuta comprimendo un po' di campione in una pressa in cui è stata impostata una pressione di 2 bar. Una piccola porzione di pastiglia è stata inserita nel crogiolo della cella, in modo che fosse il più possibile perpendicolare rispetto al fascio del laser. Dopo averla chiusa, la cella è stata connessa ad un circuito collegato ad una bombola che conteneva aria (19,98% di ossigeno in azoto).

Per prima cosa, è stata aperta la bombola per avviare il flusso di aria, che è stato impostato a circa 45 ml/min utilizzando un rotametro ed è stato mantenuto costante per tutta la durata della prova. Dopo aver registrato lo spettro a temperatura ambiente, la cella è stata riscaldata impostando con il controllore una rampa di 3 °C/min, che è stata mantenuta senza interruzioni fino a raggiungere i 700 °C. Gli spettri alla varie temperature sono stati rilevati impostando 15 accumuli della durata di 15 secondi ciascuno, facendo partire ogni registrazione un po' in anticipo, così da raggiungere la temperatura desiderata a circa metà dell'acquisizione.

Una volta registrato lo spettro a 700 °C, la bombola di aria è stata chiusa e al suo posto è stata collegata al circuito una bombola di azoto puro, che è stato flussato con portata di circa 45 ml/min. A questo punto il campione è stato lasciato riposare per quindici minuti a 700 °C in flusso di azoto, quindi è stato acquisito un nuovo spettro a 700 °C che permettesse di rilevare eventuali cambiamenti dovuti alla variazione di gas flussato. Anche in questo caso, mantenendo il flusso di azoto, è stata poi impostata una rampa di -50 °C/min per il ritorno a temperatura ambiente, durante la quale sono stati misurati gli spettri "350 °C cool" a 350 °C e "RT cool" dopo aver raggiunto la temperatura ambiente.

2.4.5 Analisi in situ della conversione di particolato

Le analisi in presenza di particolato sono state eseguite in modo analogo a quelle effettuate in rampa di temperatura, ad eccezione del raffreddamento che è stato effettuato in flusso di aria anziché di azoto puro. Inoltre, il gas uscente dalla cella è stato fatto passare in un analizzatore non dispersivo nell'infrarosso (ABB), che ha consentito di monitorare le quantità di monossido di carbonio CO e anidride carbonica CO_2 prodotte nella cella in seguito alla conversione del particolato avvenuta durante il riscaldamento.

Per prima cosa sono state preparate delle pastiglie di catalizzatore e particolato Printex U, mescolando adeguate quantità dei due composti in un mulino a sfere in modo da ottenere condizione di contatto "tight", e comprimendo poi a 2 bar in una pressa la polvere così ottenuta. È stato utilizzato

un rapporto catalizzatore/soot di 40:1 in peso, così che il segnale Raman del soot non coprisse completamente i picchi dei difetti del catalizzatore.

Dopo aver registrato lo spettro a temperatura ambiente, è stata avviata una rampa di temperatura di 3 °C/min, che è stata mantenuta senza a interruzioni fino ad una temperatura alla quale il particolato fosse già stato completamente convertito. Anche in questo caso, gli spettri alle varie temperature di interesse sono stati rilevati impostando 15 accumuli della durata di 15 secondi ciascuno, facendo partire la misura con il giusto anticipo. Oltre i 350 °C gli spettri sono stati misurati ogni 25 °C, così da osservare meglio cosa accade durante la conversione. Dopo aver fermato il riscaldamento, è stata avviata una rampa di -50 °C/min per il ritorno a temperatura ambiente, durante la quale sono stati misurati gli spettri “350 °C cool” a 350 °C e “RT cool” dopo aver raggiunto la temperatura ambiente.

3. Discussione dei risultati

In questo capitolo verranno presentati i dati ottenuti tramite le tecniche precedentemente descritte e verranno esposti i risultati che si possono ricavare da tali dati.

3.1 Diffrazione dei raggi X (XRD)

L'analisi XRD effettuata sui quattro catalizzatori ha permesso di ottenere i diffrattogrammi riportati in figura 3.1.

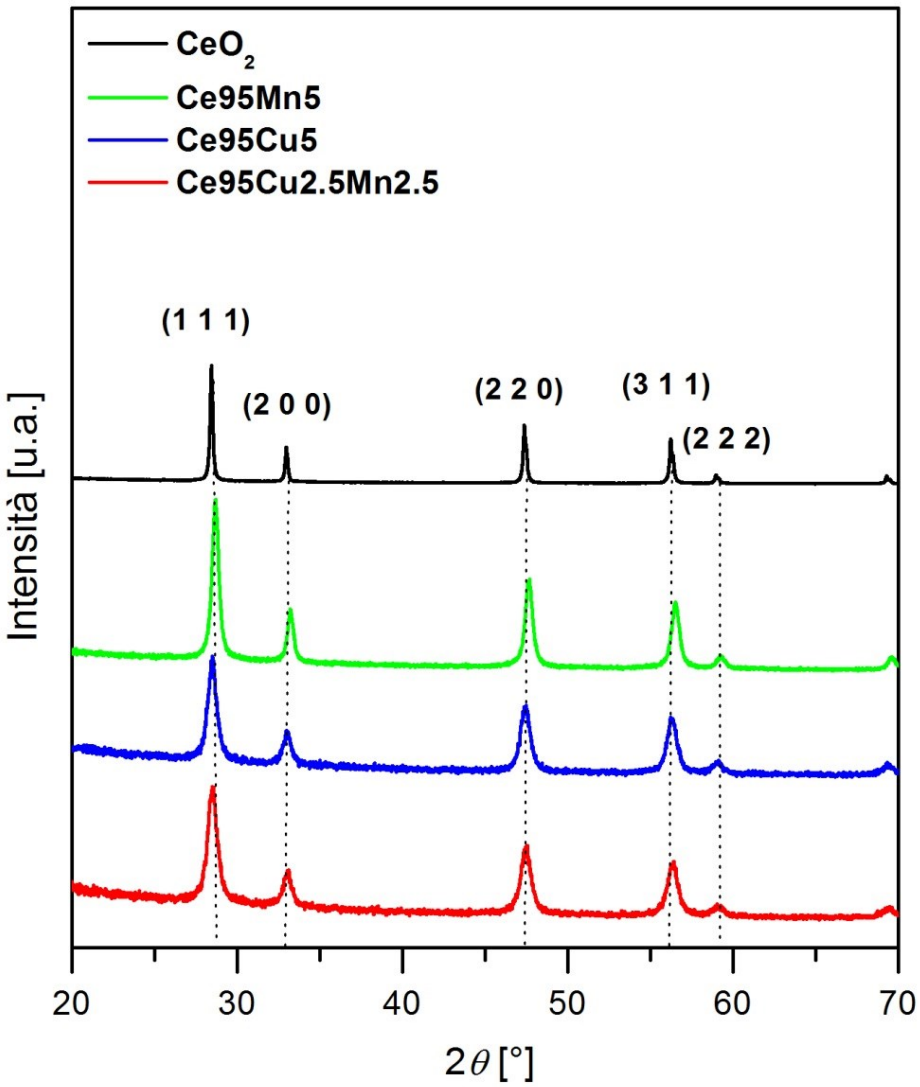

Figura 3.1: Diffrattogrammi dei quattro catalizzatori

Tutti i diffrattogrammi esibiscono i picchi tipici della struttura cristallina della ceria, chiamata struttura fluorite e riportata in figura 3.2. Gli atomi di cerio sono disposti in un reticolo cubico a facce centrate, in cui gli atomi di ossigeno occupano gli interstizi tetraedrici.

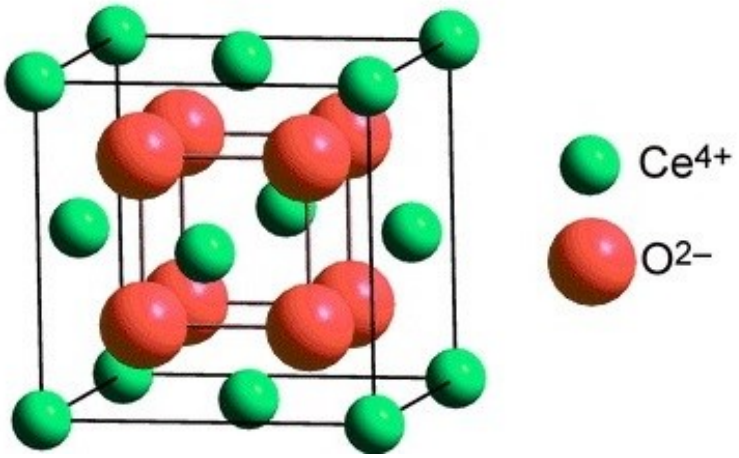

Figura 3.2: Struttura cristallina della ceria

Questa struttura è caratterizzata nei diffrattogrammi da picchi correlati a piani cristallini (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2), visibili in figura 3.1. Nella figura 3.3 è riportato un ingrandimento dei picchi (1 1 1), che nel caso dei campioni dopati sono spostati a valori di 2θ maggiori rispetto al picco del catalizzatore CeO_2.

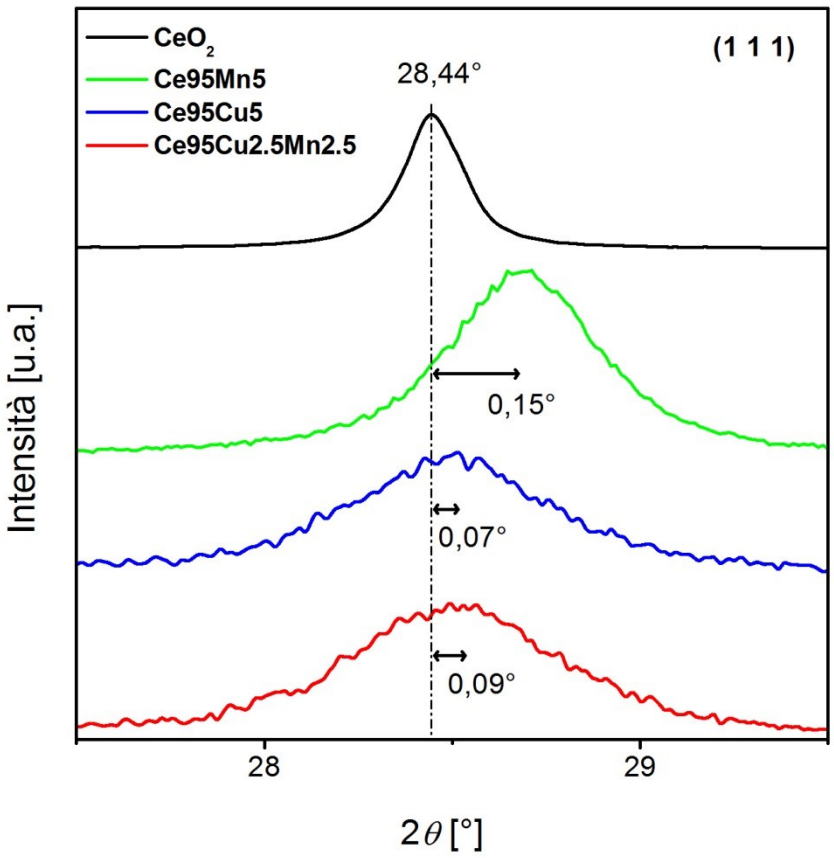

Figura 3.3: Ingrandimento dei diffrattogrammi nella regione dei picchi (1 1 1)

Questi spostamenti sono probabilmente dovuti ad un restringimento nel reticolo cristallino della ceria, dato che i raggi ionici di rame e manganese sono inferiori al raggio ionico del cerio, come si vede osservando i valori riportati nella tabella 3.1[39].

Tabella 3.1: Alcuni valori di raggio ionico per cationi di cerio, rame e manganese[39]

Ione	Ce^{3+}	Ce^{4+}	Cu^{+}	Cu^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}
Raggio ionico [Å]	1,01	0,87	0,77	0,73	0,58	0,53

Il maggiore spostamento del picco (1 1 1) è di circa 0,15° e si verifica per il catalizzatore Ce95Mn5, dato che tra gli elementi presi in considerazione il manganese è quello che presenta i raggi ionici più piccoli. Nei diffrattogrammi dei campioni Ce95Cu5 e Ce95Cu2.5Mn2.5 sono invece visibili spostamenti minori, di circa 0,07° e 0,09° rispettivamente.

La presenza di ioni dopanti induce anche cambiamenti nella quantità di piani cristallini (2 0 0) e (2 2 0) presenti. Nella tabella 3.2 sono riportati i rapporti tra le intensità dei picchi (2 0 0) e (2 2 0) e l'intensità del picco (1 1 1).

Tabella 3.2: Rapporti tra le intensità dei picchi dei diffrattogrammi

Catalizzatore	**Rapporto (200)/(111)**	**Rapporto (220)/(111)**
CeO_2	0,30	0,51
Ce95Cu5	0,35	0,68
Ce95Mn5	0,32	0,55
Ce95Cu2.5Mn2.5	0,33	0,59

Dalla tabella si nota come l'aggiunta di rame o manganese faccia aumentare i rapporti (2 0 0)/(1 1 1) e (2 2 0)/(1 1 1). Tra i due, è il rapporto (2 2 0)/(1 1 1) a presentare incrementi maggiori. Il catalizzatore Ce95Cu5 è quello che presenta i massimi valori dei due rapporti: questo suggerisce che il rame favorisca più del manganese la formazione di piani cristallini con indici più alti, quando viene aggiunto come dopante nel reticolo della ceria; su questi piani la formazione di vacanze è favorita.

Osservando i diffrattogrammi in figura 3.1, si può notare che i picchi della ceria pura e del campione Ce95Mn5 sono più stretti rispetto a quelli di Ce95Cu5 e Ce95Cu2.5Mn2.5. Questo effetto è dovuto ad una differenza nelle dimensioni medie dei cristalli (D_c), che si possono stimare utilizzando l'equazione di Scherrer (formula 2.2) e che sono riportate nella tabella 3.3.

Tabella 3.3: Dimensioni medie dei cristalliti D_c ricavate con la relazione di Scherrer

Catalizzatore	$\boldsymbol{D_c}$ [nm]
CeO2	135
Ce95Cu5	34
Ce95Mn5	79
Ce95Cu2.5Mn2.5	23

Osservando la tabella si può notare che l'aggiunta di dopanti favorisce la formazione di cristalli più piccoli. In particolare, i catalizzatori contenenti rame presentano le dimensioni medie D_c minori: questa fatto porta a pensare che il rame induca maggiori cambiamenti nel reticolo cristallino della ceria.

3.2 Fisisorbimento di azoto

Nella tabella 3.4 sono riportati i valori dell'area superficiale specifica S_{BET}, del volume totale dei pori V_p e del diametro medio dei pori D_p, ottenuti dal fisisorbimento di azoto. Nella figura 3.4 sono rappresentate le isoterme di adsorbimento dei quattro catalizzatori.

Tabella 3.4: Proprietà dei catalizzatori ricavate dal fisisorbimento di azoto

Campione	S_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	D_p [nm]
CeO_2	9	0,03	12
Ce95Cu5	46	0,16	14
Ce95Mn5	17	0,05	12
Ce95Cu2.5Mn2.5	52	0,15	11

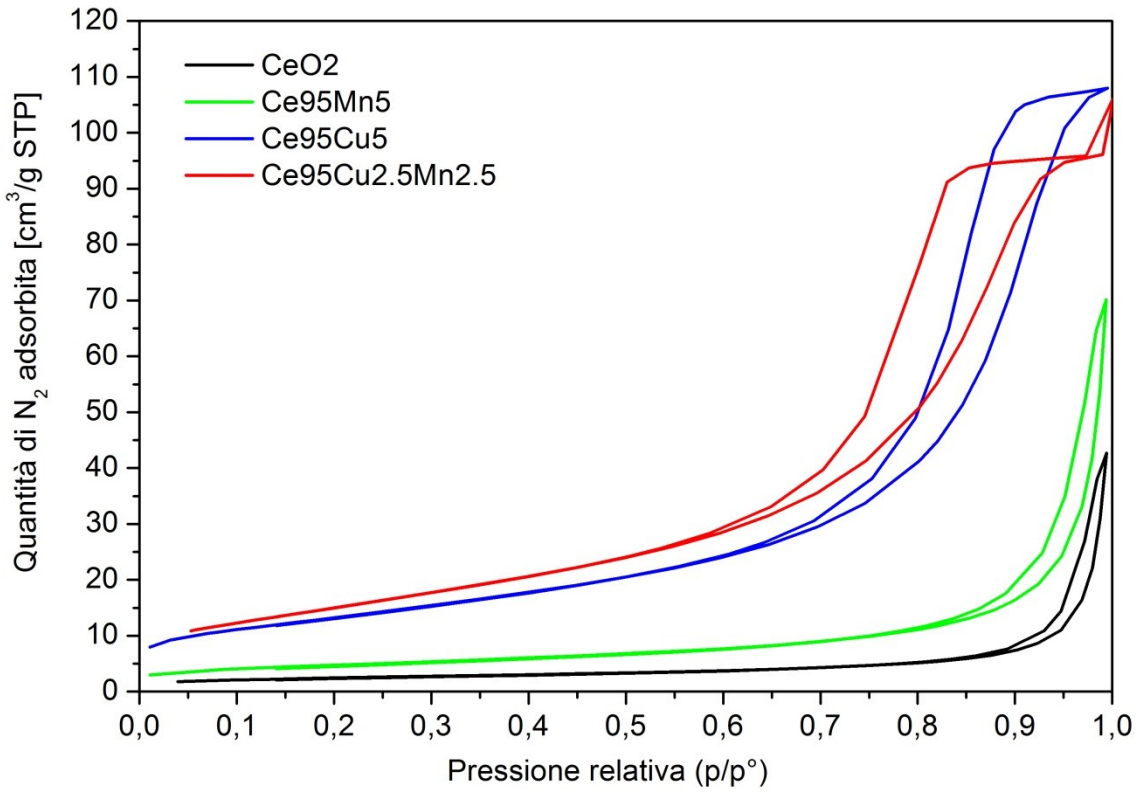

Figura 3.4: Isoterme di adsorbimento dei quattro campioni

Il campione di ceria pura è quello che presenta la minore area superficiale specifica, mentre questa è decisamente più elevata per tutti i catalizzatori dopati. In particolare, sembra che il rame abbia una maggiore tendenza a far aumentare l'area superficiale: mentre il campione Ce95Mn5 ha area superficiale circa doppia rispetto a quella della ceria pura, i campioni Ce95Cu5 e Ce95Cu2.5Mn2.5 hanno area superficiale oltre cinque volte maggiore di quella di CeO_2. La maggiore capacità del rame di modificare la microstruttura della ceria era già emersa nei risultati della XRD, da cui si vedeva come l'aggiunta di questo dopante favorisse la formazione di cristalliti più piccoli. Questa diminuzione delle dimensione medie dei cristalli potrebbe portare ad un aumento degli spazi vuoti interparticellari, spiegando così la maggiore area superficiale specifica.

Anche il volume totale dei pori V_p segue lo stesso andamento dell'area superficiale specifica S_{BET}, mentre il diametro medio dei pori D_p assume valori piuttosto simili al variare della composizione del catalizzatore: tutti e quattro i materiali sono mesoporosi, con pori di 10 –15 nm di diametro.

3.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

In figura 3.5 è riportato un ingrandimento degli spettri a valori di binding energy compresi tra 527 e 535 eV, che permette di visualizzare meglio i picchi relativi agli elettroni nell'orbitale 1s degli atomi di ossigeno in superficie.

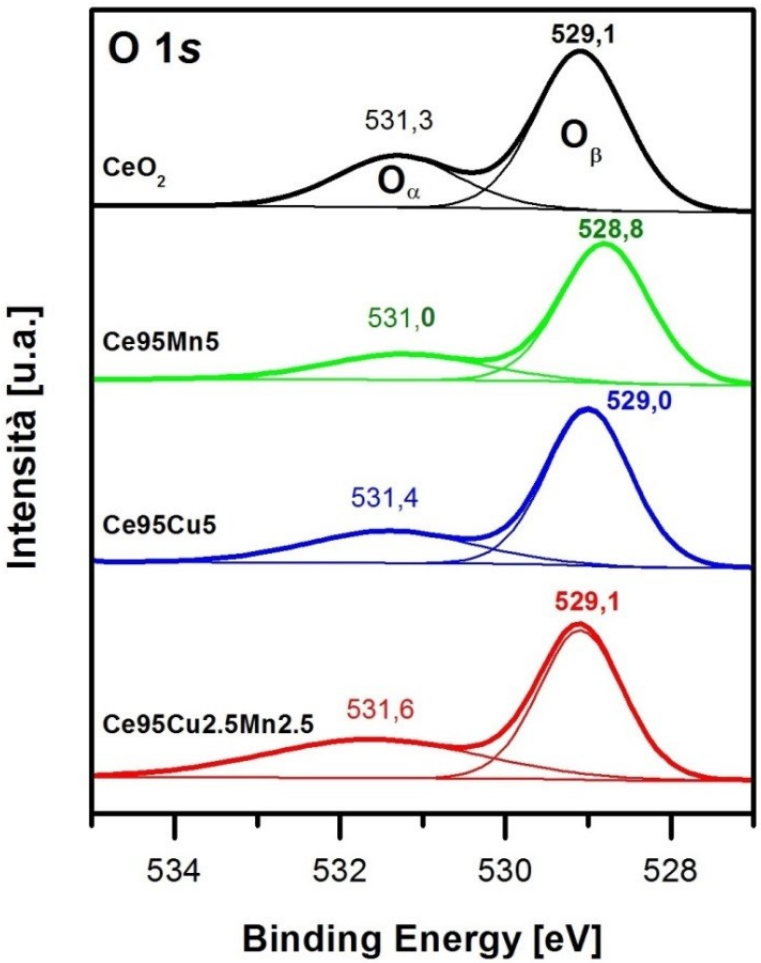

Figura 3.5: Ingrandimento degli spettri XPS nella zona dei picchi 1s dell'ossigeno

Dalla deconvoluzione dei picchi si possono ottenere informazioni sulle due specie di ossigeno presenti in superficie[40], ovvero:

- gli atomi di ossigeno chiamati "O_β" sono quelli legati direttamente al cerio e inseriti nel reticolo della ceria, e sono contraddistinti da un intenso picco a valori inferiori di binding energy (528,8 – 529,1 eV)[41,42];
- gli atomi di ossigeno chiamati "O_α" invece sono quelli presenti in specie chemisorbite in superficie, dove termina il reticolo della ceria, e sono individuati da un picco meno intenso che appare a valori maggiori di binding energy (531,0 – 531,6 eV)[40,42]. Queste specie di ossigeno possono essere in varie forme anioniche, come ossidrili (OH^-), carbonati (CO_3^{2-}), ioni perossido (O_2^{2-}) o superossido (O_2^-).

La tabella 3.5 riporta le quantità relative con cui queste due specie di ossigeno sono presenti nei catalizzatori, calcolate tramite rapporti tra le aree dei picchi deconvoluti.

Tabella 3.5: Quantità relative di specie O_β e O_α calcolate tramite deconvoluzione dei picchi XPS

Catalizzatore	**O_α** [% atomica]	**O_β** [% atomica]
CeO_2	31	69
Ce95Cu5	29	71
Ce95Mn5	33	67
Ce95Cu2.5Mn2.5	40	60

La tabella 3.5 mostra che i campioni CeO_2, Ce95Cu5 e Ce95Mn5 presentano quantità relative di specie O_α simili tra loro. Viceversa, nel catalizzatore Ce95Cu2.5Mn2.5 la quantità di O_α è significativamente maggiore, e questo fenomeno è già stato osservato anche per altri ossidi ternari, ad esempio in catalizzatori a base di ceria dopata con zirconio e praseodimio[43]. Un aumento di atomi di O_α in superficie può incrementare la mobilità degli elettroni e favorire l'adsorbimento dissociativo di O_2 sul solido, in cui alcuni elettroni vengono trasferiti all'orbitale di anti legame π^* della molecola di ossigeno così da indebolire e rompere il legame O – O.

Nella figura 3.6 è riportato un ingrandimento degli spettri XPS a valori di binding energy compresi tra 878 e 922 eV, che permette di visualizzare meglio i picchi relativi agli elettroni negli orbitali 3d degli atomi di cerio in superficie.

Nello spettro si possono individuare otto picchi, di cui due associati alla presenza di Ce^{3+}. Tramite la deconvoluzione dei picchi è possibile calcolare le percentuali di atomi di cerio con numero di ossidazione +3 presenti nei quattro catalizzatori sintetizzati[28,30]. Questi valori sono riportati nella tabella 3.6.

Tabella 3.6: Quantità relative di specie Ce^{3+} e Ce^{4+} calcolate tramite deconvoluzione dei picchi XPS

Catalizzatore	**Ce^{3+}** [% atomica]	**Ce^{4+}** [% atomica]
CeO_2	21	79
Ce95Cu5	27	73
Ce95Mn5	21	79
Ce95Cu2.5Mn2.5	26	74

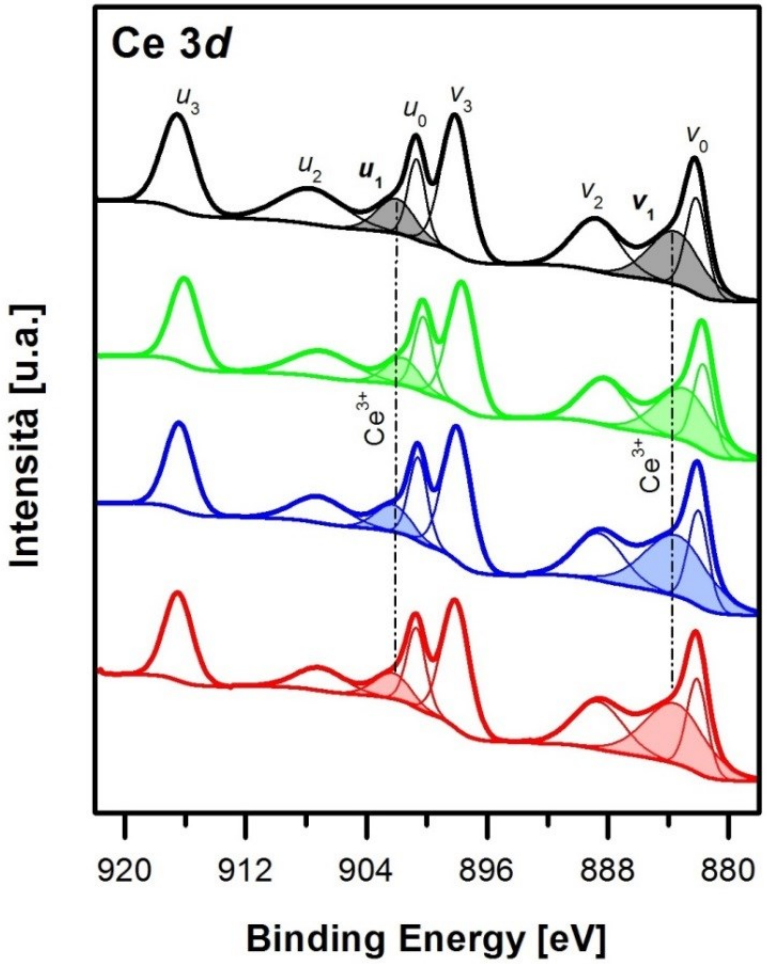

Figura 3.6: Ingrandimento degli spettri XPS nella zona dei picchi 3d del cerio

I catalizzatori CeO_2 e Ce95Mn5 presentano in superficie quantità relative di Ce^{3+} simili, mentre i campioni Ce95Cu5 e Ce95Cu2.5Mn2.5 contengono percentuali maggiori di Ce^{3+}. Questo evento suggerisce che l'aggiunta di rame rispetto a quella di manganese favorisca in modo più considerevole la formazione di Ce^{3+} e di siti redox in superficie; tale effetto sembra essere piuttosto intenso, dato che risultano differenze minime (1%) tra Ce95Cu5 e Ce95Cu2.5Mn2.5.

I picchi XPS relativi a rame e manganese presentano intensità molto basse e sono difficili da osservare negli spettri, dal momento che questi elementi sono presenti in piccole percentuali atomiche (5% o 2,5%). Per questo motivo, non è stato possibile ricavare informazioni sullo stato di ossidazione degli atomi di rame e manganese operando la deconvoluzione dei picchi.

3.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

Nella figura 3.7 sono riportati gli ingrandimenti della superficie dei quattro catalizzatori ottenuti al microscopio FESEM.

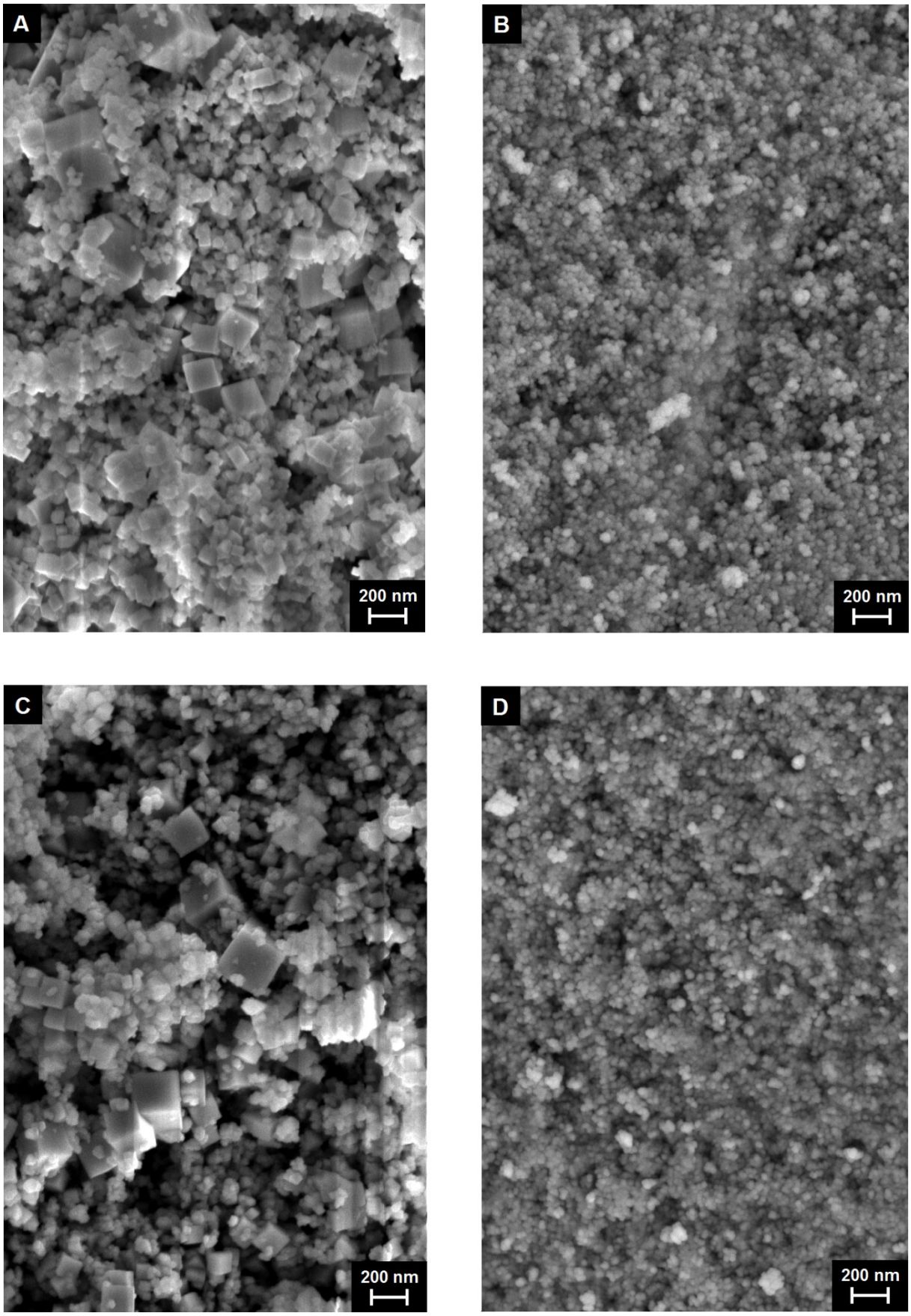

Figura 3.7: Immagini FESEM dei campioni CeO_2 (A), Ce95Cu5 (B), Ce95Mn5 (C) e Ce95Cu2.5Mn2.5 (D)

Il campione CeO_2 mostrato in figura 3.7A presenta una morfologia con nanocubi ben definiti, che si sono formati dato che la sintesi è stata effettuata utilizzando una soluzione di NaOH di 8 mol/l e una temperatura di aging di 180 °C[44]. Cristalli di questo tipo sono ricchi di piani (1 0 0), che conferiscono al catalizzatore una maggiore riducibilità e una più elevata capacità di stoccaggio di ossigeno, detta OSC ("Oxygen Storage Capacity")[45]. La presenza di nanocubi è stata collegata a migliori prestazioni sia nella reazione di ossidazione catalitica del monossido di carbonio[46] sia in quella del particolato[47]. I nanocubi presenti nel campione CeO_2 hanno dimensioni medie comprese fra 100 e 300 nm.

Anche il catalizzatore Ce95Mn5 mostrato in figura 3.7C mantiene una morfologia simile a quella di CeO_2: dopo l'aggiunta di manganese sono ancora presenti dei nanocubi, ma con dimensioni medie inferiori, che vanno dai 50 ai 100 nm.

Al contrario, quando si introduce rame nella struttura della ceria i nanocubi spariscono. Sia il catalizzatore Ce95Cu5 sia il Ce95Cu2.5Mn2.5, mostrati rispettivamente nelle figure 3.7B e 3.7D, sono formati da piccoli agglomerati particellari, costituiti probabilmente da nanopoliedri caratterizzati da piani che presentano alti indici di Miller, come i piani (1 1 1)[48]. Nel caso dell'ossido ternario, quindi, l'effetto del rame è prevalente. Per entrambi i campioni, le nanoparticelle hanno dimensioni medie comprese tra 20 e 40 nm; questo fatto conferma le ipotesi fatte precedentemente a partire dai risultati della XRD, che suggerivano che il rame avesse la tendenza a far diminuire le dimensioni medie dei cristalliti, facendo così aumentare l'area superficiale.

3.5 Test catalitici di ossidazione del particolato

Dai valori di CO e CO_2 registrati dall'analizzatore durante la prova di ossidazione catalitica del particolato è possibile calcolare la conversione del soot in ogni istante. La figura 3.8 riporta le curve che mostrano l'andamento di questa conversione al variare della temperatura durante il test.

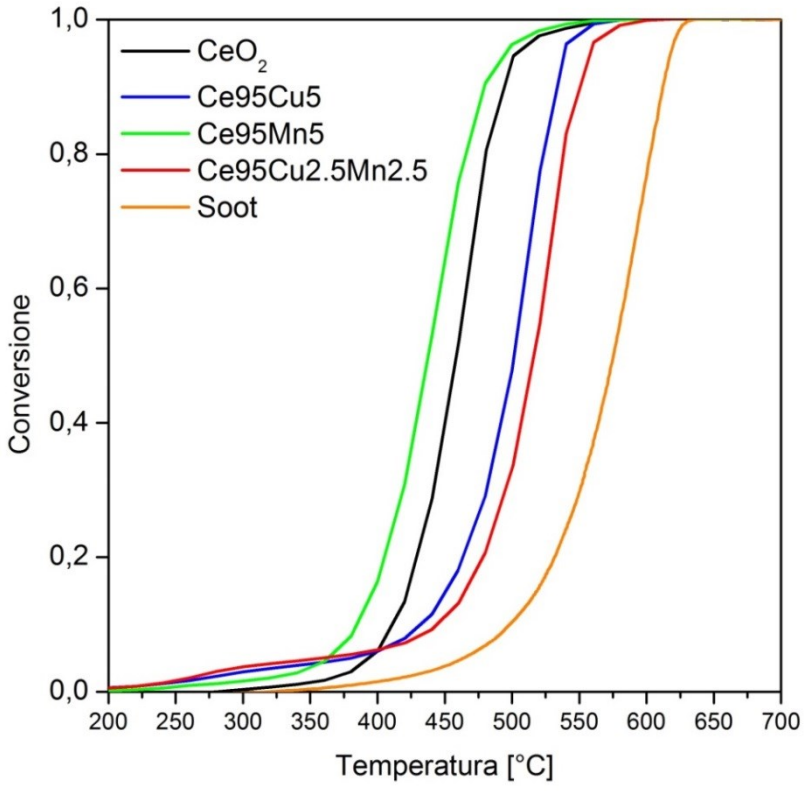

Figura 3.8: Conversione del particolato al variare della temperatura durante i test di attività catalitica

La curva arancione fa riferimento alla reazione di combustione del particolato non catalizzata. Osservando la figura si può notare come l'uso di catalizzatori permetta di convertire il soot a temperature notevolmente più basse.

Dalle curve di conversione si possono ricavare le temperature caratteristiche T_{10}, T_{50} e T_{90}, corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione del particolato, che sono riportate nella tabella 3.7. In questa tabella viene riportato anche un parametro definito come la velocità di scomparsa del particolato ad una certa temperatura rapportata alla massa di catalizzatore utilizzato: tale variabile è indicata come r_{soot}, è stata calcolata a 320 °C ed è misurata in millimoli di soot all'ora per grammo di catalizzatore.

Tabella 3.7: Parametri prestazionali dei catalizzatori ricavati dalle prove di ossidazione catalitica del particolato

Catalizzatori	**T_{10}**	**T_{50}**	**T_{90}**	**r_{soot} a 320 °C** [$mmol_{soot}/g_{cat.}/h$]
CeO_2	409	455	494	0,578
Ce95Cu5	432	503	535	0,766
Ce95Mn5	382	436	481	0,936
Ce95Cu2.5Mn2.5	445	517	553	0,699

Osservando la figura 3.8, si può notare che a basse temperature, tra 280 °C e 340 °C, la conversione del particolato risulta maggiore per i campioni Ce95Cu2.5Mn2.5 e Ce95Cu5, e questo effetto è probabilmente legato alla loro maggiore area superficiale specifica, riportata in tabella 3.4 fra i risultati delle prove di fisisorbimento di azoto.

Dal confronto delle velocità specifiche di conversione del particolato r_{soot} a 320 °C emerge invece un differente ordine tra le prestazioni dei quattro campioni: Ce95Mn5 > Ce95Cu5 > Ce95Cu2.5Mn2.5 > CeO_2. Questa disposizione fa pensare che l'aggiunta di rame e manganese come dopanti faccia aumentare l'attività intrinseca della ceria, mentre a questa temperatura la morfologia non sembra avere influenza sulla conversione.

A temperature più elevate, oltre i 370 °C, il catalizzatore Ce95Mn5 si dimostra essere il più attivo della serie, dal momento che presenta le tre temperature caratteristiche T_{10}, T_{50} e T_{90} più basse. Sempre tenendo conto di questi parametri, si vede che il campione CeO_2 presenta attività un po' inferiore, mentre Ce95Cu5 e Ce95Cu2.5Mn2.5 risultano essere i meno attivi. A queste temperature è probabile che l'effetto della morfologia dei nanocristalli prevalga sull'effetto legato alla presenza dei dopanti: infatti, Ce95Mn5 e CeO_2 presentano una microstruttura con nanocubi ben definiti, che espongono piani cristallini a bassi indici, che sono più reattivi e sembrano giocare un ruolo molto importante nell'ossidazione catalitica del particolato[47,49]. Al contrario, Ce95Cu5 e Ce95Cu2.5Mn2.5 sono costituiti da nanopoliedri che espongono piani con indici di Miller più alti, come i piani (1 1 1), che sono più stabili e meno reattivi[45].

Nella figura 3.9 sono riportate le concentrazioni di CO_2 e CO prodotte al variare della temperatura durante le prove di ossidazione del particolato, e anche in questo caso le curve arancioni sono riferite alla reazione non catalizzata. È interessante notare come la presenza di un catalizzatore sia in grado non solo di far diminuire la temperatura di reazione, ma anche di incrementare la selettività della reazione verso la produzione di CO_2. Come si vede in figura 3.9, tra i quattro campioni CeO_2 è il meno selettivo, perché produce una quantità non indifferente di monossido di carbonio, non essendo molto attivo nella reazione di ossidazione catalitica del CO a CO_2. Viceversa, i catalizzatori dopati si dimostrano piuttosto selettivi verso la CO_2, azzerando quasi la produzione di CO.

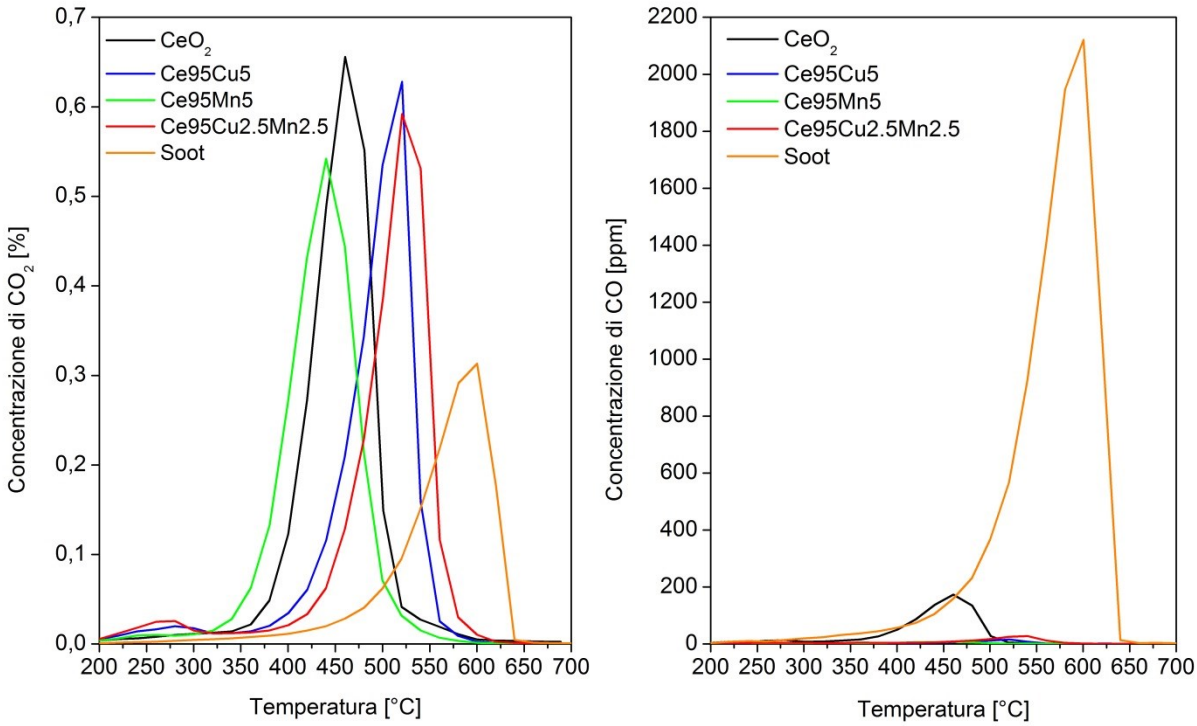

Figura 3.9: Concentrazione di CO_2 e CO in funzione della temperatura durante i test di conversione del particolato

3.6 Test catalitici di ossidazione del CO

Dai valori di CO e CO_2 registrati dall'analizzatore durante la prova di ossidazione catalitica del monossido di carbonio è possibile calcolare la conversione del CO in ogni istante. La figura 3.10 riporta le curve che mostrano l'andamento di questa conversione al variare della temperatura durante il test.

Dalle curve di conversione si possono ricavare le temperature caratteristiche T_{10}, T_{50} e T_{90}, corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione del CO, che sono riportate nella tabella 3.8. In questa tabella viene riportato anche un parametro definito come la velocità di conversione del CO ad una certa temperatura rapportata all'area esposta dal catalizzatore utilizzato: tale variabile è indicata come r_{CO}, è stata calcolata a 120 °C ed è misurata in millimoli di CO all'ora per metro quadro.

Tabella 3.8: Parametri prestazionali dei catalizzatori ricavati dalle prove di ossidazione catalitica del CO

Catalizzatore	**T_{10}**	**T_{50}**	**T_{90}**	**r_{CO} a 120 °C** [$mmol_{CO}/m^2_{cat.}/h$]
CeO2	299	379	452	3,03
Ce95Cu5	107	161	196	24,09
Ce95Mn5	153	203	247	5,43
Ce95Cu2.5Mn2.5	109	169	232	12,97

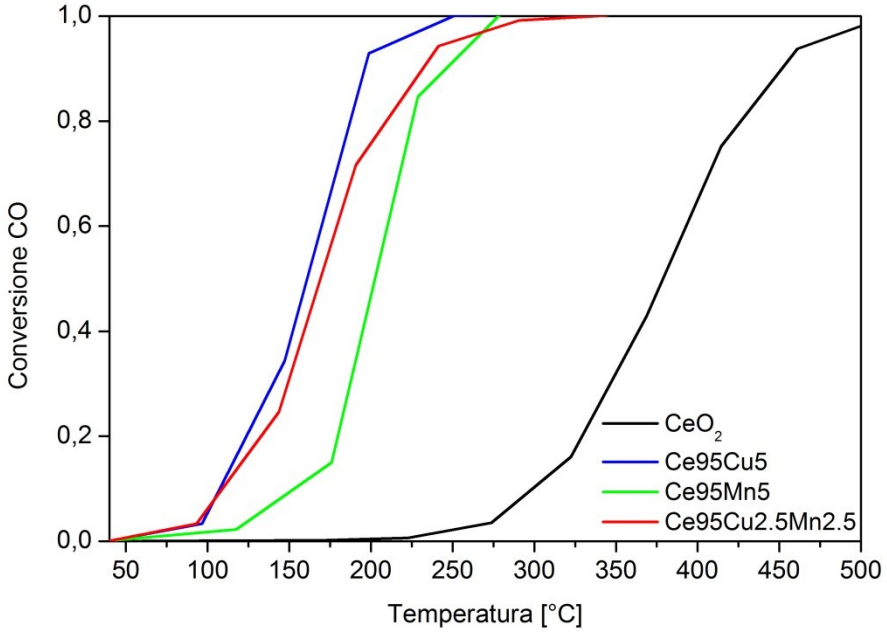

Figura 3.10: Conversione del CO al variare della temperatura durante i test di attività catalitica

Osservando la figura 3.10, si può notare come tutti i catalizzatori dopati posseggano maggiore attività rispetto alla ceria pura. Il campione Ce95Cu5 risulta essere il più attivo della serie, ma anche il catalizzatore Ce95Cu2.5Mn2.5 ha prestazioni abbastanza simili; invece, il campione contenente solo manganese converte il CO a temperature più alte di quelle richieste dai catalizzatori contenenti rame. Pure le velocità specifiche di conversione del CO (r_{CO}) aumentano seguendo l'ordine CeO_2 < Ce95Mn5 < Ce95Cu2.5Mn2.5 < Ce95Cu5, che è molto simile all'ordine con cui aumenta l'area superficiale specifica.

3.7 Spettroscopia Raman

Di seguito verranno presentati e descritti gli spettri Raman acquisiti nel corso delle varie prove effettuate, e saranno esposti i risultati ottenuti grazie all'uso di questa tecnica analitica.

3.7.1 Analisi a temperatura ambiente

Nella figura 3.11 viene riportato lo spettro della ceria pura, acquisito sul campione CeO_2 a temperatura ambiente.

Osservando la figura 3.11, si nota subito un picco principale molto intenso, centrato a 464 cm^{-1}. Questo picco è legato ad un modo vibrazionale noto come F2g, associato alla vibrazione simmetrica dei legami fra gli atomi di cerio e ossigeno nell'unità cristallina Ce-O_8, tipica della struttura fluorite della ceria[27,28,45,50,51,52,53]. La larghezza del picco F2g può variare da un campione all'altro: in genere essa aumenta al diminuire della dimensione media delle particelle, ma potrebbe subire modifiche anche per effetto delle tensioni indotte dalla presenza di difetti come cationi Ce^{3+} ridotti o vacanze di ossigeno[42].

Il picco centrato a 259 cm^{-1} è invece stato identificato come picco di secondo ordine assegnato ad un modo vibrazionale acustico trasversale, chiamato 2TA[50]. Anche la componente centrata a 1162 cm^{-1} è stata assegnata ad un secondo ordine, ma relativo ad un modo vibrazionale ottico longitudinale, detto 2LO[50,53].

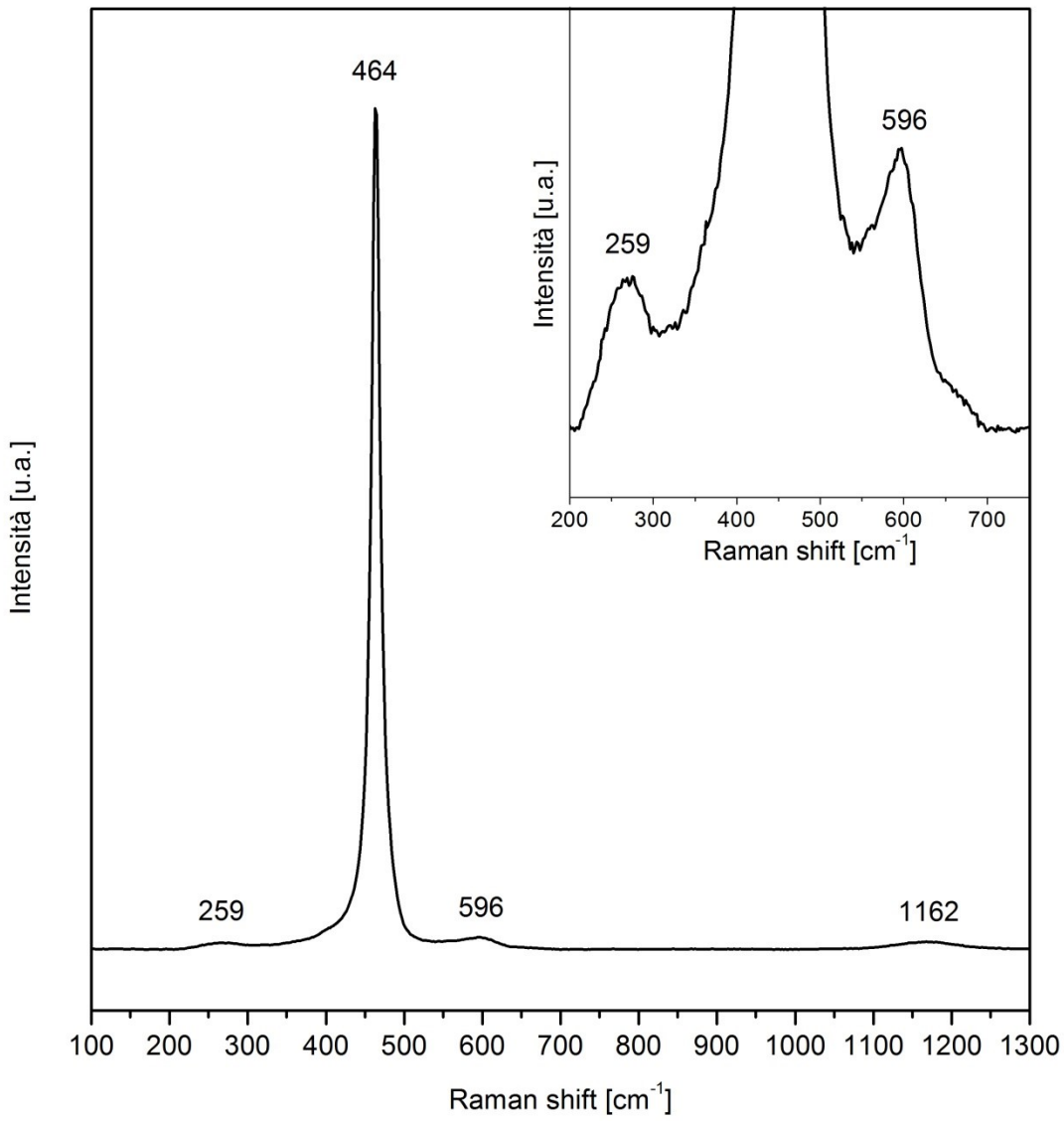

Figura 3.11: Spettro Raman del campione CeO_2 ottenuto a temperatura ambiente, in cui sono evidenziati i picchi più rilevanti; nell'inserto è riportato un ingrandimento della regione dei difetti

Il picco centrato a 596 cm^{-1}, ben visibile nell'ingrandimento, è molto importante perché è legato alla presenza di difetti sulla superficie del catalizzatore. In particolare, in letteratura si trovano due possibili spiegazioni sull'origine di questa componente, che da ora in avanti sarà indicata nel testo come "D1". Secondo alcuni autori, questo picco sarebbe legato alla presenza di vacanze di ossigeno indotte dalla presenza di cationi Ce^{3+} ridotti nel reticolo della ceria[45]. L'ipotesi che però oggi sembra essere più convincente attribuisce il picco D1 a difetti di tipo Frenkel, in cui un atomo di ossigeno si sposta in una posizione interstiziale ottaedrica generando una vacanza[44,50,51,52].

Dopo aver effettuato la deconvoluzione dei picchi presenti nello spettro, è possibile calcolare il rapporto "D1/F2g" dividendo l'area del picco D1 per quella del picco principale F2g: questo parametro è indicativo della concentrazione di difetti sulla superficie del catalizzatore, e permette di fare confronti fra i vari campioni.

Nella figura 3.12 vengono riportati gli spettri ottenuti a temperatura ambiente con le prove Raman effettuate sui quattro catalizzatori CeO_2, Ce95Cu5, Ce95Mn5 e Ce95Cu2.5Mn2.5. Gli spettri sono stati normalizzati rispetto al picco principale e leggermente traslati l'uno rispetto all'altro, così da permettere di fare confronti. È inoltre presente un inserto in cui è riportato un ingrandimento degli spettri nella regione intorno al picco F2g.

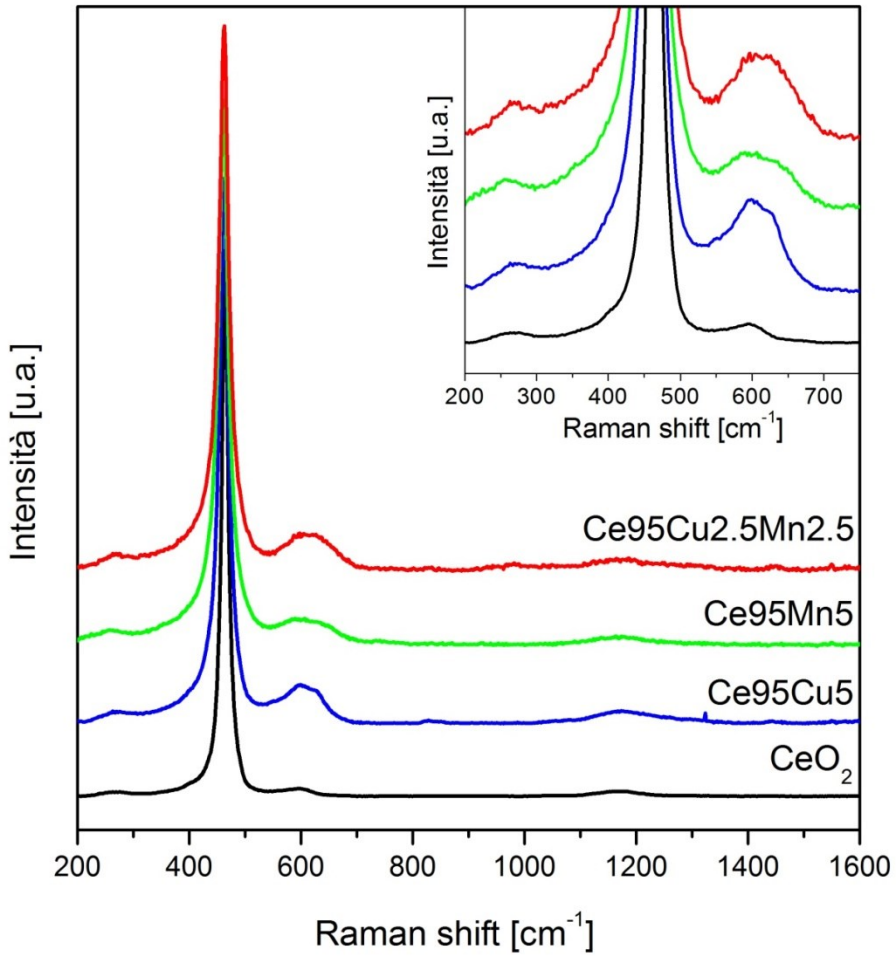

Figura 3.12: Spettri Raman dei campioni CeO_2, Ce95Cu5, Ce95Mn5 e Ce95Cu2.5Mn2.5 ottenuti a temperatura ambiente; nell'inserto è riportato un ingrandimento degli spettri nella regione intorno al picco F2g

Osservando la figura 3.12, si può notare che negli spettri di tutti i catalizzatori è ben evidente il picco F2g. La presenza di un unico picco principale indica che gli elementi dopanti si sono ben inseriti nella struttura cristallina fluorite tipica della ceria. Inoltre, non sono presenti picchi che indichino la presenza di ossidi di rame o manganese. Tuttavia, l'aggiunta di dopanti provoca diversi cambiamenti nella microstruttura della ceria, che si riflettono in variazioni degli spettri Raman.

Nella figura 3.13 è riportato un ingrandimento che permette di confrontare le posizioni dei picchi F2g negli spettri Raman dei quattro campioni ottenuti a temperatura ambiente.

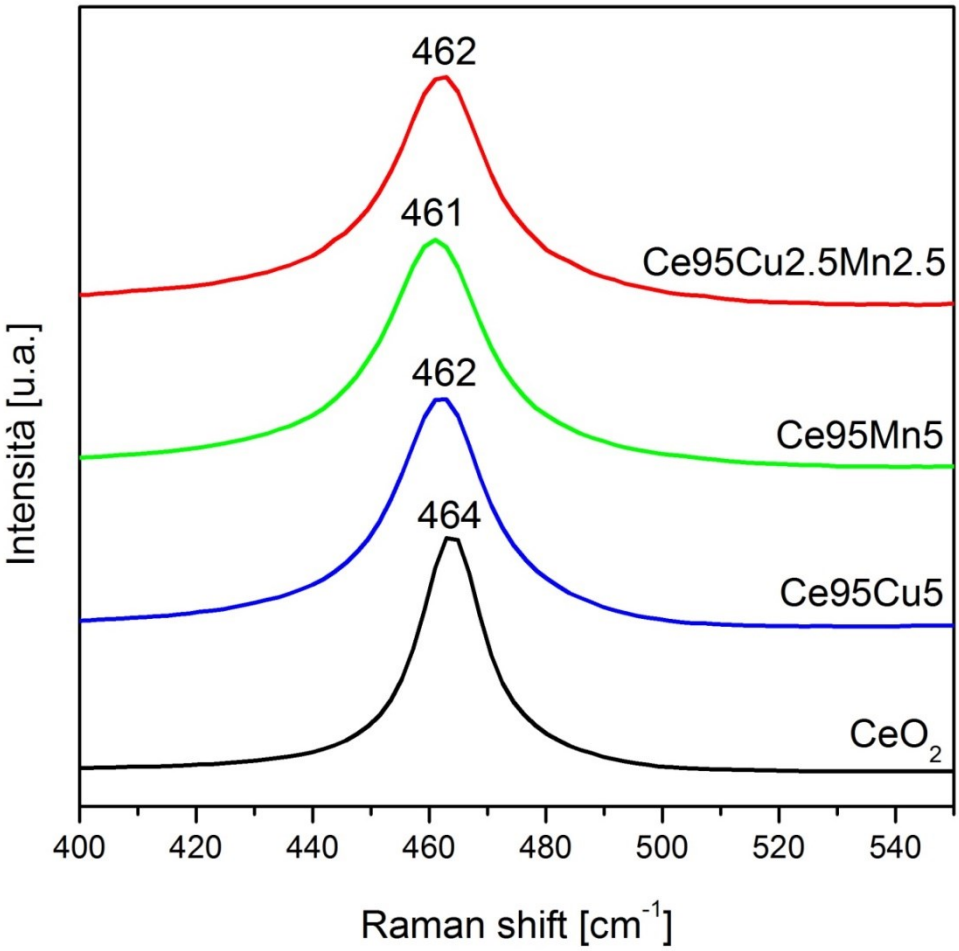

Figura 3.13: Ingrandimento dei picchi F2g degli spettri Raman dei campioni CeO_2, Ce95Cu5, Ce95Mn5 e Ce95Cu2.5Mn2.5 ottenuti a temperatura ambiente

Guardando la figura 3.13, si possono osservare delle differenze nelle posizioni dei quattro picchi F2g. Mentre il picco principale del campione CeO_2 è centrato a 464 cm^{-1}, i picchi dei catalizzatori dopati subiscono un "red-shift", cioè uno spostamento a valori di Raman shift inferiori. Questi cambiamenti negli spettri possono essere provocati da più fattori, come l'inserimento di cationi più grandi nella struttura, la presenza di tensioni nel reticolo e l'aumento della quantità di difetti[55,56]; la prima possibilità però è da scartare, in quanto rame e manganese hanno un raggio ionico più piccolo di quello del cerio. Più probabilmente, lo shift del picco F2g è dovuto sia all'incremento della concentrazione di difetti sia alla nascita di tensioni, che sono entrambi effetti dell'aggiunta di elementi dopanti. In particolare, il manganese è l'elemento con raggio ionico minore fra quelli considerati: l'aggiunta di manganese genera allora maggiori tensioni nella struttura cristallina, e infatti il picco F2g di Ce95Mn5 risente di uno shift maggiore.

L'aumento della quantità di vacanze e difetti superficiali che si verifica con l'aggiunta di rame e manganese provoca anche un allargamento dei picchi F2g dei campioni dopati[57]: infatti, osservando la tabella 3.9, che riporta i parametri dei picchi F2g degli spettri a temperatura ambiente, si nota che la larghezza del picco principale è maggiore per i catalizzatori dopati. Questo effetto in realtà è probabilmente anche dovuto alla minore dimensione dei cristalliti di Ce95Cu5, Ce95Mn5 e Ce95Cu2.5Mn2.5, come risulta dall'analisi XRD: infatti, in generale i picchi Raman diventano più stretti e appuntiti al crescere della dimensione media dei cristalli[58,59].

Tabella 3.9: Parametri dei picchi F2g degli spettri ottenuti a temperatura ambiente

Catalizzatore	Picco F2g	
	Centro [cm^{-1}]	**Larghezza** [cm^{-1}]
CeO_2	464	13
Ce95Cu5	462	19
Ce95Mn5	461	21
Ce95Cu2.5Mn2.5	462	21

Nella figura 3.14 vengono invece riportati gli spettri Raman ottenuti a temperatura ambiente ingranditi nella regione in cui si trovano i picchi dei difetti.

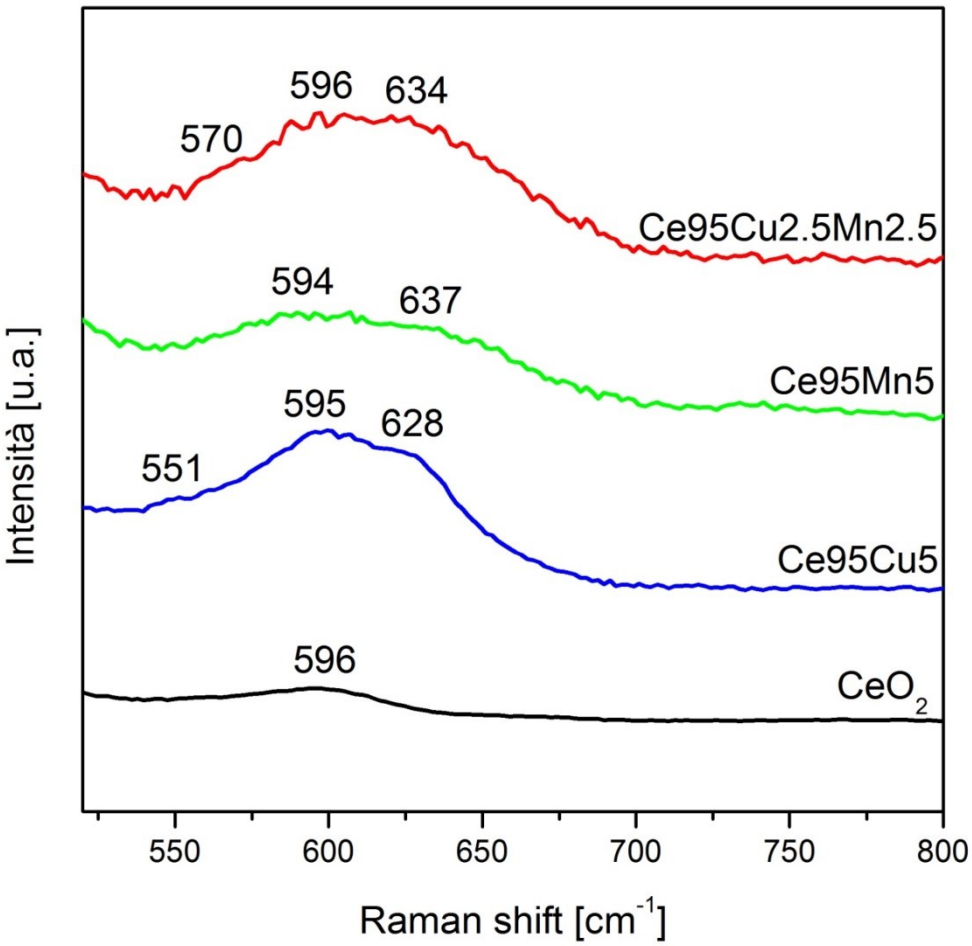

Figura 3.14: Ingrandimento dei picchi dei difetti degli spettri Raman dei campioni CeO_2, Ce95Cu5, Ce95Mn5 e Ce95Cu2.5Mn2.5 ottenuti a temperatura ambiente

Osservando la figura si può notare che gli spettri dei catalizzatori dopati sono più rumorosi, specialmente se è presente manganese. Negli spettri dei vari campioni compaiono tre possibili picchi. L'unico picco presente in tutti gli spettri è quello centrato a circa 595 cm^{-1}, già descritto per il campione CeO_2 e chiamato "D1". In tutti i campioni dopati vi è poi un secondo picco a più alti Raman

shift, centrato a circa 630-635 cm^{-1}, che sarà indicato come "D2". Infine, solo nei campioni contenenti rame si può individuare un terzo picco nella banda dei difetti, anche se risulta molto meno evidente degli altri due: questa componente è centrata a circa 550-570 cm^{-1} e sarà indicata come "D3".

Come già anticipato, in letteratura si trovano due possibili spiegazioni sull'origine della componente D1: la presenza di questo picco potrebbe essere legata alla presenza di vacanze di ossigeno indotte dalla presenza di cationi Ce^{3+} ridotti nel reticolo della ceria[45], anche se più autori attribuiscono il picco D1 a difetti di tipo Frenkel, in cui un atomo di ossigeno si sposta in una posizione interstiziale ottaedrica generando una vacanza[44,50,51,52]. In ogni caso, i difetti D1 possono essere considerati intrinseci, cioè presenti già nella struttura della ceria pura. L'aggiunta di elementi dopanti però rende molto più evidente questo picco, e questo suggerisce che vi sia un incremento nella quantità dei difetti presenti nel materiale.

La componente D2 invece è legata alla presenza di difetti estrinseci, che non sono presenti nella ceria pura ma vengono generati dall'aggiunta di elementi dopanti. Infatti, il picco D2 è visibile solo negli spettri dei campioni Ce95Cu5, Ce95Mn5 e Ce95Cu2.5Mn2.5. Sebbene questa componente sia già stata osservata in passato, in letteratura non è mai stata fatta un'assegnazione precisa; generalmente il picco D2 viene attribuito a vacanze di ossigeno senza specificarne meglio il tipo, ma potrebbe essere legato anche alla presenza di siti MO_8 che non contengono vacanze di ossigeno[60].

Il picco D3 viene solitamente assegnato a vacanze di ossigeno indotte dalla presenza di cerio ridotto Ce^{3+} o di altri cationi aliovalenti, con numero di ossidazione minore di quattro[28,61,62,63]. Secondo alcuni autori, l'uso di dopanti in grado di generare difetti di questo tipo permette di aumentare la riducibilità e l'attività della ceria[28].

Per ogni catalizzatore sono stati registrati tre spettri in tre punti diversi; tutti questi spettri sono stati analizzati con il software WiRE, che ha permesso di fare la deconvoluzione dei picchi, identificando per ciascuno posizione, larghezza, intensità e area. I parametri così ricavati nei tre punti sono stati mediati, in modo da ridurre l'effetto delle disomogeneità locali. Nelle tabelle 3.9, 3.10 e 3.11 sono riportate le posizioni e le larghezze dei picchi dei difetti D1, D2 e D3, ottenute con la procedura descritta. È stato anche calcolato il rapporto tra l'area del picco dei difetti e l'area del picco principale: questo valore è indice della concentrazione dei difetti in superficie, e quindi consente di confrontare i diversi catalizzatori.

Tabella 3.9: Parametri dei picchi D1 degli spettri raccolti a temperatura ambiente

Catalizzatore	**Picco D1**		**Rapporto fra aree**
	Centro [cm^{-1}]	**Larghezza** [cm^{-1}]	**D1/F2g**
CeO_2	596	46	0,022
Ce95Cu5	595	56	0,169
Ce95Mn5	594	54	0,071
Ce95Cu2.5Mn2.5	596	41	0,073

Tabella 3.10: Parametri dei picchi D2 degli spettri raccolti a temperatura ambiente

Catalizzatore	Picco D2		Rapporto fra aree
	Centro [cm^{-1}]	Larghezza [cm^{-1}]	D2/F2g
CeO_2	-	-	-
Ce95Cu5	628	37	0,071
Ce95Mn5	637	55	0,061
Ce95Cu2.5Mn2.5	634	65	0,162

Tabella 3.11: Parametri dei picchi D3 degli spettri raccolti a temperatura ambiente

Catalizzatore	Picco D3		Rapporto fra aree
	Centro [cm^{-1}]	Larghezza [cm^{-1}]	D3/F2g
CeO2	-	-	-
Ce95Cu5	551	26	0,015
Ce95Mn5	-	-	-
Ce95Cu2.5Mn2.5	570	15	0,005

Dai dati riportati in tabella 3.9 si vede come l'aggiunta di dopanti faccia crescere in modo evidente la quantità di difetti di tipo Frenkel: questi difetti sono già intrinsecamente presenti nella ceria, ma sono almeno tre volte più numerosi nei campioni dopati Ce95Mn5 e Ce95Cu2.5Mn2.5. Un incremento ancora più notevole è visibile nel catalizzatore Ce95Cu5, in cui il rapporto fra le aree del picco D1 e di quello F2g è quasi otto volte maggiore rispetto allo stesso valore calcolato per la ceria pura CeO_2.

Il picco D2 invece non è presente nel campione CeO_2, e la sua posizione è abbastanza variabile: è centrato a 528 cm^{-1} nel campione Ce95Cu5 e a 637 cm^{-1} nel campione Ce95Mn5, mentre è situato ad un valore di Raman shift intermedio nello spettro dell'ossido misto. Per questi motivi, è verosimile ritenere che la componente D2 sia associata alla presenza di difetti estrinseci, come ad esempio vacanze di ossigeno che si creano per compensare la minor carica dei cationi dopanti rispetto a quella del Ce^{4+}. La concentrazione di questi difetti è simile per i campioni Ce95Cu5 e Ce95Mn5, mentre è più che doppia per Ce95Cu2.5Mn2.5.

Come già anticipato, il picco D3 viene solitamente assegnato a vacanze di ossigeno indotte dalla presenza di cerio ridotto Ce^{3+} o di altri cationi aliovalenti. La presenza di questo picco solo negli spettri dei catalizzatori Ce95Cu5 e Ce95Cu2.5Mn2.5 potrebbe essere legata alla maggiore presenza di Ce^{3+} in questi campioni: infatti, come si vede dai risultati XPS riportati nella tabella 3.5, questi due campioni contengono circa il 25% in più di Ce^{3+} rispetto a CeO_2 e Ce95Mn5. La formazione di queste vacanze sembra essere favorita dall'aggiunta di rame più che di manganese, come testimonia il maggior rapporto D3/F2g per il campione Ce95Cu5.

In generale allora si può affermare che l'aggiunta di rame o manganese nella struttura della ceria favorisca la formazione di difetti sia intrinseci sia estrinseci: infatti, tutti i picchi dei difetti sono più intensi nei campioni dopati. In particolare, se si considera la somma dei rapporti D1/F2g e D2/F2g, i campioni contenenti rame dimostrano di essere i più ricchi di difetti, e di averne all'incirca la stessa concentrazione in superficie; tuttavia, mentre per il catalizzatore Ce95Cu2.5Mn2.5 prevale la

componente D2, in Ce95Cu5 sembrano essere molto più numerosi i difetti di tipo Frenkel associati al picco D1.

L'ordine con cui varia la somma dei rapporti D1/F2g e D2/F2g nella serie di catalizzatori è uguale all'ordine con cui varia l'attività per la reazione di ossidazione catalitica del CO, e questo suggerisce che la presenza di un maggior numero di vacanze di ossigeno e difetti superficiali promuova la conversione del CO a CO_2; la maggiore attività dei campioni dopati è però anche sicuramente legata alla loro maggiore area superficiale. L'ordine di attività per la reazione di ossidazione catalitica del particolato è invece diverso, e questo suggerisce che in questa reazione la morfologia e l'intensità del contatto fra catalizzatore e soot influiscano sull'attività più della quantità di difetti presenti.

3.7.2 Analisi in temperatura statiche

Nella figura 3.15 sono riportati gli spettri Raman acquisiti sul campione CeO_2 nel corso delle prove statiche in temperatura, in cui il catalizzatore è stato riscaldato da temperatura ambiente (RT) fino a 700 °C senza inviare nella cella alcun flusso di gas. Osservando l'immagine, si può notare che l'intensità del picco principale cala in modo notevole all'aumentare della temperatura.

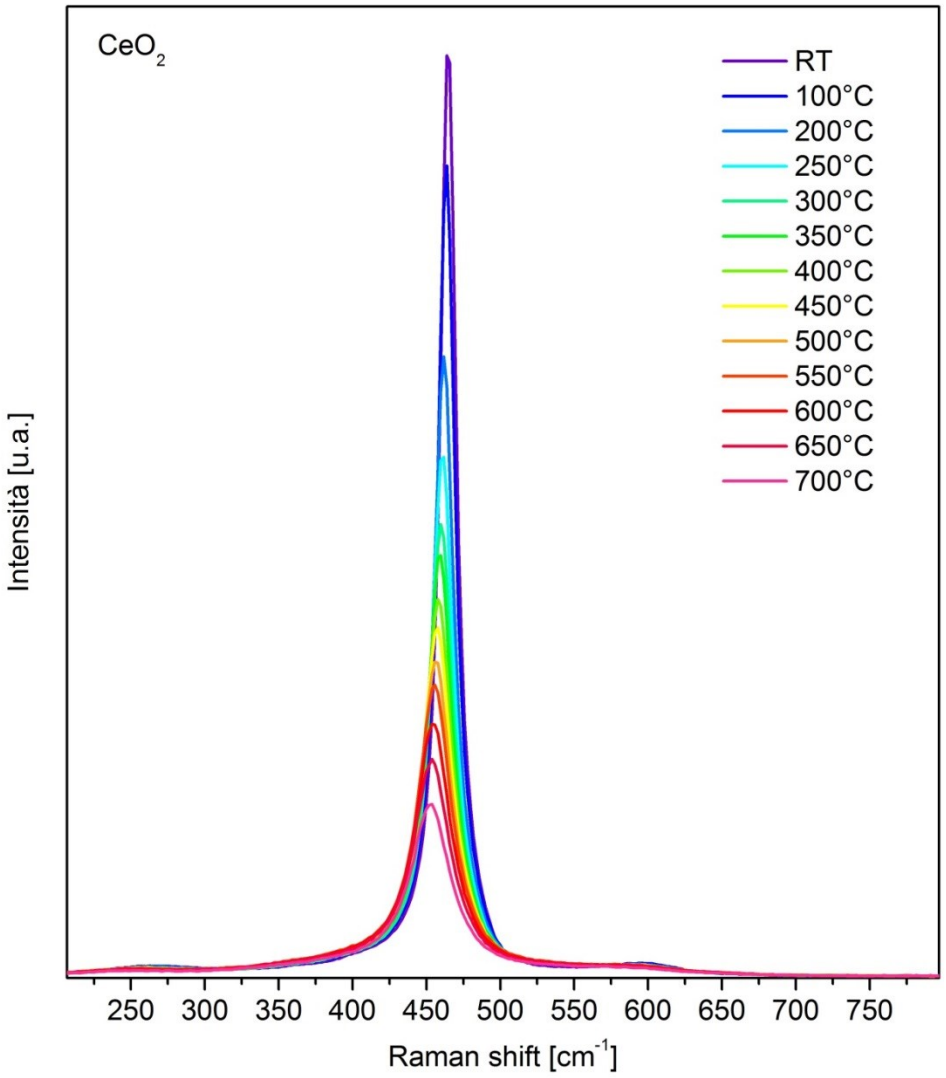

Figura 3.15: Spettri Raman del campione CeO_2 ottenuti con prove statiche a diverse temperature

Nella figura 3.16 è riportato un ingrandimento degli stessi spettri già presentati in figura 3.15, che consente di visualizzare meglio l'evoluzione del picco F2g nel corso della prova. A mano a mano che la temperatura cresce, il picco principale si sposta verso Raman shift più bassi e la sua larghezza, considerata a metà dell'altezza, aumenta. Sia la posizione sia la larghezza del picco F2g variano in modo pressoché lineare con la temperatura, come si può affermare osservando la figura 3.17, che riporta i valori assunti da questi due parametri nel corso della prova. Lo spostamento dei picchi è dovuto alle tensioni che si creano nel reticolo durante il riscaldamento, per effetto della dilatazione termica. L'allargamento e il calo di intensità sono invece dovuti a effetti di anarmonicità, legati alle interazioni tra piani non adiacenti[60,64].

Nella figura 3.18 è riportato un altro ingrandimento degli spettri già presentati in figura 3.15, che consente di osservare meglio come varia il picco D1 dei difetti nel corso della prova. A mano a mano che la temperatura cresce, anche questo picco diventa meno intenso, si sposta verso Raman shift più bassi e si allarga. Questo ingrandimento consente anche di vedere come gli spettri diventino un po' più rumorosi ad alte temperature. La figura 3.19 riporta la posizione e la larghezza a metà altezza assunte dal picco D1 nel corso della prova: anche in questo caso si può affermare che i due parametri variano in modo lineare con la temperatura.

La temperatura influisce però con effetti di intensità diversa sui due picchi F2g e D1: per questo motivo, non è possibile stabilire se la quantità di difetti presenti aumenti o diminuisca confrontando rapporti tra le aree dei due picchi calcolati a temperature diverse, perché il confronto potrebbe non essere attendibile.

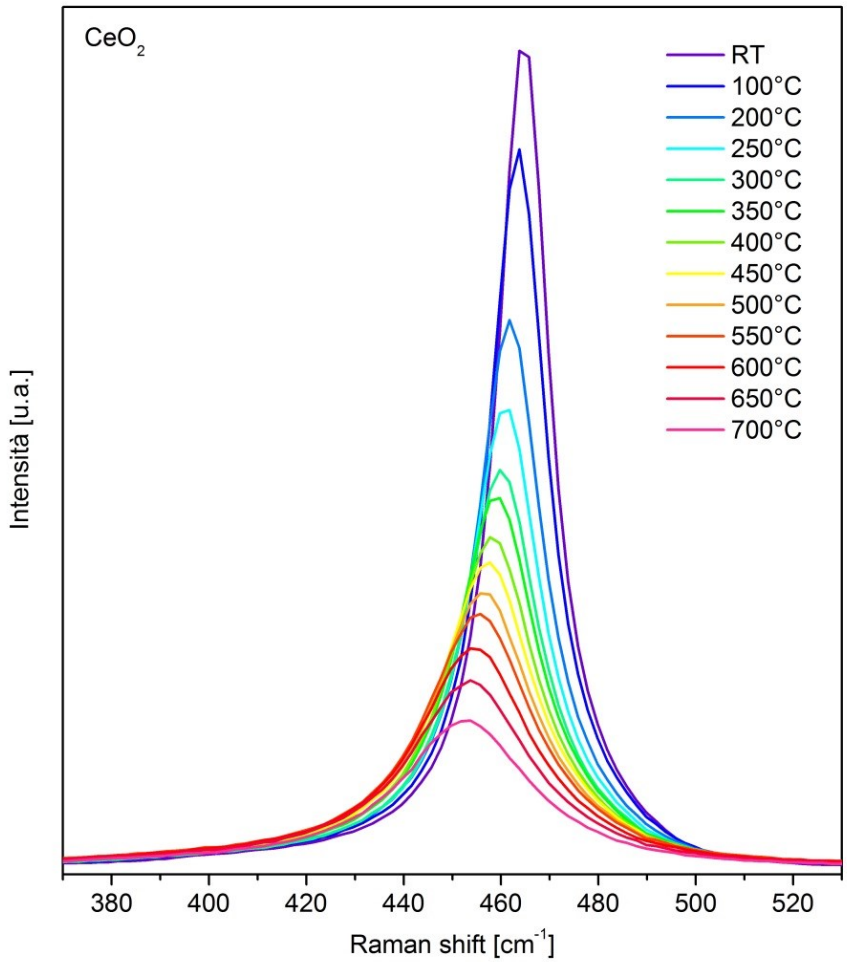

Figura 3.16: Ingrandimento dei picchi F2g negli spettri Raman del campione CeO_2 ottenuti con prove statiche a diverse temperature

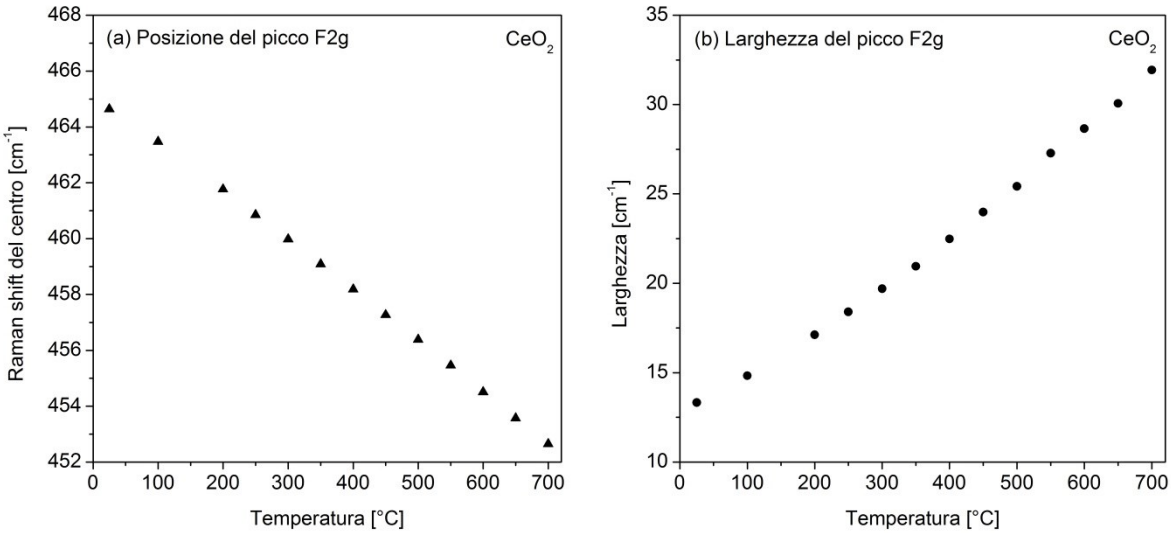

Figura 3.17: Andamento della posizione (a) e della larghezza (b) del picco F2g negli spettri del campione CeO_2 al variare della temperatura

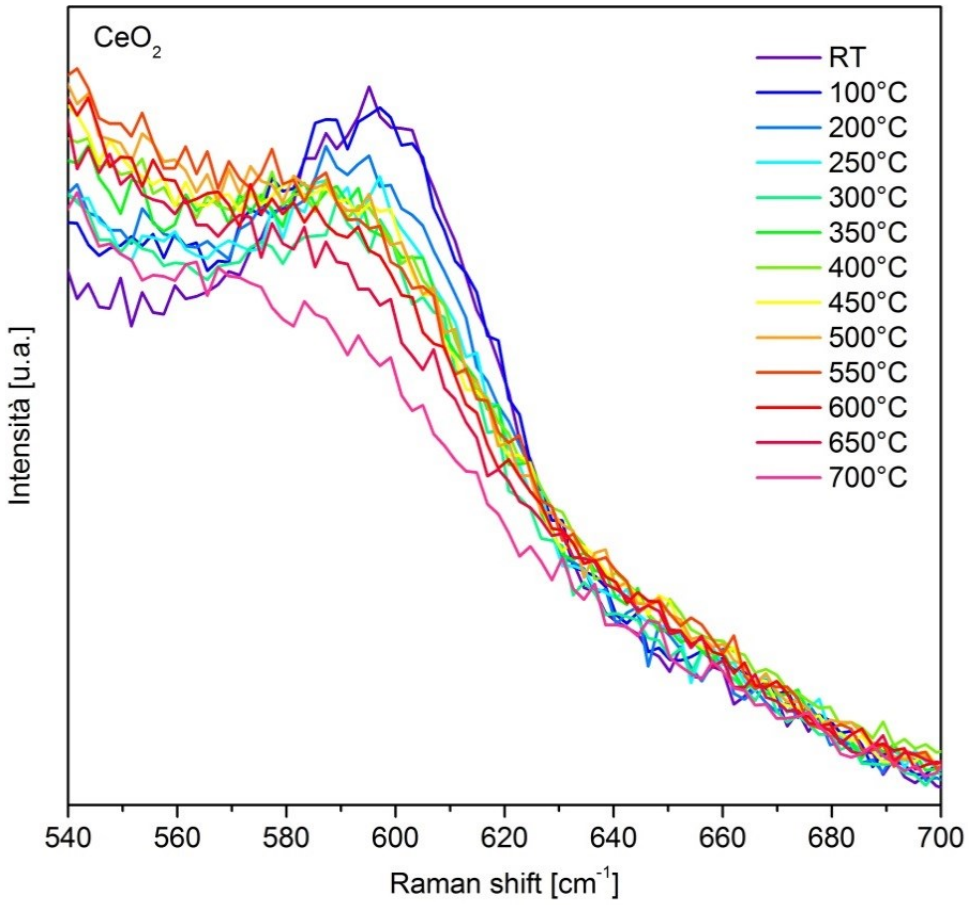

Figura 3.18: Ingrandimento della banda dei difetti negli spettri Raman del campione CeO_2 ottenuti con prove statiche a diverse temperature

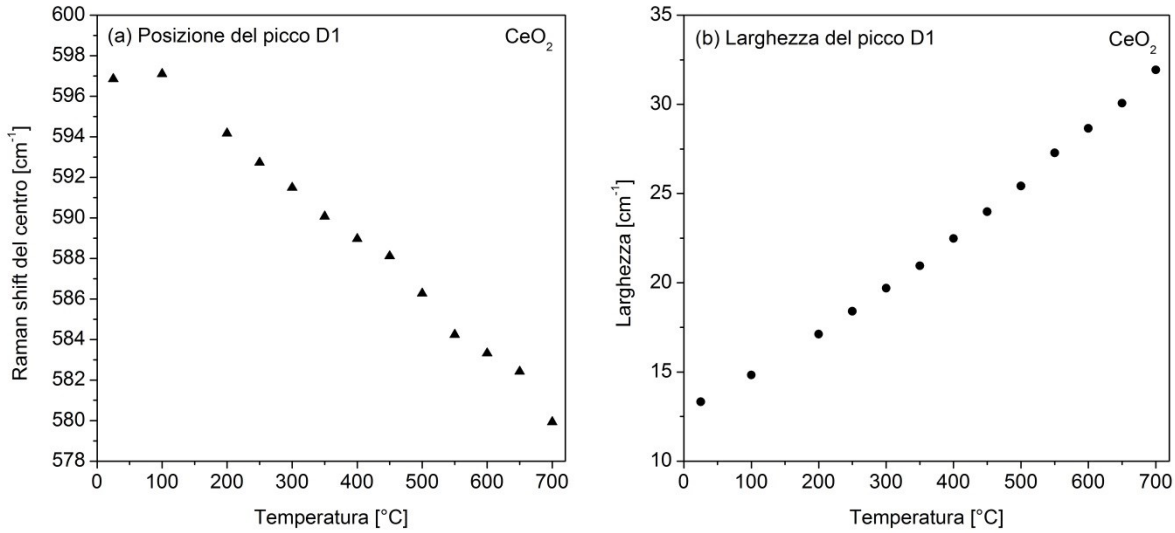

Figura 3.19: Andamento della posizione (a) e della larghezza (b) del picco D1 nello spettro del campione CeO_2 al variare della temperatura

Una volta raggiunti i 700°C e registrato l'ultimo spettro, la cella è stata riportata a temperatura ambiente; nel corso del raffreddamento è stato misurato uno spettro a 350 °C, chiamato "350 °C cool", che può essere confrontato con lo spettro misurato in precedenza alla stessa temperatura, durante la fase di riscaldamento. Questi due spettri sono presentati nella figura 3.20, che dimostra che vi è reversibilità dopo il riscaldamento a 700 °C: infatti, sia i picchi F2g sia i picchi D1 sono praticamente sovrapponibili, con uguale posizione, intensità e larghezza.

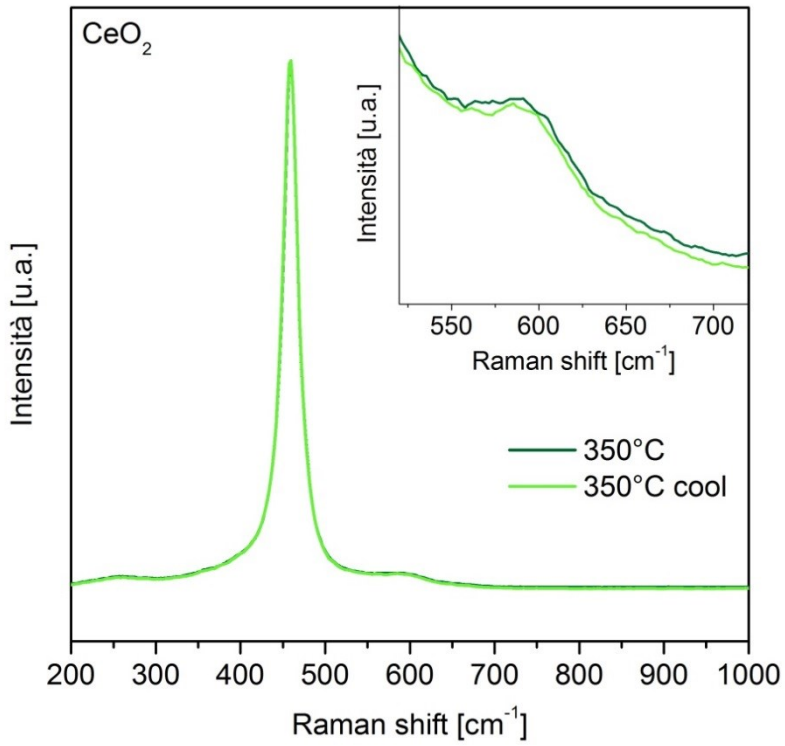

Figura 3.20: Confronto fra lo spettro del campione CeO_2 acquisito in prova statica a 350°C e lo spettro acquisito alla stessa temperatura durante il raffreddamento a fine prova; nell'inserto è ingrandita la banda dei difetti

Nella figura 3.21 vengono invece riportati due spettri a temperatura ambiente, il primo registrato all'inizio della prova statica e il secondo acquisito alla fine della prova, dopo aver raffreddato il campione CeO_2. Anche in questo caso, la quasi perfetta corrispondenza fra i due spettri suggerisce che eventuali modifiche strutturali causate dal riscaldamento siano completamente reversibili: dopo la prova non si sono formati nuovi difetti, ma non sono nemmeno scomparsi quelli inizialmente presenti. Questo evento potrebbe essere ulteriore conferma dell'assegnazione del picco D1 a difetti di tipo Frenkel[44,50,51,52], che sono generalmente piuttosto stabili con la temperatura.

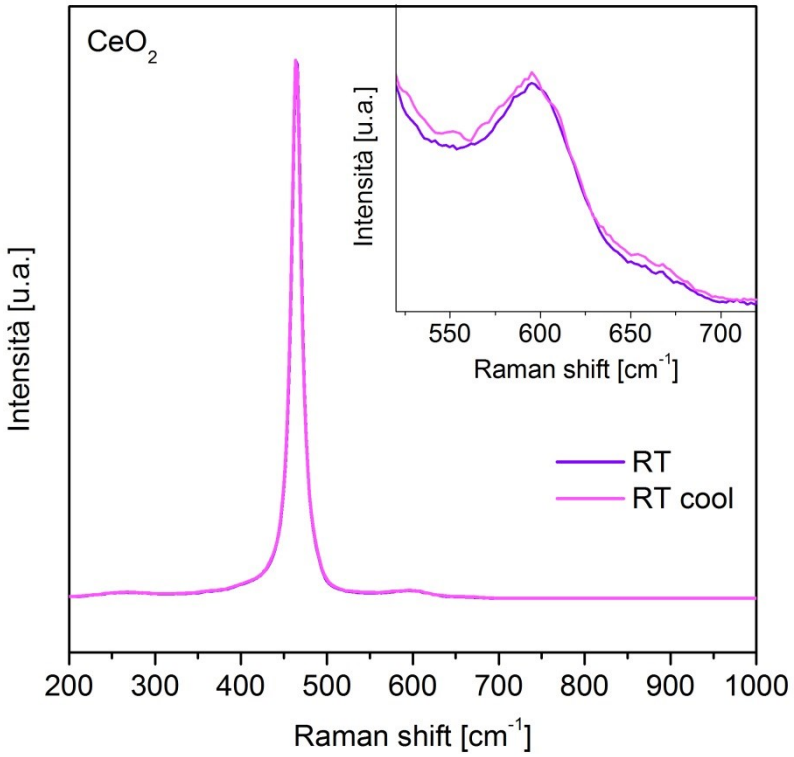

Figura 3.21: Confronto fra gli spettri del campione CeO_2 acquisiti a temperatura ambiente all'inizio e alla fine della prova statica in temperatura; nell'inserto è mostrato un ingrandimento della banda dei difetti

Nella figura 3.22 sono riportati gli spettri Raman ottenuti sul campione Ce95Cu5 nel corso delle prove statiche in temperatura, in cui il catalizzatore è stato riscaldato da temperatura ambiente (RT) fino a 700 °C. Nelle figure 3.23 e 3.25 sono riportati due ingrandimenti degli stessi spettri, nei quali si possono vedere meglio rispettivamente i picchi F2g e le bande dei difetti.

Anche per il catalizzatore Ce95Cu5 gli effetti della temperatura sono gli stessi già osservati sullo spettro del campione CeO_2: in generale, tutti i picchi si spostano a valori di Raman shift più bassi e si allargano durante la fase di riscaldamento.

Nella figura 3.24 sono riportati gli andamenti delle posizioni e delle larghezze a metà altezza assunte dal picco F2g del campione Ce95Cu5 nel corso della prova: come nel caso di CeO_2, anche questa volta i due parametri variano in modo lineare con la temperatura.

Nella figura 3.25 è riportato un ingrandimento degli spettri che consente di osservare meglio i cambiamenti che si verificano nella regione dei difetti durante il riscaldamento. A mano a mano che la temperatura cresce, l'intera banda legata ai difetti diventa meno intensa, si sposta verso Raman shift più bassi e si allarga. Le figure 3.26 e 3.27 riportano le posizioni e le larghezze a metà altezza assunte dai picchi D1 e D2 nel corso della prova: in questo caso, gli andamenti sono meno regolari, perché il fitting è stato più complicato, dato che prevedeva la deconvoluzione di due picchi vicini; inoltre, i

picchi dei difetti sono molto meno intensi del picco F2g. La variazione dei due parametri è ancora relativamente lineare con la temperatura; in tutti i grafici si nota una discontinuità tra 300 °C e 350 °C, ma questa è dovuta solo a un lieve spostamento della cella nello spettrometro.

I parametri dei picchi D3 non vengono riportati, in quanto questa componente è molto debole e non risulta più visibile durante il riscaldamento, dato che la sua intensità cala mentre il rumore aumenta.

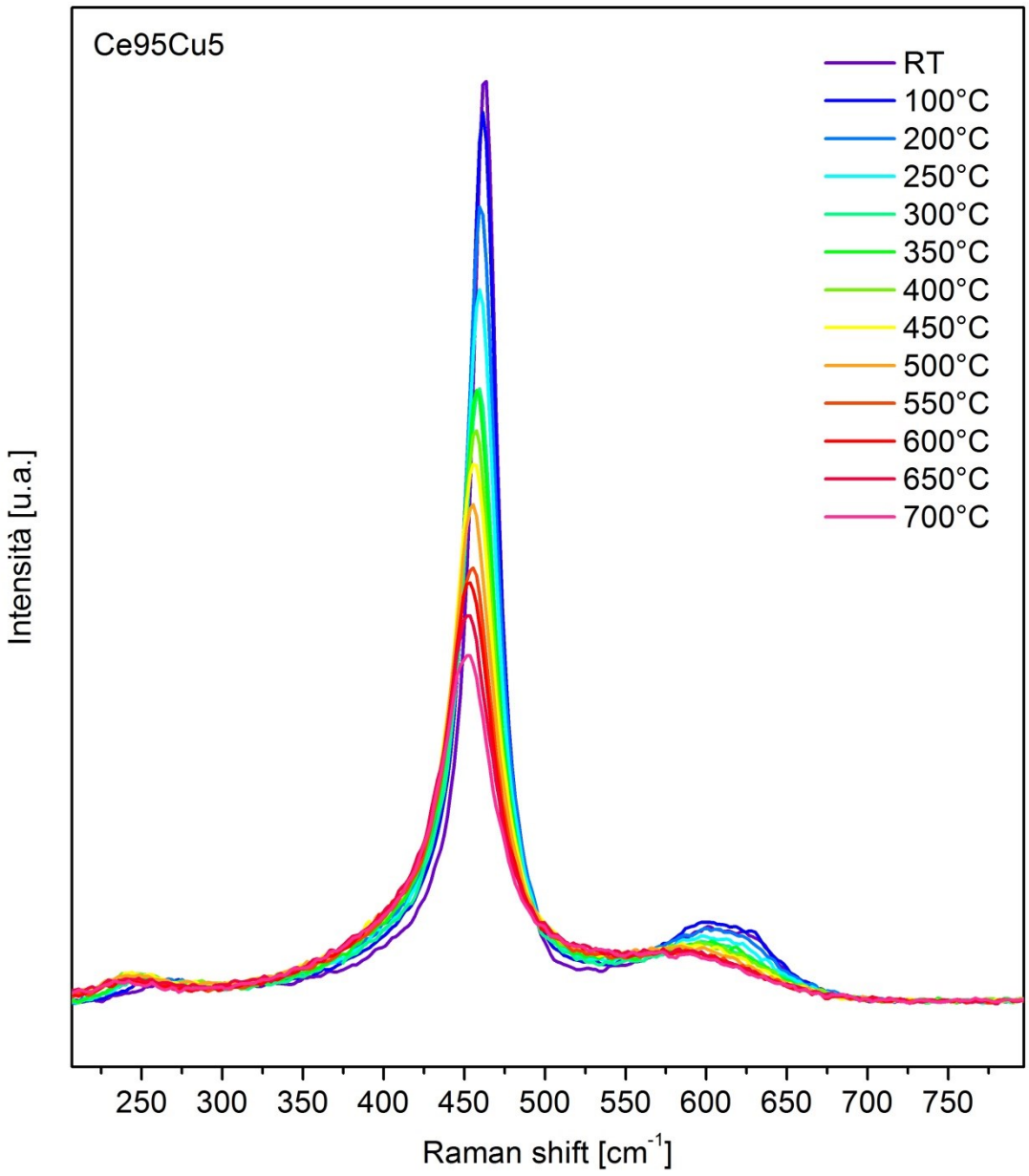

Figura 3.22: Spettri Raman del campione Ce95Cu5 ottenuti con prove statiche a diverse temperature

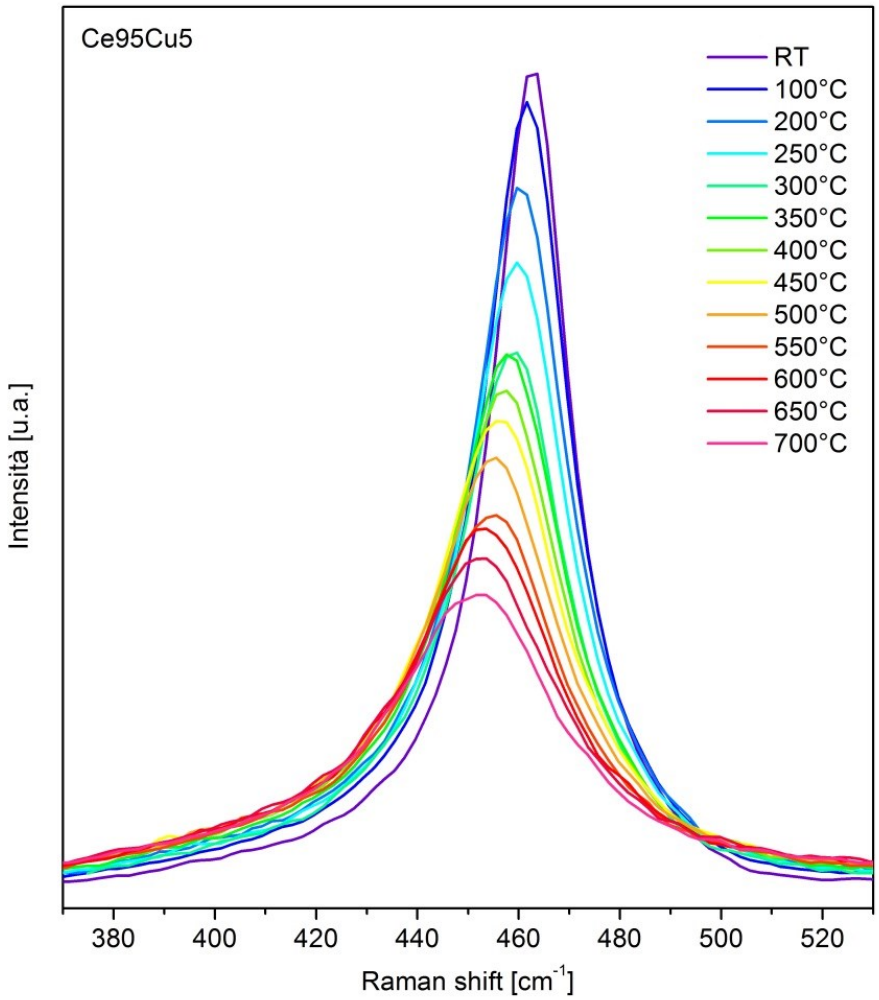

Figura 3.23: Ingrandimento dei picchi F2g negli spettri Raman del campione Ce95Cu5 ottenuti con prove statiche a diverse temperature

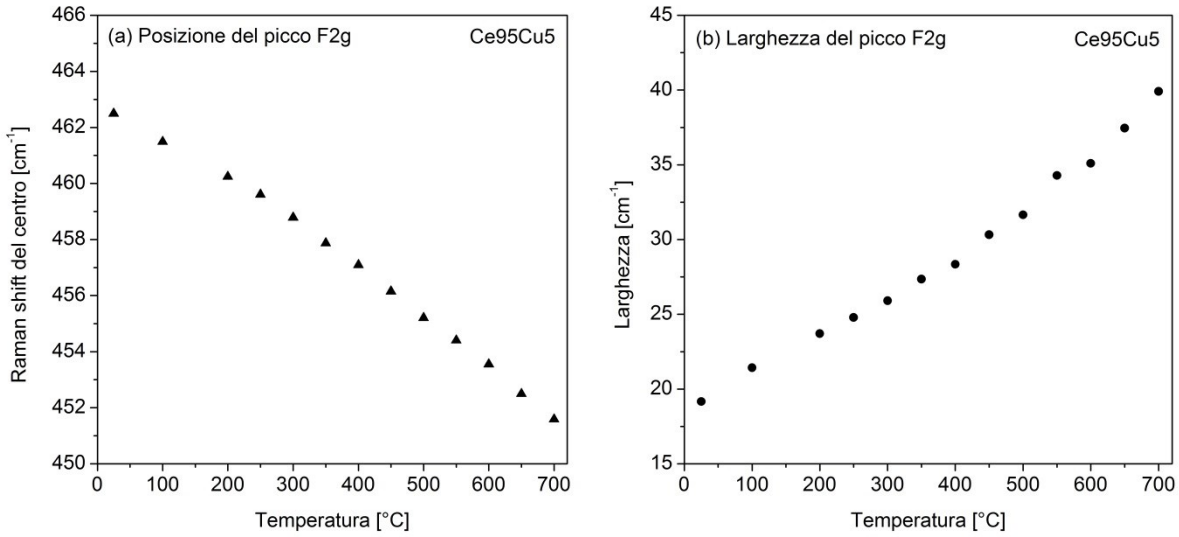

Figura 3.24: Andamento della posizione (a) e della larghezza (b) del picco F2g nello spettro del campione Ce95Cu5 al variare della temperatura

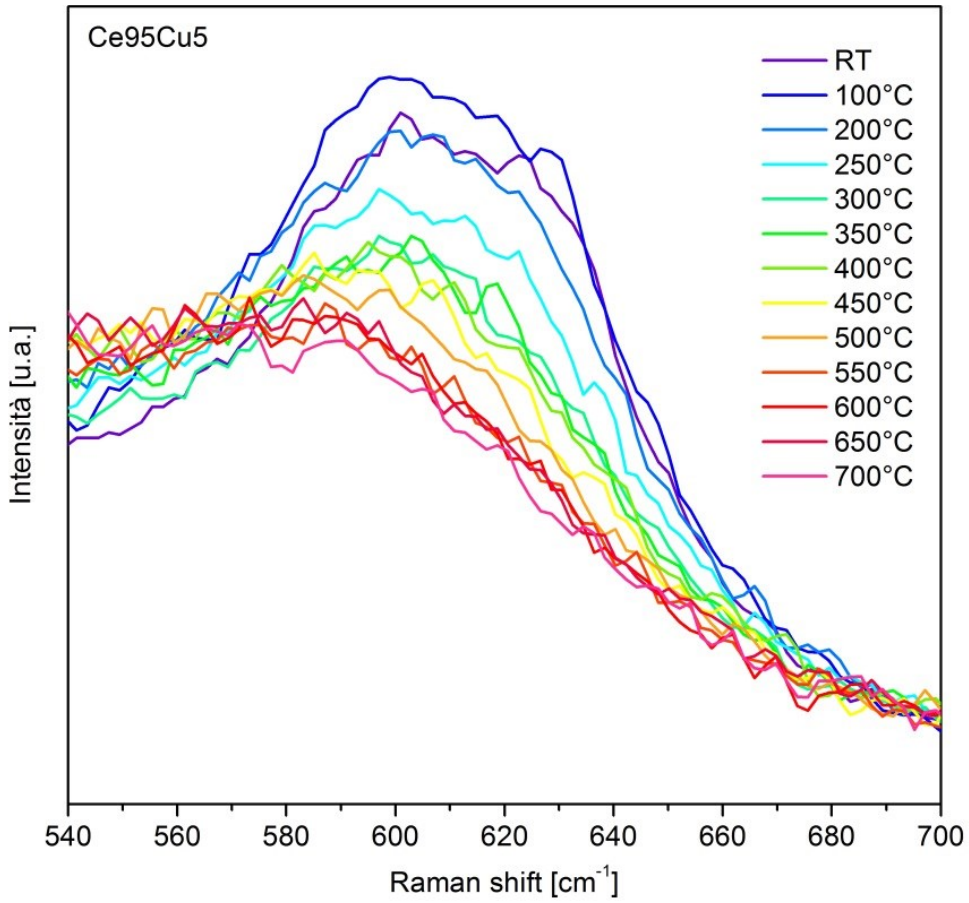

Figura 3.25: Ingrandimento della banda dei difetti negli spettri Raman del campione Ce95Cu5 ottenuti con prove statiche a diverse temperature

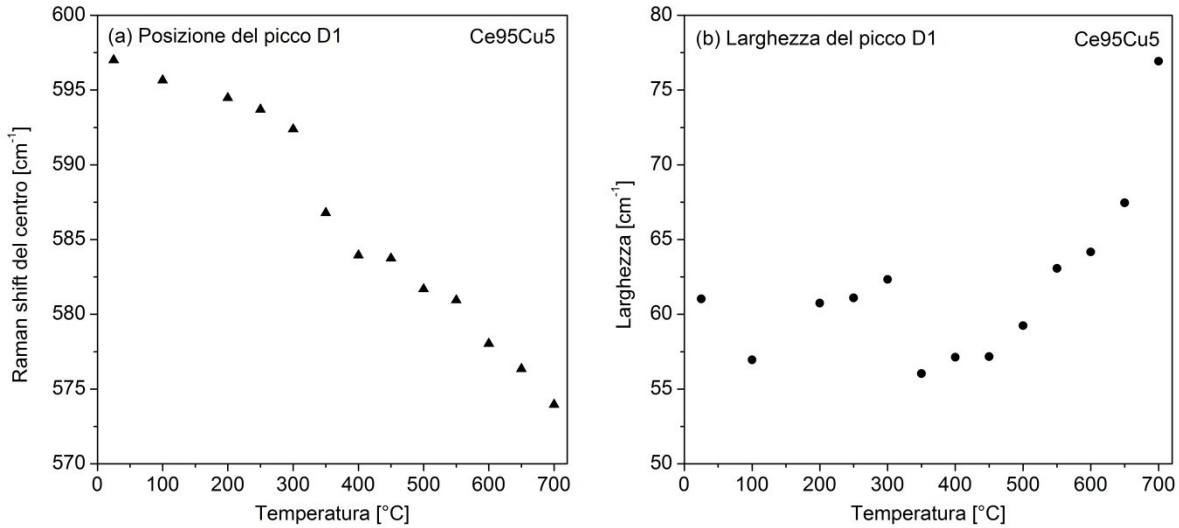

Figura 3.26: Andamento della posizione (a) e della larghezza (b) del picco D1 nello spettro del campione Ce95Cu5 al variare della temperatura

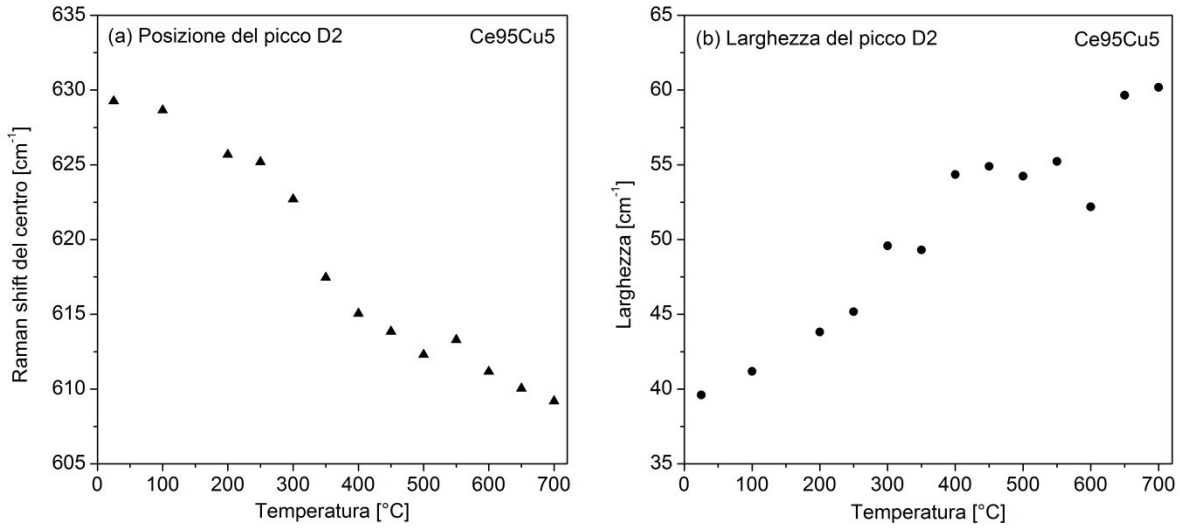

Figura 3.27: Andamento della posizione (a) e della larghezza (b) del picco D2 nello spettro del campione Ce95Cu5 al variare della temperatura

Anche per il campione Ce95Cu5 è stato registrato uno spettro a 350 °C durante la fase di raffreddamento finale (350 °C cool), che può essere confrontato con lo spettro misurato in precedenza alla stessa temperatura, durante il riscaldamento. Questi due spettri sono stati normalizzati rispetto all'altezza del picco principale, e sono riportati in figura 3.28. Anche per il catalizzatore Ce95Cu5 c'è reversibilità a 350 °C, in quanto sia i picchi F2g sia i picchi D1 sono praticamente sovrapponibili, con uguale posizione e larghezza.

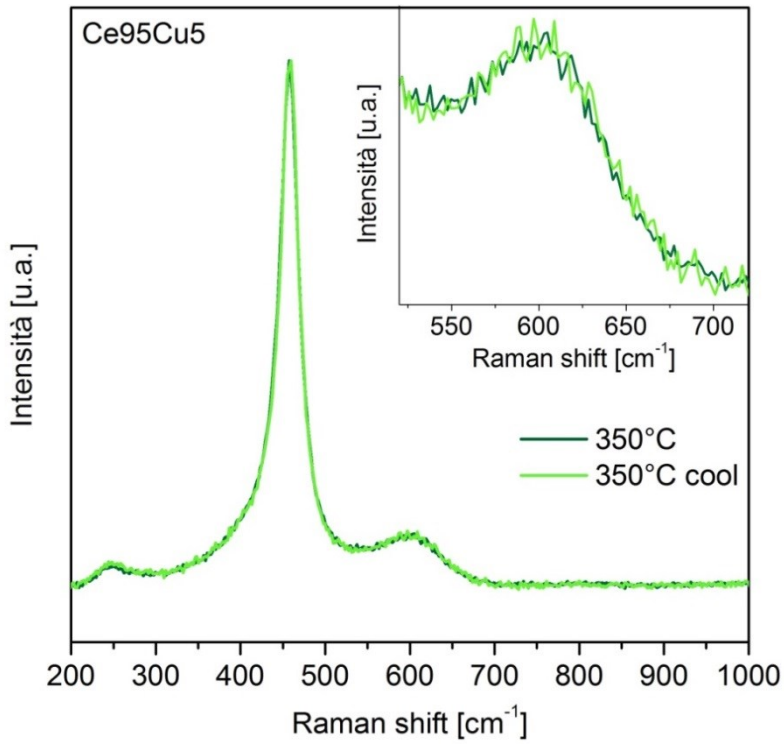

Figura 3.28: Confronto fra lo spettro del campione Ce95Cu5 acquisito in prova statica a 350°C e lo spettro acquisito alla stessa temperatura durante il raffreddamento alla fine della prova; nell'inserto è mostrato un ingrandimento della banda dei difetti

Nella figura 3.29 vengono invece riportati i due spettri a temperatura ambiente acquisiti sul campione Ce95Cu5 all'inizio e alla fine della prova. Mentre i picchi F2g dei due spettri sono sovrapponibili, con posizione e larghezza pressoché identiche, osservando l'ingrandimento si nota un cambiamento nella regione dei difetti. Mentre la componente D1 è rimasta quasi invariata, il picco D2 si è spostato leggermente a Raman shift superiori ed è diventato più intenso. Per avere la certezza che l'effetto non fosse dovuto ad uno spostamento della cella, sono stati misurati altri spettri in punti diversi del campione, e in tutti la componente D2 è risultata notevolmente più intensa di quanto non fosse nei vari spettri acquisiti precedentemente a temperatura ambiente sul campione Ce95Cu5. La variazione può essere quantificata calcolando i rapporti fra l'area del picco D2 e quella del picco principale: questo rapporto vale 0,089 per lo spettro misurato all'inizio della prova e 0,145 per lo spettro misurato dopo riscaldamento e raffreddamento, quindi ha subito un incremento superiore al 60%. Questo fenomeno potrebbe suggerire che durante il riscaldamento vi sia effettivamente un aumento del numero di difetti nel reticolo della ceria, e che questi cambiamenti non siano del tutto reversibili una volta ritornati a temperatura ambiente. Questa scoperta potrebbe anche aiutare ad assegnare la componente D2 ad un tipo specifico di difetti. Tuttavia, dal momento che in letteratura non sono presenti studi con prove analoghe a quelle eseguite in questo lavoro, è preferibile approfondire la questione con ulteriori analisi prima di formulare ipotesi.

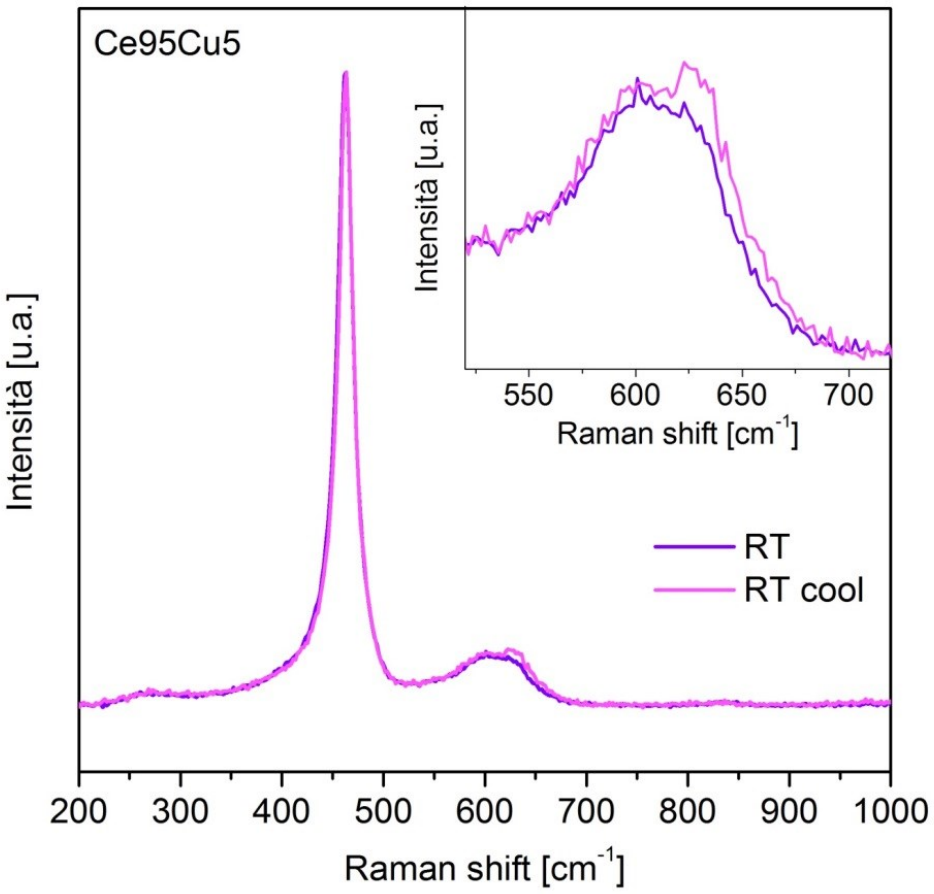

Figura 3.29: Confronto fra gli spettri del campione Ce95Cu5 acquisiti a temperatura ambiente all'inizio e alla fine della prova statica in temperatura; nell'inserto è mostrato un ingrandimento della banda dei difetti

Nella figura 3.30 sono riportati gli spettri Raman ottenuti sul campione Ce95Mn5 nel corso delle prove statiche in temperatura, in cui il catalizzatore è stato riscaldato da temperatura ambiente (RT) fino a 700 °C.

Gli effetti della temperatura sono come quelli già osservati per gli altri campioni: in generale, i picchi si spostano a valori di Raman shift più bassi e si allargano durante la fase di riscaldamento. Gli andamenti della posizione e della larghezza a metà altezza dei picchi al variare della temperatura sono all'incirca lineari.

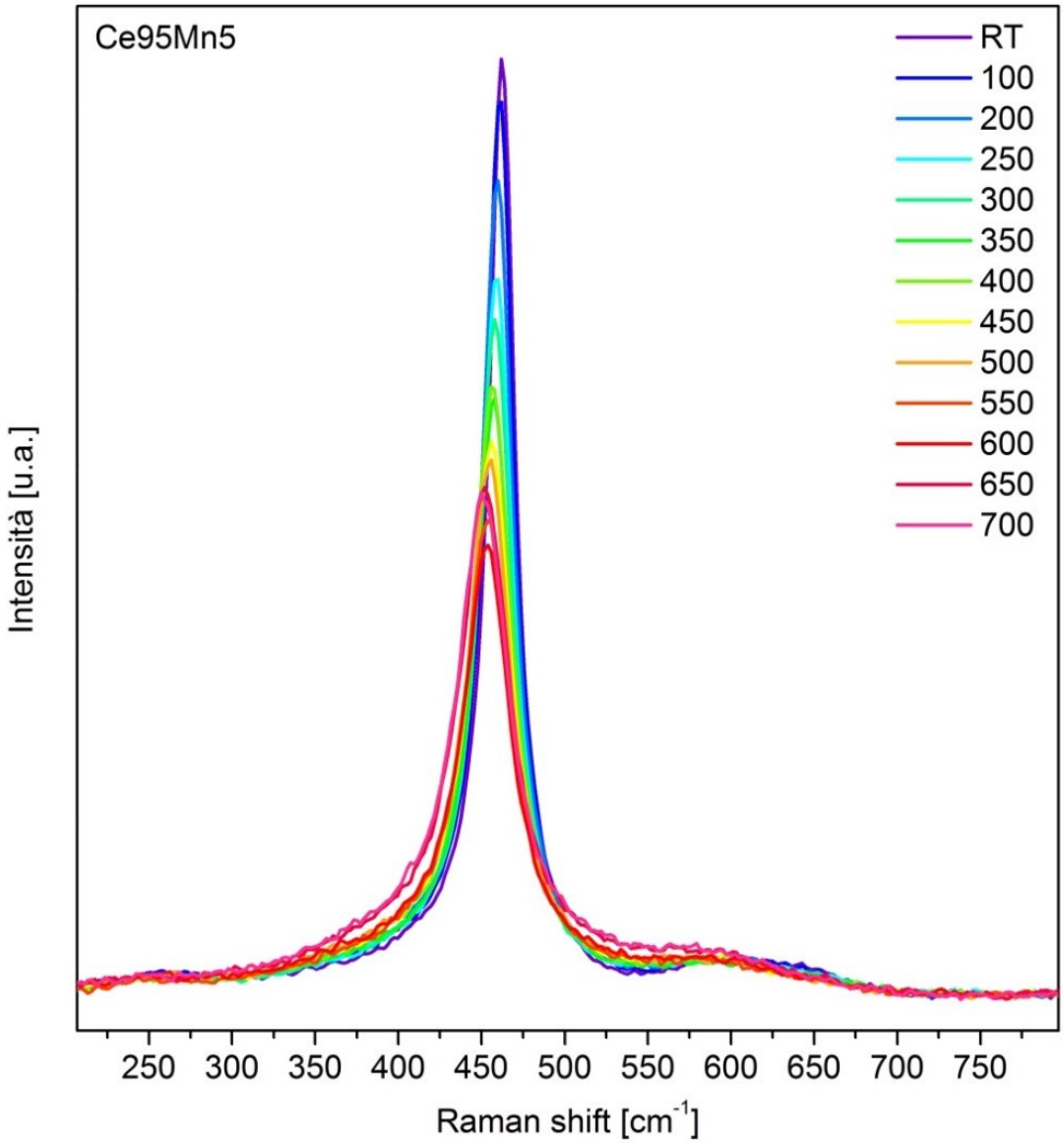

Figura 3.30: Spettri Raman del campione Ce95Mn5 ottenuti con prove statiche a diverse temperature

Nella figura 3.31 vengono invece riportati i due spettri a temperatura ambiente acquisiti sul campione Ce95Mn5 all'inizio e alla fine della prova. Mentre i picchi F2g dei due spettri sono sovrapponibili, con posizione e larghezza pressoché identiche, osservando l'ingrandimento si nota un leggero cambiamento nella regione dei difetti. Tuttavia, mentre per il campione Ce95Cu5 era possibile riscontrare un notevole cambiamento nella componente D2, in questo caso l'intensità delle due componenti varia in modo più lieve, e infatti i rapporti tra le aree dei picchi dei difetti e quella del picco F2g sono poco differenti tra i due spettri.

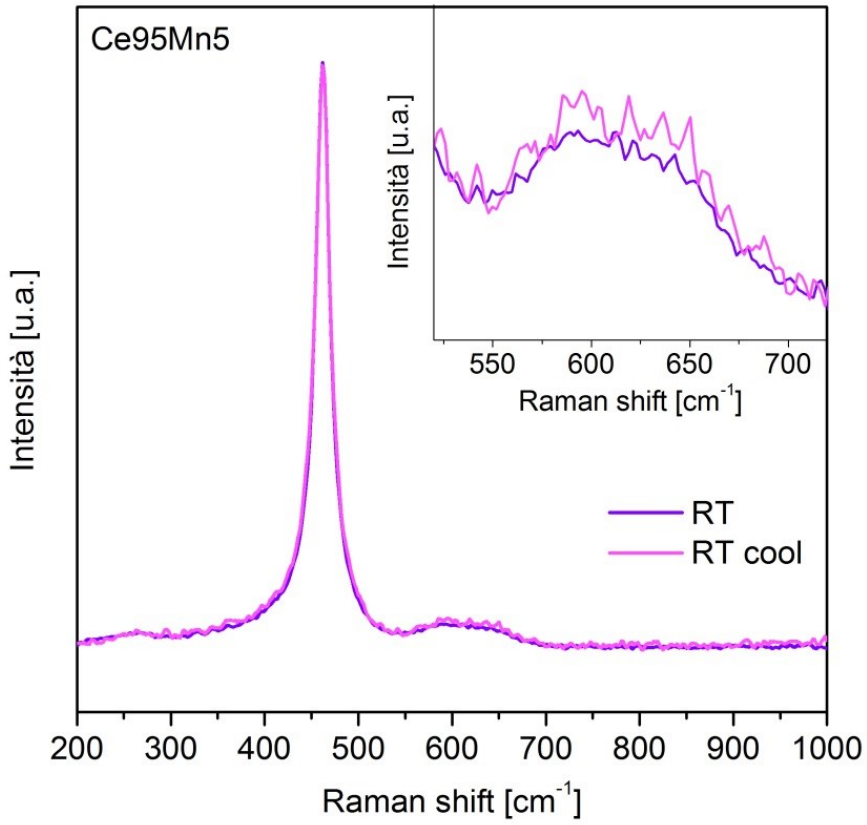

Figura 3.31: Confronto fra gli spettri del campione Ce95Mn5 acquisiti a temperatura ambiente all'inizio e alla fine della prova statica in temperatura; nell'inserto è mostrato un ingrandimento della banda dei difetti

Nella figura 3.32 sono riportati gli spettri Raman ottenuti sul campione Ce95Ce2.5Mn2.5 nel corso delle prove statiche in temperatura, in cui il catalizzatore è stato riscaldato da temperatura ambiente (RT) fino a 700 °C. Gli effetti della temperatura sono come quelli già osservati per gli altri campioni: in generale, i picchi si spostano a valori di Raman shift più bassi e si allargano durante la fase di riscaldamento. Gli andamenti della posizione e della larghezza a metà altezza dei picchi al variare della temperatura sono all'incirca lineari.

Nella figura 3.33 vengono invece riportati i due spettri a temperatura ambiente acquisiti sul campione Ce95Cu2.5Mn2.5 all'inizio e alla fine della prova. Mentre i picchi F2g dei due spettri sono sovrapponibili, con posizione e larghezza pressoché identiche, osservando l'ingrandimento si nota un leggero cambiamento nella regione dei difetti. Tuttavia, come accade per il campioneCe95Mn5, anche in questo caso l'intensità delle due componenti varia in modo lieve, e infatti i rapporti tra le aree dei picchi dei difetti e quella del picco F2g sono poco differenti tra i due spettri.

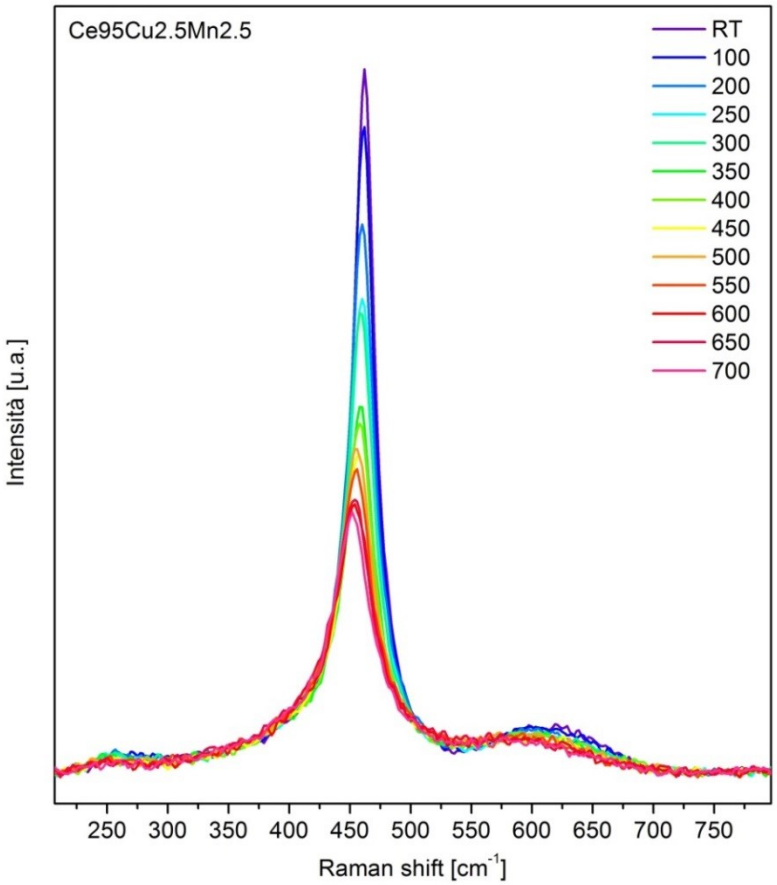

Figura 3.32: Spettri Raman del campione Ce95Cu2.5Mn2.5 ottenuti con prove statiche a diverse temperature

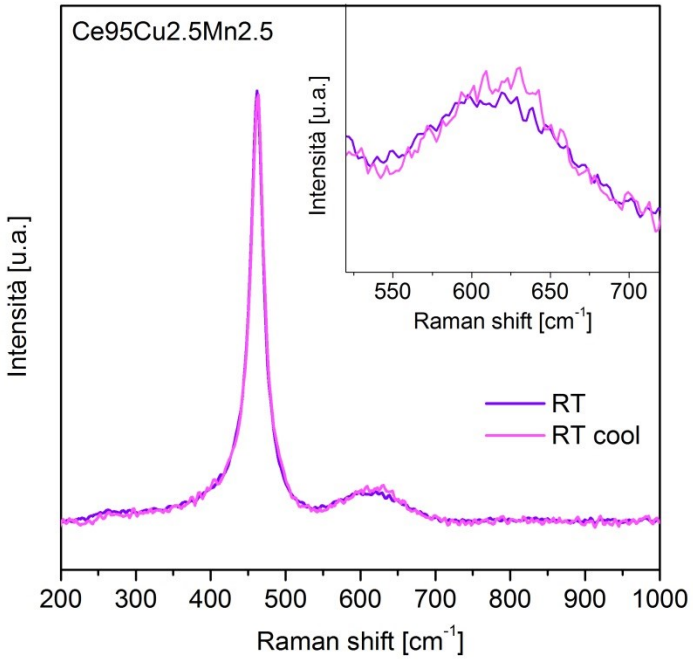

Figura 3.33: Confronto fra gli spettri del campione Ce95Cu2.5Mn2.5 acquisiti a temperatura ambiente all'inizio e alla fine della prova statica in temperatura; nell'inserto è mostrato un ingrandimento della banda dei difetti

Nella figura 3.34 vengono riportati gli spettri dei quattro catalizzatori acquisiti a quattro diverse temperature nel corso delle prove statiche. Per agevolare il confronto, gli spettri sono stati normalizzati e leggermente traslati l'uno rispetto all'altro. Al crescere della temperatura, le differenze tra i quattro spettri rimangono simili a quelle già osservate a temperatura ambiente nella figura 3.12. La ceria pura CeO_2 rimane sempre il campione con meno difetti, dal momento che la relativa componente è a malapena visibile. Tra i campioni dopati sono più ricchi di difetti Ce95Cu5 e Ce95Cu2.5Mn2.5, dato che le loro bande dei difetti sono più intense rispetto a quella di Ce95Mn5.

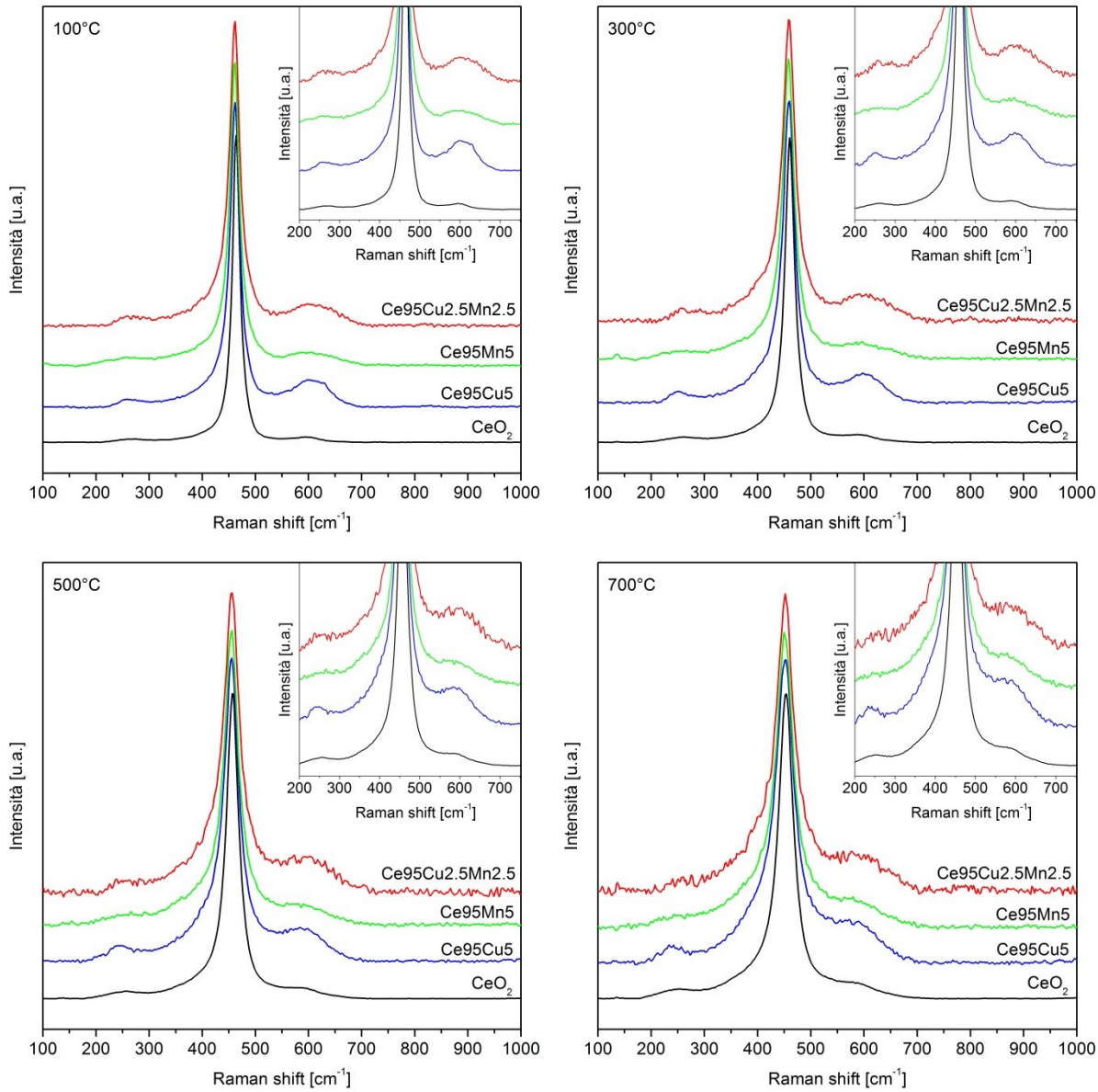

Figura 3.34: Confronto fra gli spettri normalizzati dei quattro catalizzatori, misurati a 100 °C, 300 °C, 500 °C e 700 °C; negli inserti sono ingrandite le regioni intorno ai picchi principali

3.7.3 Analisi in rampa di temperatura e in flusso di gas

In questo tipo di prove, la temperatura è stata incrementata con una rampa di 3 °C/min senza interruzioni, fino a 700 °C. Inoltre, durante il riscaldamento il campione nella cella è stato mantenuto in flusso di aria.

Nella figura 3.35 vengono mostrati gli spettri Raman raccolti nel corso delle prove effettuate sui campioni CeO_2 e Ce95Cu5. Gli effetti della temperatura sono come quelli già osservati durante le prove statiche: in generale, i picchi si spostano a valori di Raman shift più bassi e si allargano durante la fase di riscaldamento. Anche in queste prove è stato possibile osservare come la posizione e la larghezza a metà altezza dei picchi varino in modo pressoché lineare con la temperatura. Per brevità non vengono riportati gli spettri dei campioni Ce95Mn5 e Ce95Cu2.5Mn2.5, che sono del tutto analoghi a quelli registrati nel corso delle prove statiche.

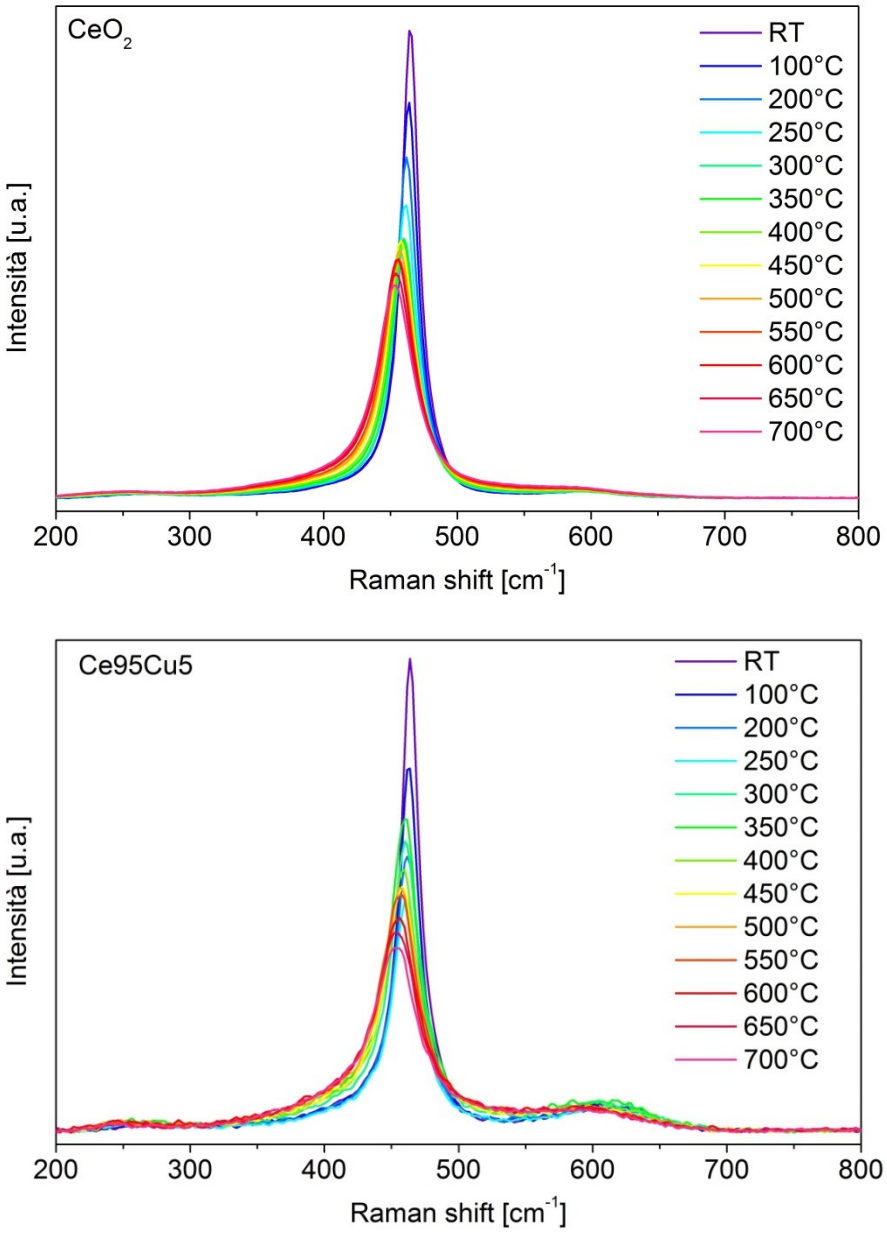

Figura 3.35: Spettri Raman dei campioni CeO_2 e Ce95Cu5 ottenuti con prove in rampa di temperatura e in flusso d'aria

Questi spettri non differiscono da quelli registrati nel corso delle prove statiche: come esempio vengono riportati in figura 3.36 dei confronti fra gli spettri ottenuti in prova statica e in prova con flusso d'aria sul campione Ce95Cu5, che è stato scelto perché ha il picco dei difetti più evidente. Gli spettri, registrati a temperatura ambiente (RT), 300 °C, 500 °C e 700 °C, sono stati normalizzati e traslati leggermente l'uno rispetto all'altro. Anche se in un caso il campione è stato mantenuto in flusso d'aria e riscaldato utilizzando una rampa di temperatura, non ci sono differenze rilevanti tra gli spettri: queste differenti condizioni non hanno avuto effetti sulla struttura del catalizzatore.

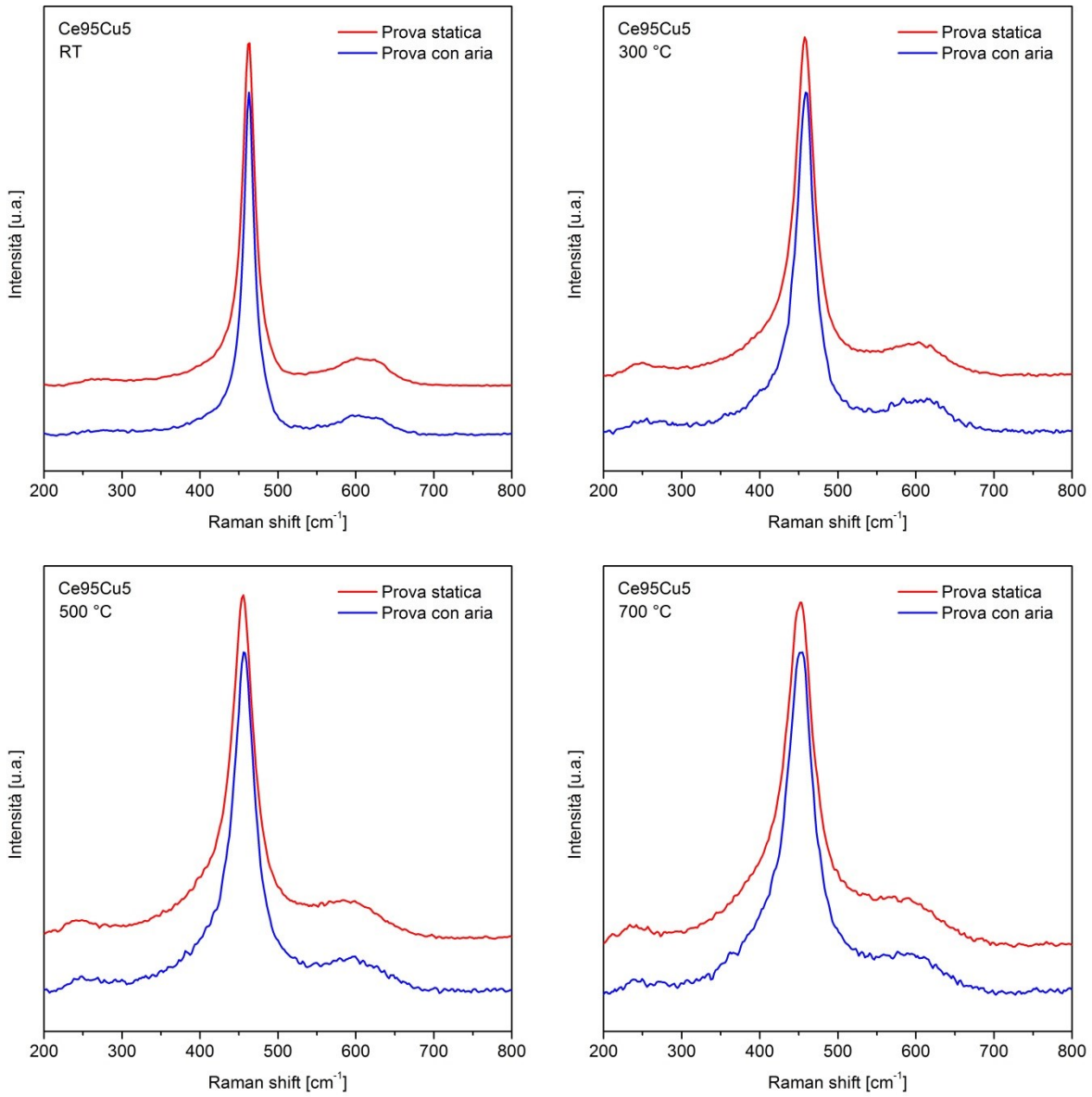

Figura 3.36: Confronto fra gli spettri Raman del campione Ce95Cu5 ottenuti a diverse temperature con prove statiche e con prove in rampa di temperatura e in flusso d'aria

Dopo aver registrato lo spettro a 700°C, al posto dell'aria è stato flussato nella cella azoto puro. Dopo quindici minuti è stato acquisito un nuovo spettro, sempre a 700 °C, per vedere se ci fossero delle differenze dovute al cambio di gas. Un confronto tra i due spettri è mostrato in figura 3.37, ed è relativo al campione Ce95Cu5. Gli spettri sono piuttosto rumorosi, perché la temperatura è molto alta, però non sono evidenti differenze significative fra uno spettro e l'altro.

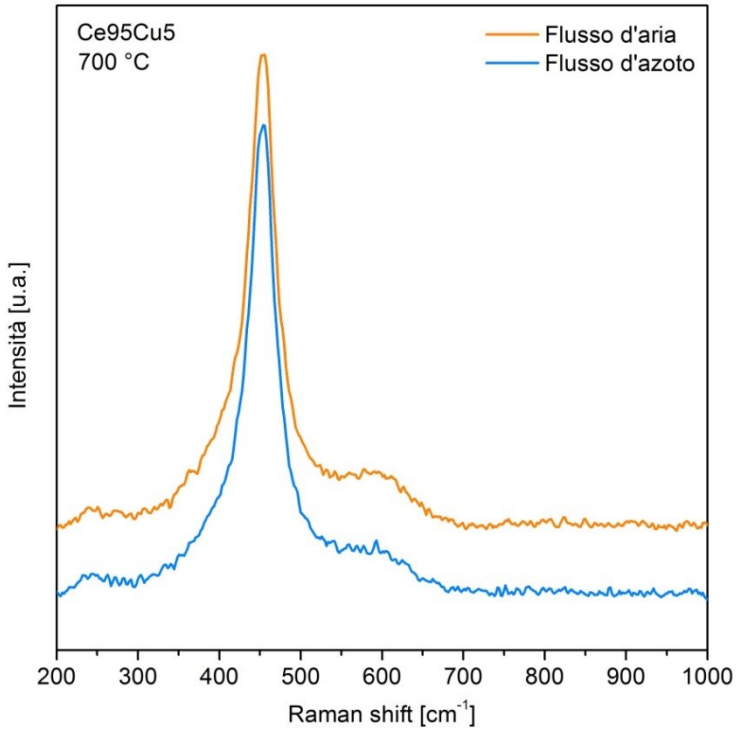

Figura 3.37: Confronto fra gli spettri Raman del campione Ce95Cu5 ottenuti a 700 °C in flusso d'aria e in flusso d'azoto

Tutta la fase di raffreddamento è stata condotta in flusso d'azoto. Una volta tornati a temperatura ambiente, è stato acquisito uno spettro, che può essere confrontato con quello registrato all'inizio della prova in flusso d'aria. Nella figura 3.38 sono riportati questi due spettri per i catalizzatori CeO_2 e Ce95Cu5.

Nel caso del primo campione, i due spettri sono quasi perfettamente sovrapponibili, come già accaduto per le prove statiche: questo suggerisce che eventuali modifiche strutturali causate dal riscaldamento siano completamente reversibili.

Anche per il campione Ce95Cu5 si ripete quanto già osservato nel corso delle prove statiche: mentre i picchi F2g dei due spettri sono sovrapponibili, con posizione e larghezza pressoché identiche, si può notare un cambiamento nella regione dei difetti. Ancora una volta cresce l'intensità della componente D2: il rapporto fra le aree dei picchi D2 e F2g passa da 0,062 all'inizio della prova a 0,096 alla fine, con un incremento pari al 55%, simile a quello riscontrato nella prova statica. Questa prova costituisce allora un'ulteriore verifica del fatto che i risultati non cambiano se si utilizzano una rampa di temperatura e un flusso d'aria. Inoltre, questa analisi ha consentito di mettere di nuovo in luce la differenza nel comportamento del campione Ce95Cu5 rispetto agli altri, in cui non si notano cambiamenti significativi tra gli spettri acquisiti all'inizio e alla fine della prova. Per spiegare il fenomeno si può proporre di nuovo la teoria esposta in precedenza, secondo la quale vi sarebbe un aumento non reversibile del numero di difetti D2 nel reticolo della ceria durante il riscaldamento.

Merita di essere sottolineato il fatto che anche quando il raffreddamento viene effettuato in flusso d'azoto puro non ci sono differenze rispetto a quanto riscontrato durante le prove statiche: questo evento sembra suggerire che l'aumento di temperatura non comporti un aumento significativo del numero di vacanze di ossigeno. Questa considerazione potrebbe rafforzare la teoria che assegna la componente D1, che subisce variazioni trascurabili nel corso della prova, a difetti Frenkel, in cui sono presenti vacanze di ossigeno. Inoltre, questa prova potrebbe essere a sostegno dell'assegnazione della componente D2 a difetti che non contengono vacanze di ossigeno[60].

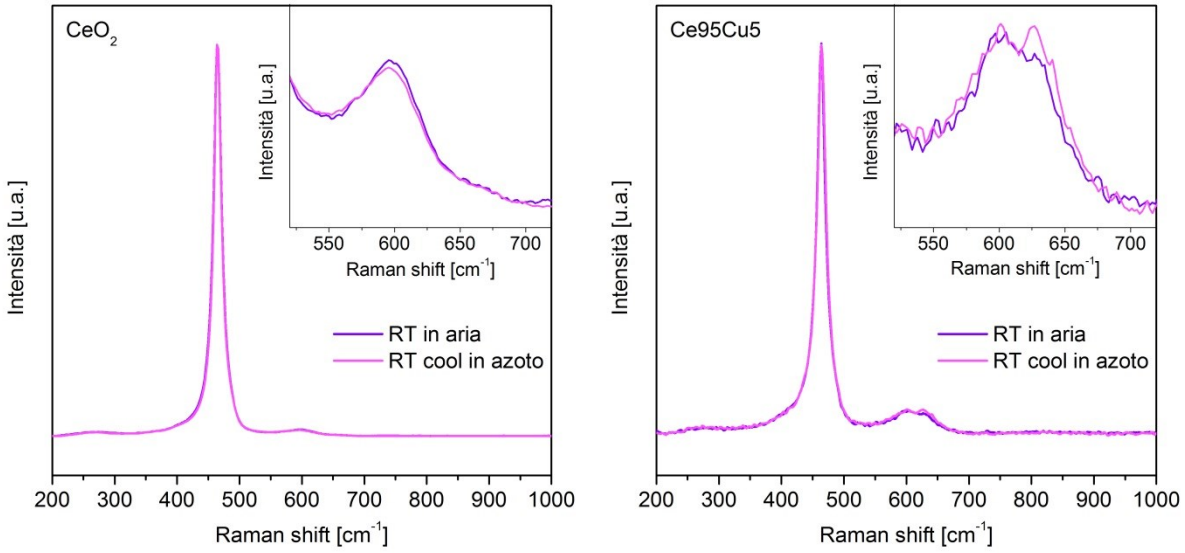

Figura 3.38: Confronto fra gli spettri Raman ottenuti a temperatura ambiente in flusso d'aria prima della prova e in flusso d'azoto dopo il raffreddamento per i campioni CeO_2 e Ce95Cu5

Per brevità non vengono riportati gli spettri analoghi registrati sui campioni Ce95Mn5 e Cu95Cu2.5Mn2.5, perché anche per loro non ci sono differenze rilevanti tra gli spettri acquisiti durante le prove statiche e durante le misure in flusso d'aria.

3.7.4 Analisi in situ della conversione di particolato

Nella figura 3.39 viene riportato uno spettro Raman acquisito a temperatura ambiente su una pastiglia di solo particolato, prodotta utilizzando del Printex U.

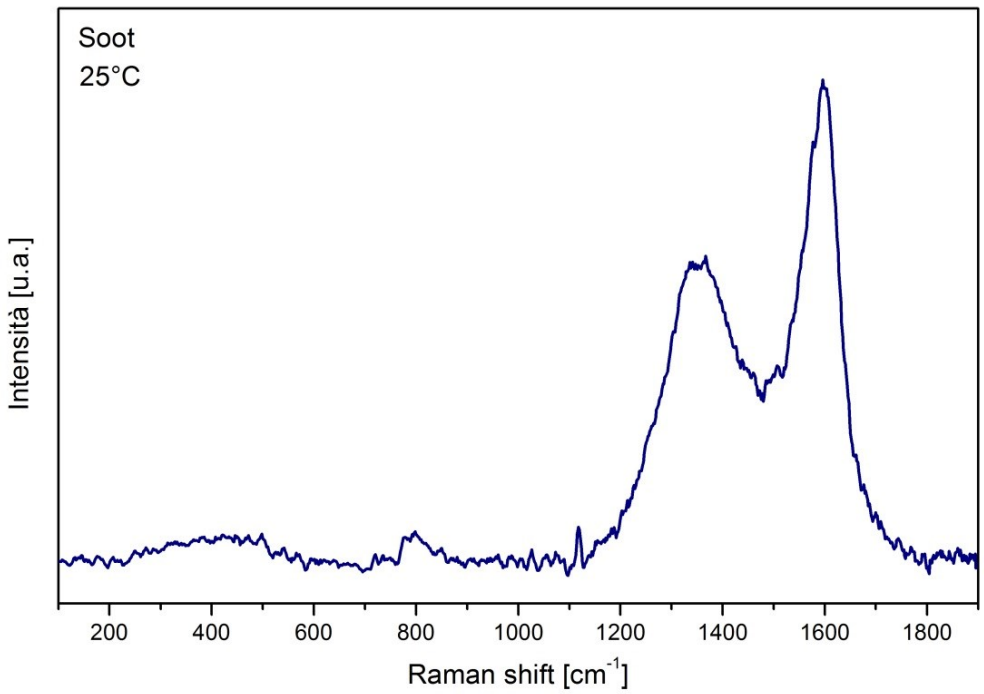

Figura 3.39: Spettro Raman ottenuto a temperatura ambiente su una pastiglia di particolato Printex U

Nello spettro sono evidenti due grandi bande parzialmente sovrapposte, tipiche del carbonio amorfo, centrate a circa 1350 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}. In realtà, alcuni studi hanno dimostrato che dalla deconvoluzione degli spettri possono essere individuati cinque picchi, ciascuno con una diversa assegnazione[65,66,67]. Il picco più importante è centrato a 1580 cm^{-1} ed è assegnato alle vibrazioni nella struttura ideale della grafite, costituita da piani di atomi di carbonio ibridati sp^2, che appare molto allargato a causa della struttura disordinata del particolato. Un altro picco molto intenso centrato a 1350 cm^{-1} è assegnato a difetti presenti sui bordi dei piani di grafite. Spesso sono poi ancora presenti tre picchi minori, centrati a 1200 cm^{-1}, 1500 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} associati alla presenza di altri tipi di difetti, come differenti ibridazioni degli atomi di carbonio e disordini strutturali nella disposizione dei piani di grafite. Nel caso del particolato Printex U utilizzato, che ha struttura amorfa e irregolare, è probabile che tutti questi picchi siano presenti; inoltre, si può notare una componente minore a circa 800 cm^{-1}, probabilmente dovuta alla presenza di qualche impurità. Infine, è presente una banda larga tra 250 e 500 cm^{-1}. Si può affermare che lo spettro del particolato è notevolmente più rumoroso di quelli mostrati finora, anche se è stato acquisito nelle stesse condizioni, perché il soot assorbe una frazione maggiore della radiazione visibile rispetto ai catalizzatori.

Per prima cosa è stata preparata una pastiglia di catalizzatore CeO_2 con particolato in rapporto 9:1, lo stesso utilizzato nei test di attività catalitica. Tuttavia, questa quantità di soot è stata giudicata eccessiva, in quanto lo spettro ottenuto a temperatura ambiente era molto rumoroso e il picco dei difetti non era quasi distinguibile. Le prove Raman sono allora state effettuate su pastiglie di catalizzatore e particolato in rapporto 40:1, così che il picco dei difetti fosse visibile già prima della conversione del soot.

Per comprendere gli effetti dell'aggiunta di particolato, nella figura 3.40 sono riportati gli spettri acquisiti a temperatura ambiente sul campione CeO_2 puro e mescolato con soot in rapporto 9:1 e 40:1. Per poterli confrontare, gli spettri sono stati normalizzati rispetto al picco F2g della ceria. Due ingrandimenti diversi degli stessi spettri sono riportati in figura 3.41.

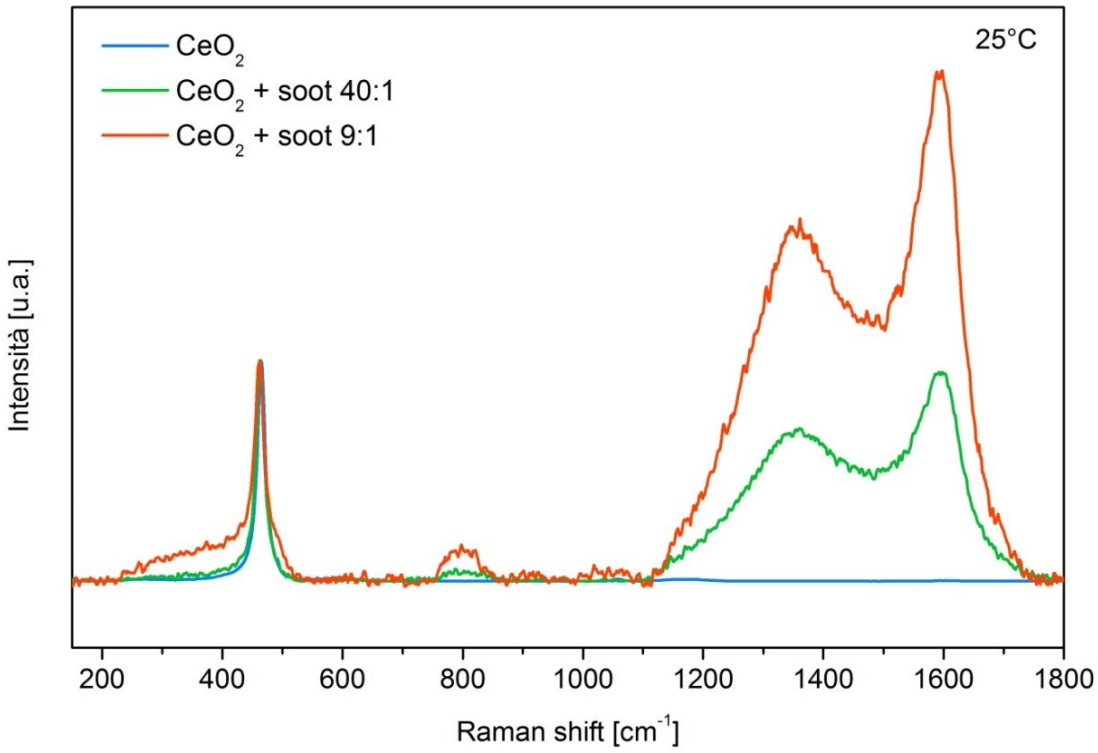

Figura 3.40: Spettri Raman ottenuti a temperatura ambiente sul campione CeO_2 puro e sulle pastiglie di CeO_2 e particolato Printex U in due diversi rapporti; gli spettri sono stati normalizzati rispetto al picco F2g della ceria

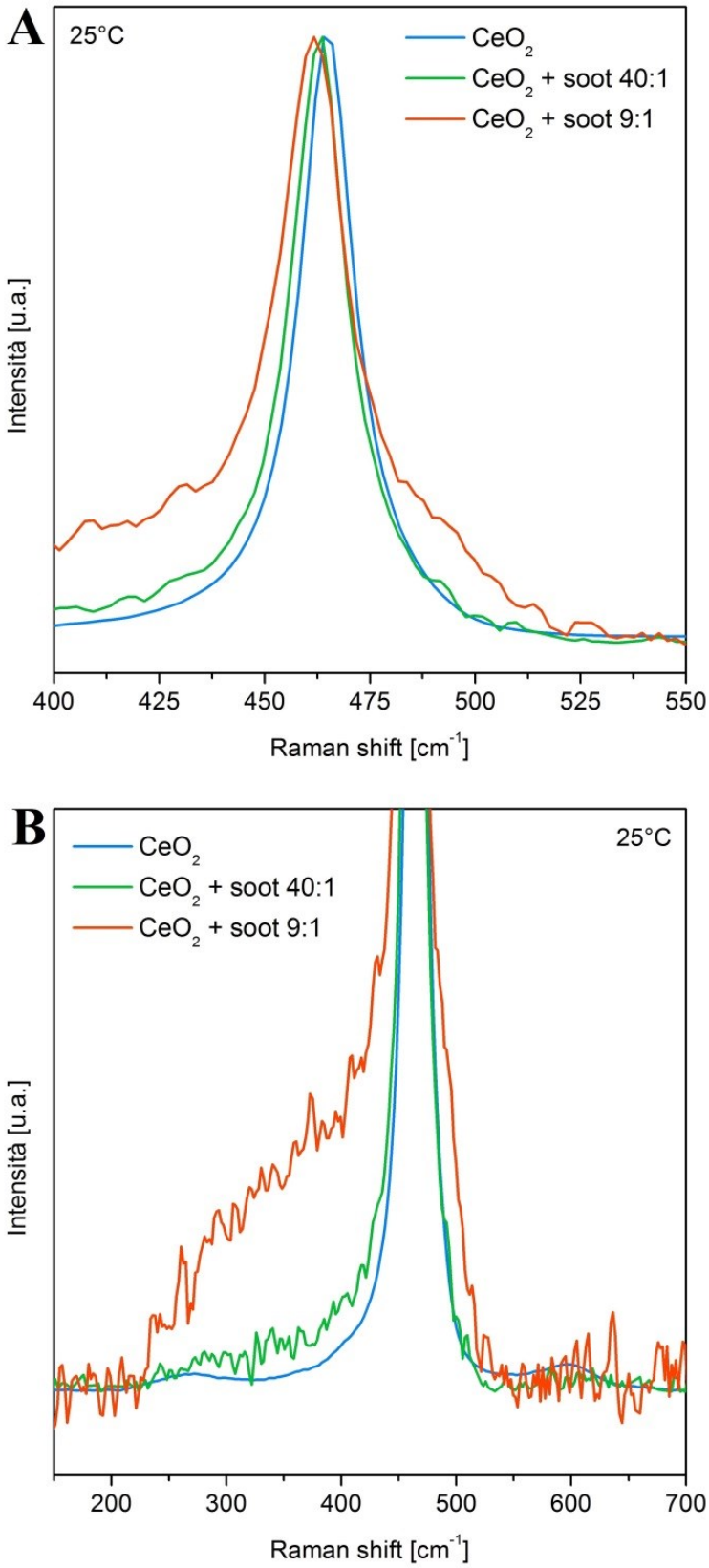

Figura 3.41: Ingrandimento degli spettri Raman ottenuti a temperatura ambiente sul campione CeO_2 puro e sulle pastiglie di CeO_2 e particolato Printex U in due diversi rapporti; gli spettri sono stati normalizzati rispetto al picco F2g della ceria; sono visibili il picco F2g della ceria (A) e la regione circostante (B)

Com'era facilmente prevedibile, all'aumentare della quantità di particolato diventano più evidenti sia la banda tra 250 e 500 cm^{-1}, sia la componente minore a 800 cm^{-1}, sia le due grandi bande a 1350 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}. Inoltre, l'aggiunta di particolato provoca un allargamento del picco F2g della ceria, che si sposta anche verso valori di Raman shift inferiori, come si può osservare in figura 3.41A: questo effetto è probabilmente dovuto ad una distorsione del reticolo in superficie, indotta dal contatto con il particolato.

Nella figura 3.42 vengono riportati gli spettri a temperatura ambiente acquisiti sulle pastiglie preparate miscelando i quattro catalizzatori con il particolato in rapporto 40:1. I campioni dopati hanno spettri meno intensi perché essendo più scuri assorbono maggiormente la luce, e la differenza si nota anche dopo l'aggiunta del particolato; tuttavia, i picchi dei difetti sono comunque più evidenti per i catalizzatori dopati che non per la ceria pura.

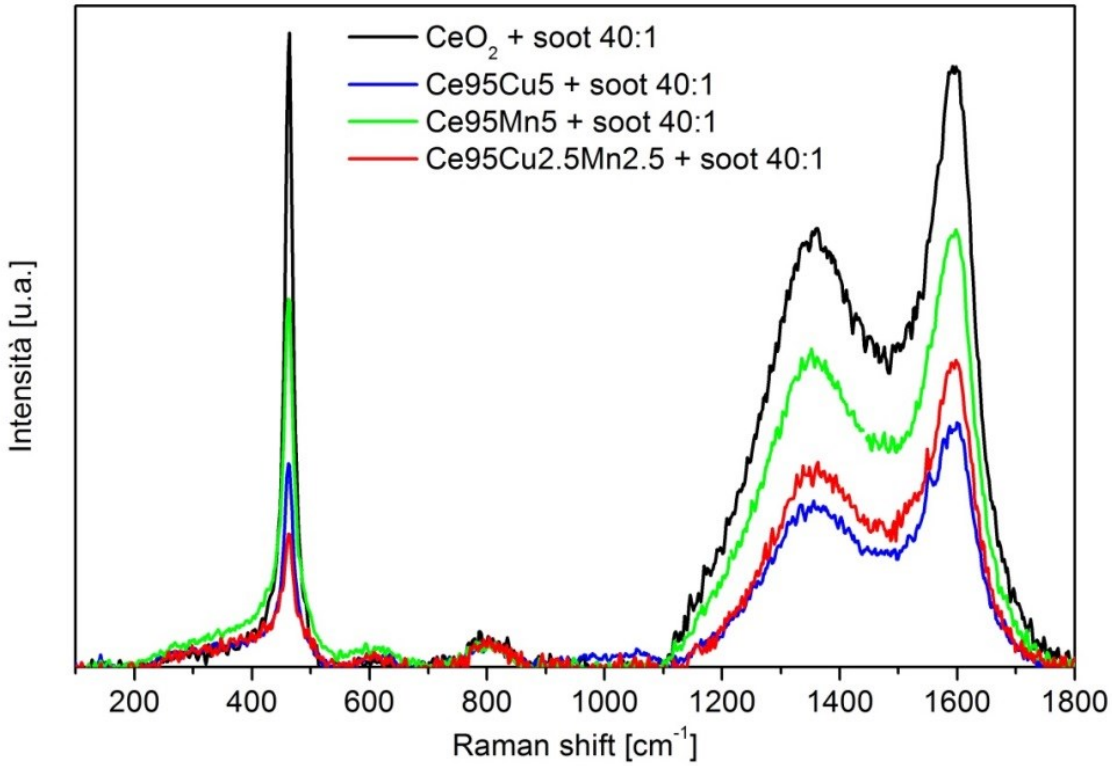

Figura 3.42: Spettri Raman acquisiti a temperatura ambiente sulle pastiglie ottenute mescolando i quattro catalizzatori con particolato in rapporto 40:1

Nelle figure 3.43, 3.44, 3.45 e 3.46 sono riportati gli spettri acquisiti durante le prove in temperatura sulle pastiglie contenenti particolato in rapporto 40:1 per i campioni CeO_2, Ce95Cu5, Ce95Mn5 e Ce95Cu2.5Mn2.5 rispettivamente.

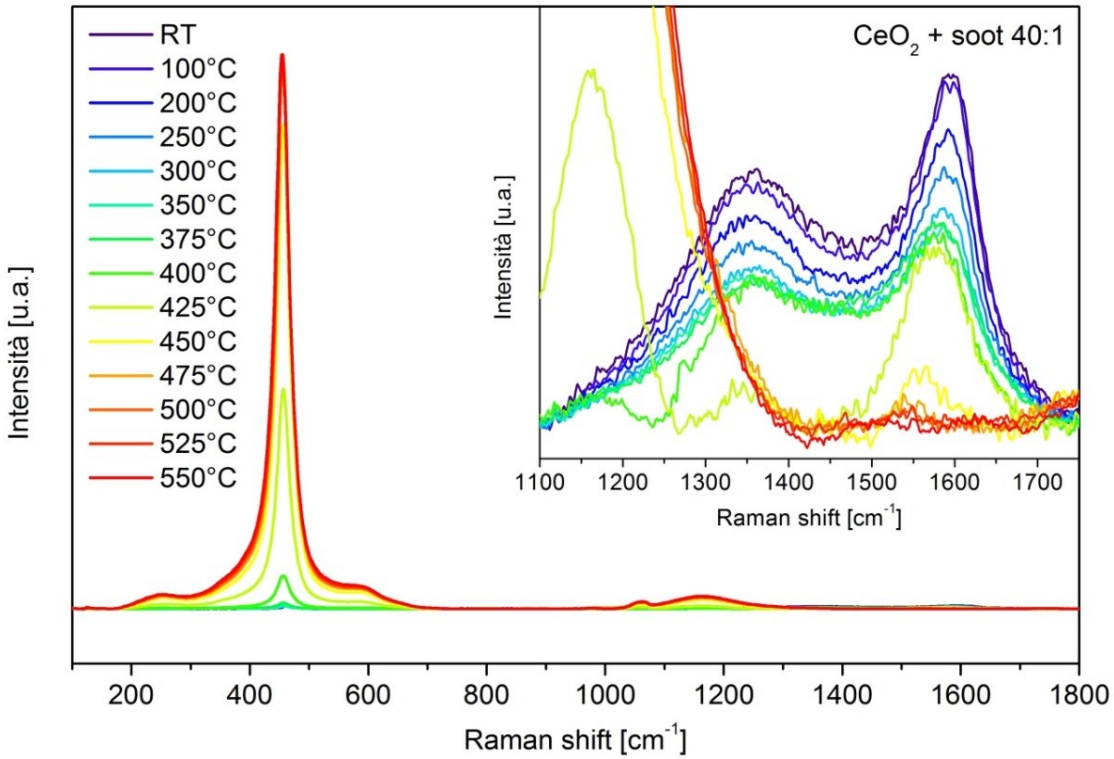

Figura 3.43: Spettri Raman acquisiti sulle pastiglie di CeO_2 e particolato in rapporto 40:1 durante le prove in temperatura; nell'inserto è ingrandita la zona con le due maggiori bande del soot

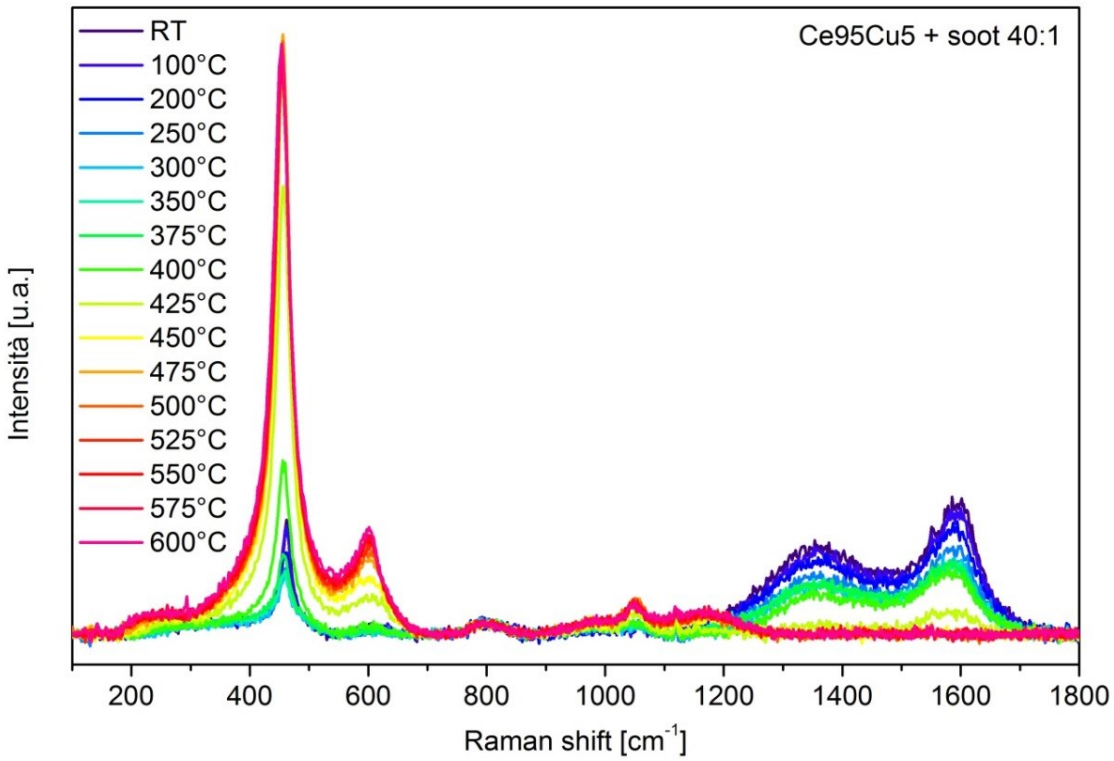

Figura 3.44: Spettri Raman acquisiti sulle pastiglie di Ce95Cu5 e particolato in rapporto 40:1 durante le prove in temperatura

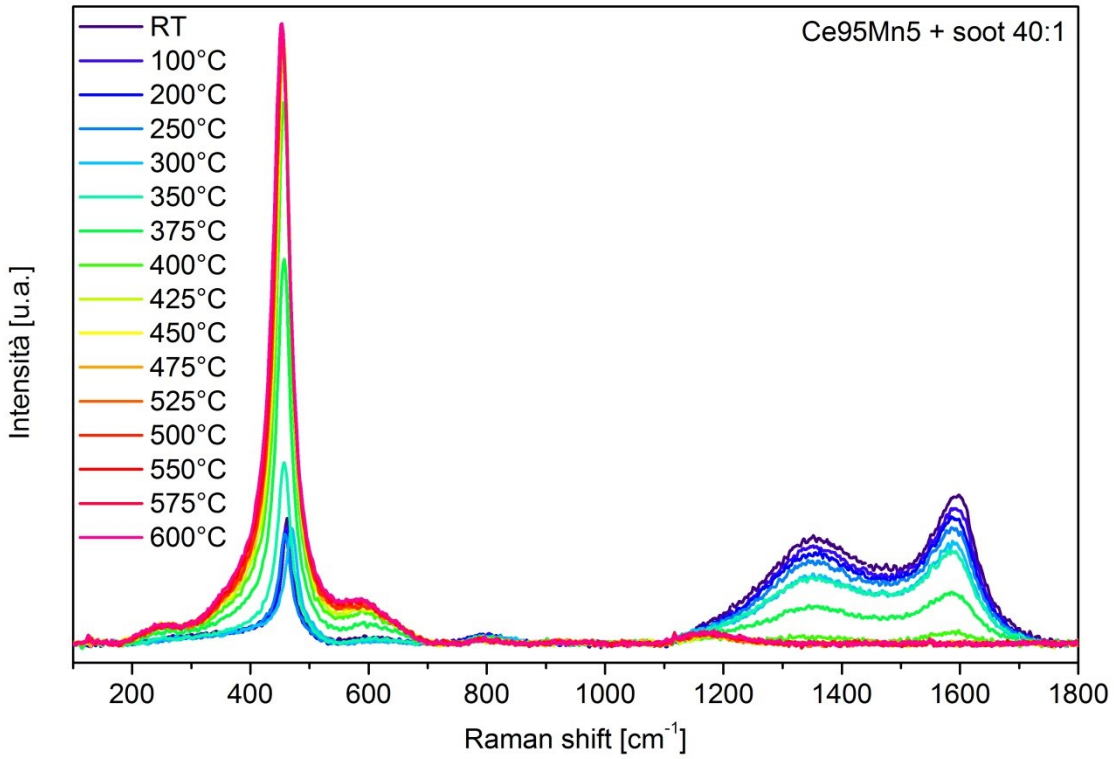

Figura 3.45: Spettri Raman acquisiti sulle pastiglie di Ce95Mn5 e particolato in rapporto 40:1 durante le prove in temperatura

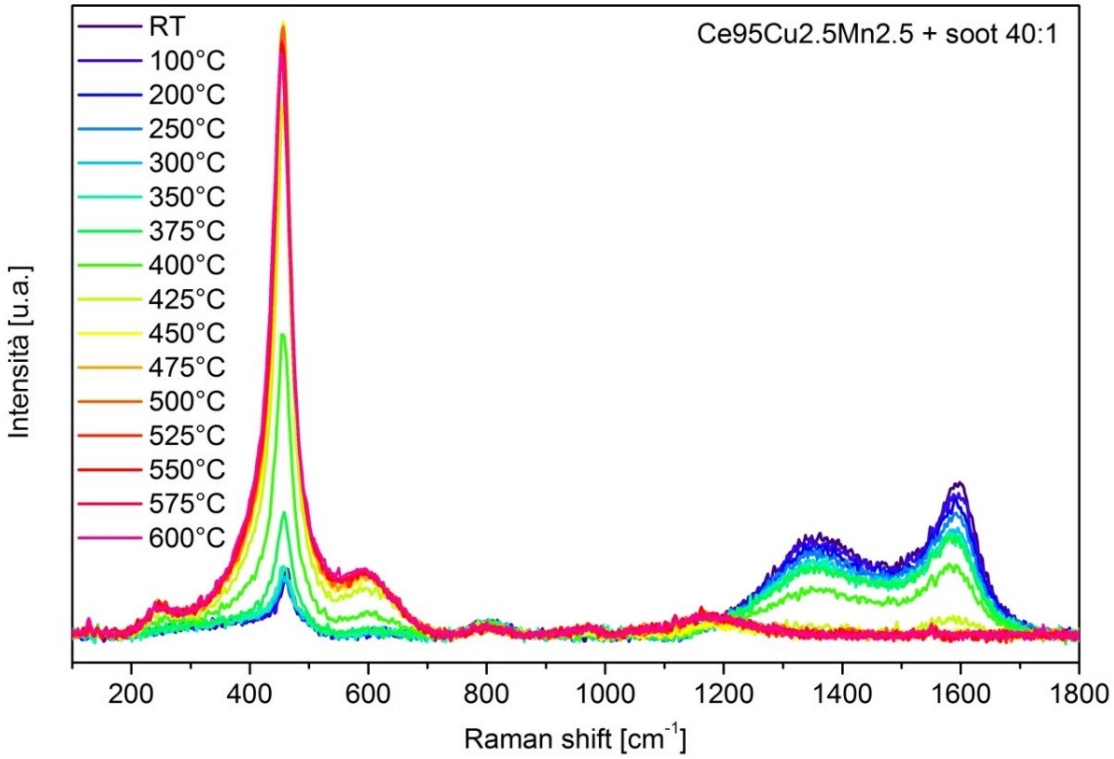

Figura 3.46: Spettri Raman acquisiti sulle pastiglie di Ce95Cu2.5Mn2.5 e particolato in rapporto 40:1 durante le prove in temperatura

A mano a mano che i campioni vengono riscaldati, i picchi si comportano nel modo già osservato in precedenza, e cioè tendono ad allargarsi, a diventare meno intensi e a spostarsi verso valori di Raman shift inferiori. Tuttavia, in queste prove a partire da una certa temperatura il particolato inizia ad essere convertito, e la scomparsa del soot provoca cambiamenti evidenti negli spettri Raman, che si sovrappongono a quelli legati al riscaldamento.

Ad esempio, nella figura 3.47 è riportato un ingrandimento degli spettri di Ce95Cu2.5Mn2.5 e particolato in rapporto 40:1 durante le prove in temperatura, che mostra la regione con le due bande del soot. Osservando la figura, si vede che inizialmente l'intensità dei picchi cala in modo graduale all'aumentare della temperatura. Oltre i 375 °C invece le due bande iniziano a perdere intensità in modo più rapido, fino a scomparire del tutto a 450 °C.

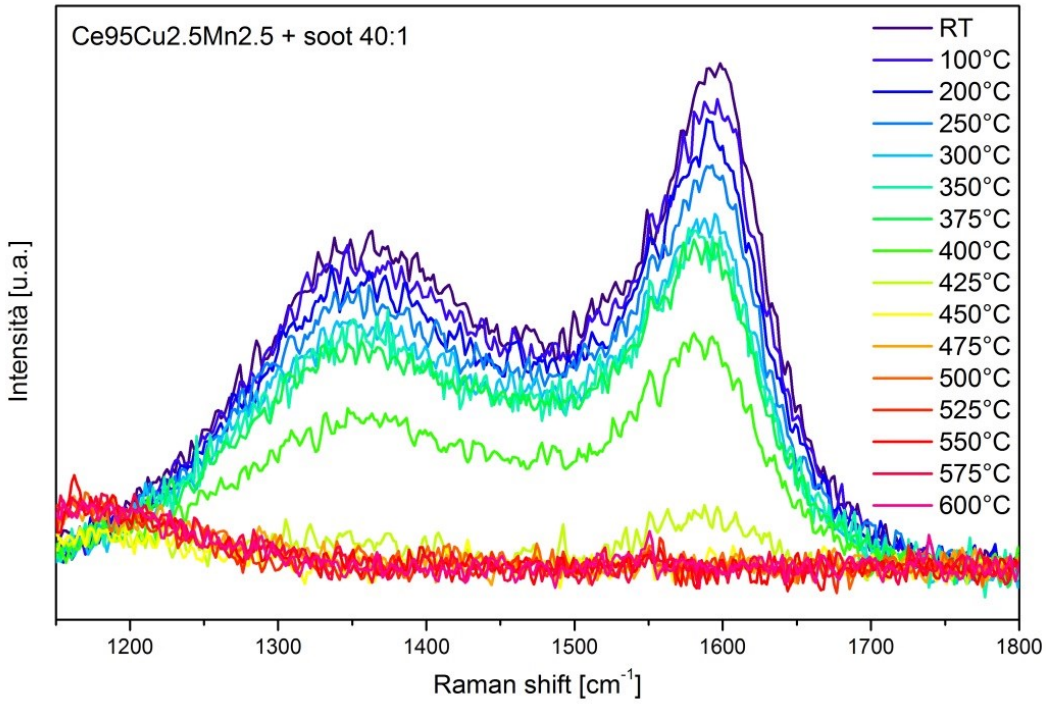

Figura 3.47: Ingrandimento degli spettri Raman acquisiti sulle pastiglie di Ce95Cu2.5Mn2.5 e soot in rapporto 40:1 durante le prove in temperatura, che mostra la regione con le bande del soot

La figura 3.48 mostra un ingrandimento degli stessi spettri già presentati nelle figure 3.46 e 3.47, mettendo stavolta in luce i cambiamenti del picco F2g e della banda dei difetti. Osservando la figura 3.48A si può notare che a mano a mano che il particolato viene convertito tutti i picchi della ceria diventano più intensi, perché si riduce molto la quantità di luce assorbita dal campione. Il riscaldamento e la conversione del particolato agiscono allora in modo combinato nel determinare l'evoluzione del picco F2g nel corso della prova. A basse temperature il particolato non viene convertito, quindi l'intensità del picco principale cala per effetto del riscaldamento, come si vede in figura 3.48B; a 350 °C però questa diminuzione si arresta, e il picco inizia invece a crescere, perché comincia la conversione del particolato, il cui effetto prevale su quello della temperatura; infine, una volta che tutto il soot è stato convertito, a 450 °C il picco F2g cessa di crescere e riprende a scendere in modo regolare per effetto dell'aumento di temperatura, come si vede nella figura 3.48C.

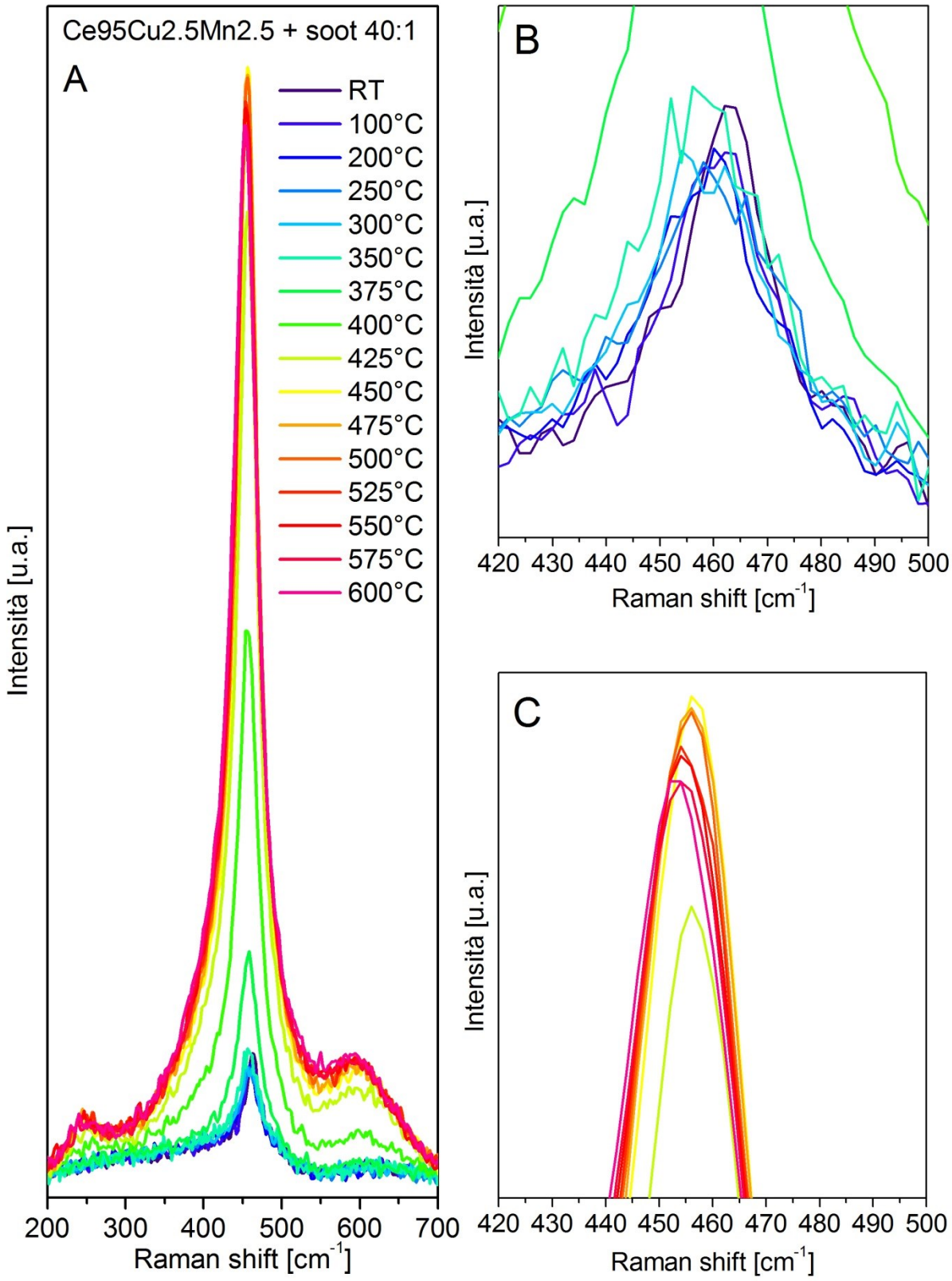

Figura 3.48: Ingrandimenti degli spettri Raman acquisiti sulle pastiglie di Ce95Cu2.5Mn2.5 e particolato in rapporto 40:1 durante le prove in temperatura; vengono mostrati i picchi F2g e i picchi dei difetti (A), i picchi F2g degli spettri presi a bassa temperatura (B), e le cime dei picchi F2g degli spettri presi ad alta temperatura (C)

Nella figura 3.49 sono riportati gli andamenti al variare della temperatura di posizione, larghezza e altezza del picco F2g negli spettri acquisiti sulla pastiglia di Ce95Cu2.5Mn2.5 e particolato in rapporto 40:1. I primi due parametri variano linearmente all'aumentare della temperatura; dalla figura 3.49C si vede invece cha l'altezza inizialmente diminuisce, poi aumenta durante la conversione del particolato, e infine torna a calare, come già descritto precedentemente.

L'aumento dei picchi della ceria durante la conversione del particolato è ancora più evidente per il campione CeO_2, come si può notare osservando la figura 3.43: gli spettri acquisiti a basse temperature sono talmente meno intensi di quelli registrati ad alte temperature da non essere visibili nel grafico. Infatti, quando è presente il soot, la pastiglia assorbe molta luce, e si presenta praticamente nera alla vista; quando il particolato viene convertito invece la pastiglia riprende il colore chiaro della ceria pura, e quindi l'intensità degli spettri aumenta.

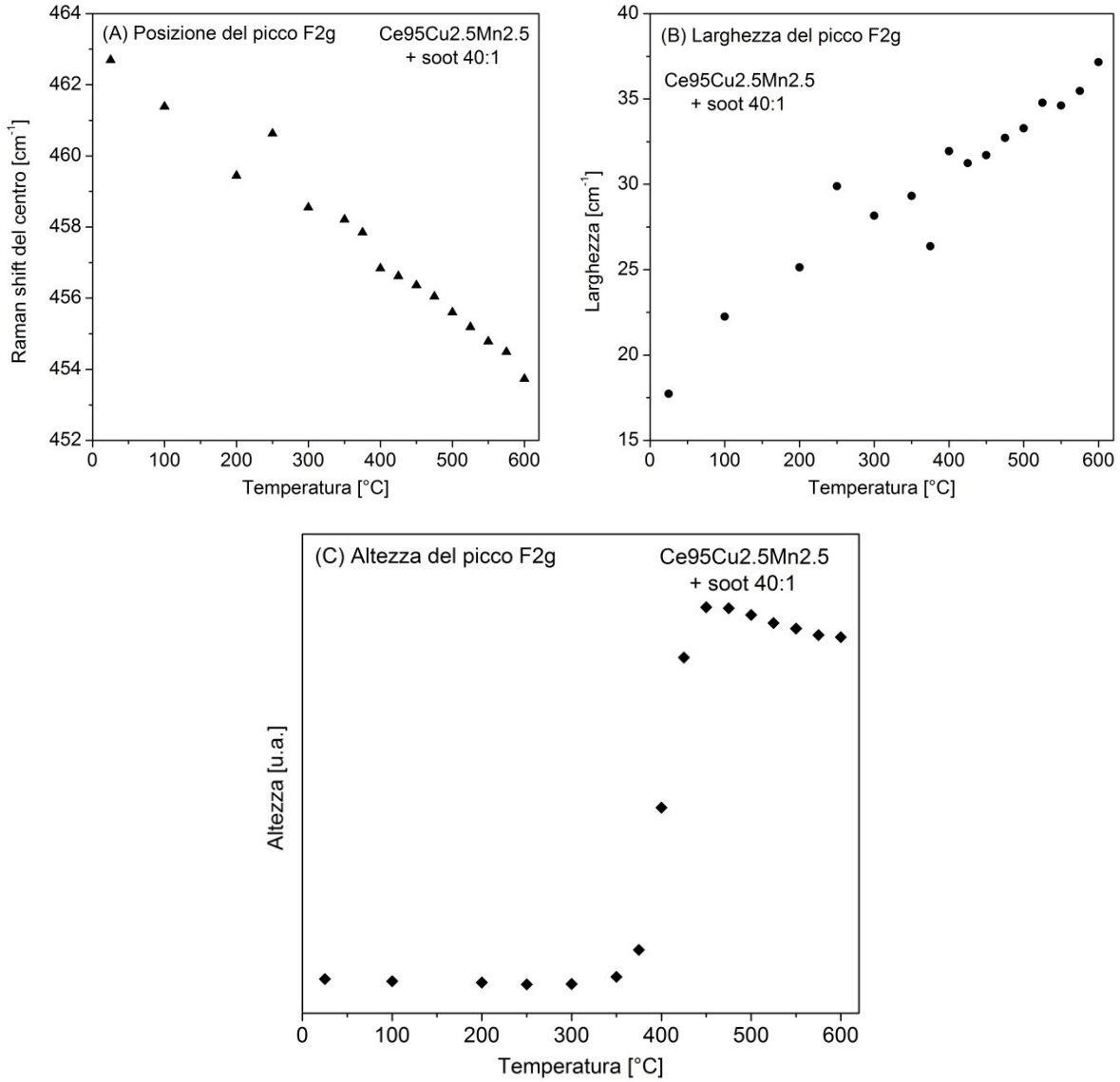

Figura 3.49: Andamento della posizione (A), della larghezza (B) e dell'altezza (C) del picco F2g negli spettri acquisiti sulla pastiglia di Ce95Cu2.5Mn2.5 e particolato in rapporto 40:1 al variare della temperatura

Nelle figure 3.50, 3.51, 3.52, 3.53, 3.54 e 3.55 sono riportati alcuni confronti fra gli spettri acquisiti nel corso delle prove in rampa di temperatura sul campione CeO_2 puro e sulla pastiglia di catalizzatore CeO_2 e particolato in rapporto 40:1. I confronti sono stati effettuati a temperatura ambiente (RT), alla temperatura di inizio conversione (375 °C), ad una temperatura a cui la conversione è intermedia (425 °C), alla temperatura di fine conversione (475 °C), alla temperatura massima dopo la quale il riscaldamento è stato interrotto (550 °C) e a temperatura ambiente dopo la fine della prova (RT cool). Tutti gli spettri sono stati normalizzati rispetto al picco F2g della ceria. In ogni grafico sono presenti due inserti, in cui vengono mostrati degli ingrandimenti degli spettri che consentono di osservare meglio il picco F2g e la regione alla base di questo picco, in cui sono visibili sia la banda larga del soot a sinistra del picco F2g sia la componente legata alla presenza di difetti. Lo spettro a 375 °C per il catalizzatore CeO_2 puro non era disponibile, dal momento che nel corso delle prove in temperatura gli spettri sono stati acquisiti ogni 50 °C; dato che però non erano visibili differenze significative tra gli spettri registrati a 350 °C e 400 °C, questi due sono stati mediati per ottenere lo spettro a 375 °C da confrontare con quello ottenuto sulla pastiglia di catalizzatore e particolato. Una procedura analoga è stata effettuata anche per gli spettri a 425 °C e 475 °C.

Osservando la figura 3.50, si può notare che la presenza del particolato rende lo spettro molto più rumoroso, a causa del maggiore assorbimento della luce già discusso in precedenza. A temperatura ambiente sono ben visibili tutte le componenti legate alla presenza del particolato, e si può notare come l'intensità della banda centrata a circa 1600 cm^{-1}, assegnata alle vibrazioni nel reticolo ideale della grafite, sia quasi pari a quella del picco principale della ceria. Guardando l'inserto 3.50A, si vede che quando è presente il particolato il picco F2g della ceria è più largo ed è spostato di circa 1,5 cm^{-1} verso valori di Raman shift inferiori. Le differenze di larghezza a metà altezza e di posizione dei picchi F2g dei due spettri possono essere indotte da tensioni nel reticolo provocate dalla presenza del soot, ma potrebbero essere dovute anche solamente al fatto che gli spettri sono stati registrati in due punti diversi, che possono differire un po' in quanto a tensioni e difetti presenti. La presenza di particolato induce anche la comparsa della banda larga a sinistra del picco F2g, che si può osservare nell'inserto 3.50B. Nello stesso ingrandimento si può vedere anche il picco dei difetti, che è visibile ma poco distinguibile dal rumore di fondo.

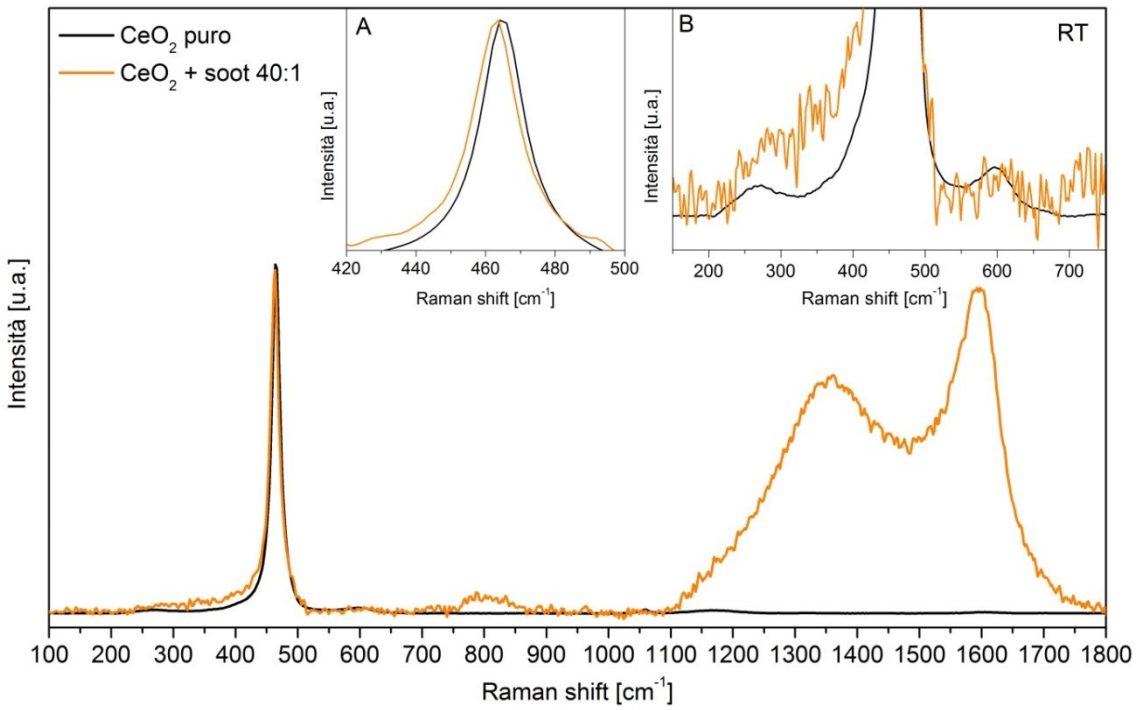

Figura 3.50: Spettri Raman acquisiti a temperatura ambiente su CeO_2 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

Nella figura 3.51 sono riportati gli spettri a 375 °C, considerata temperatura di inizio conversione in quanto da questo momento le bande del particolato iniziano a diminuire con maggiore velocità. In realtà è probabile che un po' di particolato sia già stato convertito, visto che l'intensità della componente centrata a 1600 cm^{-1} è molto diminuita rispetto a quella del picco principale della ceria. Sono ancora visibili però tutte le differenze riscontrate a temperatura ambiente nello spettro del campione contenente soot, cioè l'allargamento e lo spostamento del picco F2g (inserto 3.51A) e la presenza della banda larga del particolato (inserto 3.51B).

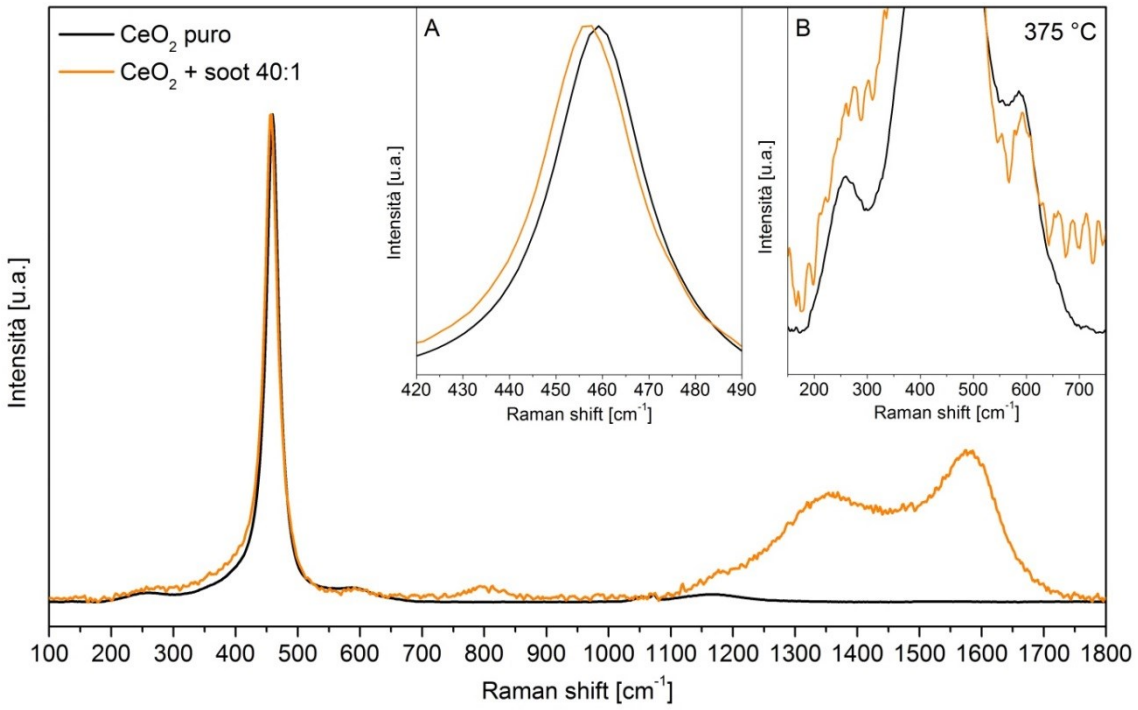

Figura 3.51: Spettri Raman acquisiti a 375 °C su CeO_2 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

Nella figura 3.52 sono riportati gli spettri a 425 °C, temperatura alla quale è in corso la conversione del particolato. Le bande legate alla presenza del soot sono ancora visibili, come dimostra l'ingrandimento 3.52C, però la loro intensità è di molto inferiore rispetto a quella del picco principale della ceria. Guardando l'inserto 3.52A si nota che ora i picchi F2g dei due spettri hanno larghezza molto simile, segno che la differenza riscontrata in precedenza per questo parametro era legata alla presenza del particolato; al contrario, lo shift tra i due picchi rimane per adesso inalterato. Osservando l'ingrandimento 3.52B, si vede che la banda larga del soot è già completamente scomparsa; inoltre, i picchi dei difetti sono quasi sovrapponibili.

Nella figura 3.53 sono riportati gli spettri a 475 °C, considerata temperatura di fine conversione in quanto a questo punto le bande del particolato sono completamente scomparse. Guardando l'inserto 3.53A si nota che i picchi F2g dei due spettri hanno ora larghezza identica, e questo conferma che la differenza riscontrata in precedenza per questo parametro era dovuta alla presenza del particolato; al contrario, lo shift tra i due picchi è rimasto inalterato: questo significa che lo spostamento non è legato alla presenza del soot, ma a differenze nelle tensioni presenti nei due diversi punti considerati. Osservando l'ingrandimento 3.53B, si vede che non ci sono differenze rilevanti tra i picchi dei difetti.

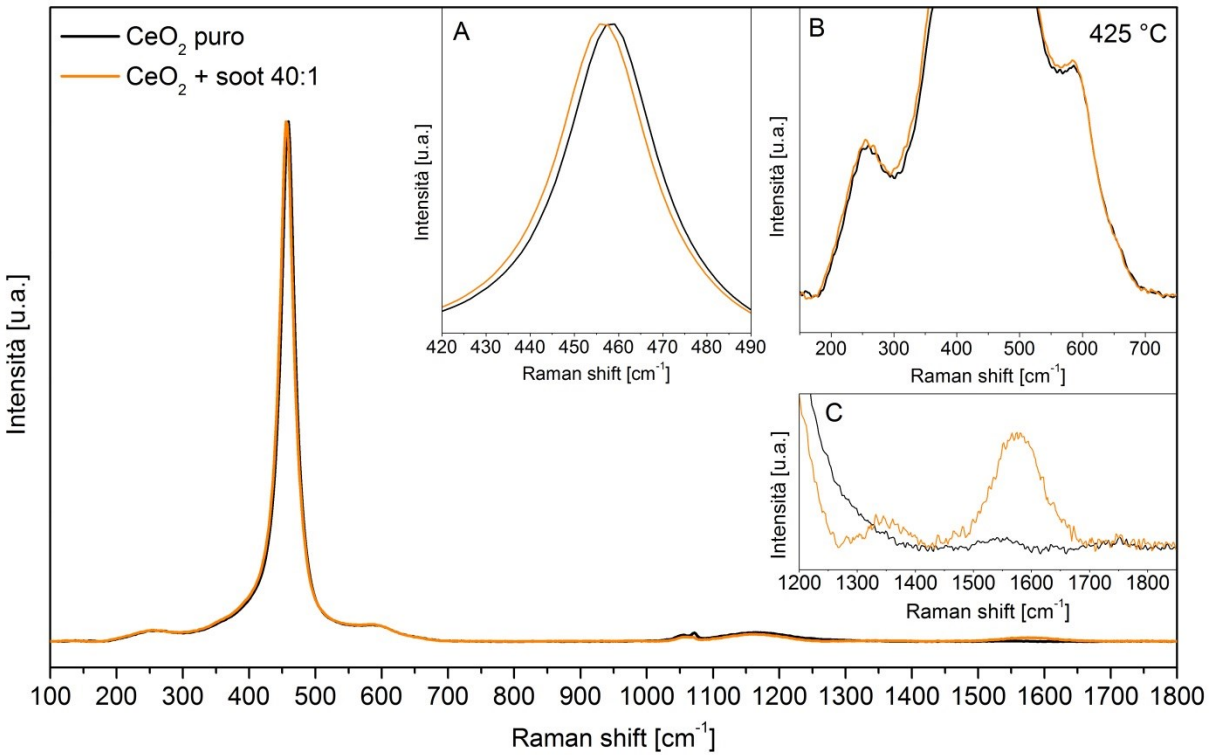

Figura 3.52: Spettri Raman acquisiti a 425 °C su CeO_2 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A), la regione alla base del picco F2g (B) e le bande del soot (C)

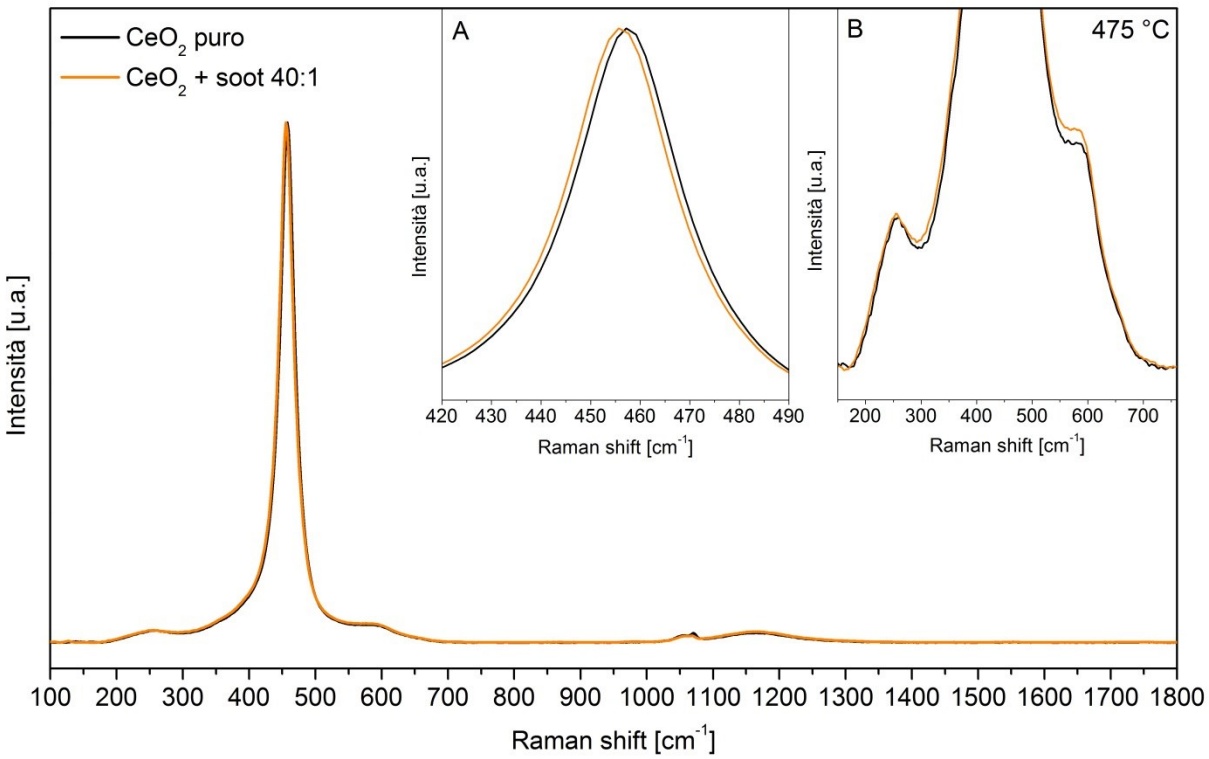

Figura 3.53: Spettri Raman acquisiti a 475 °C su CeO_2 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

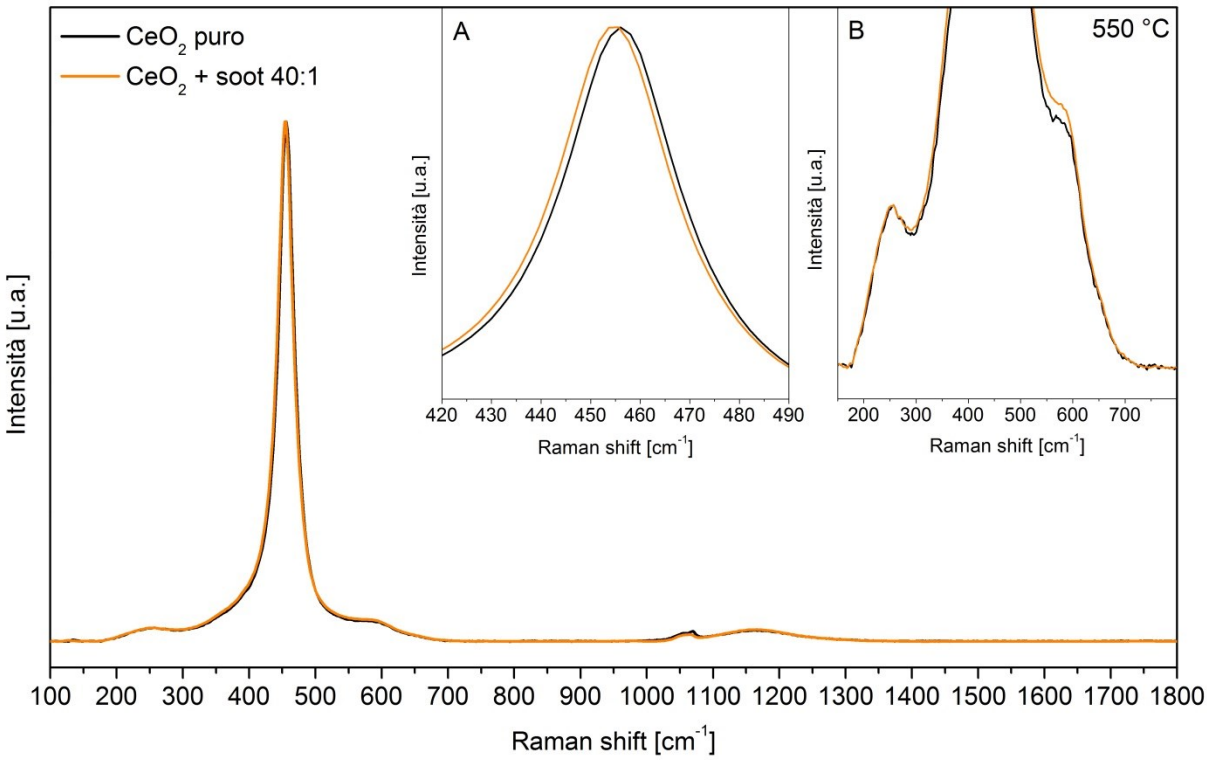

Figura 3.54: Spettri Raman acquisiti a 550 °C su CeO_2 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

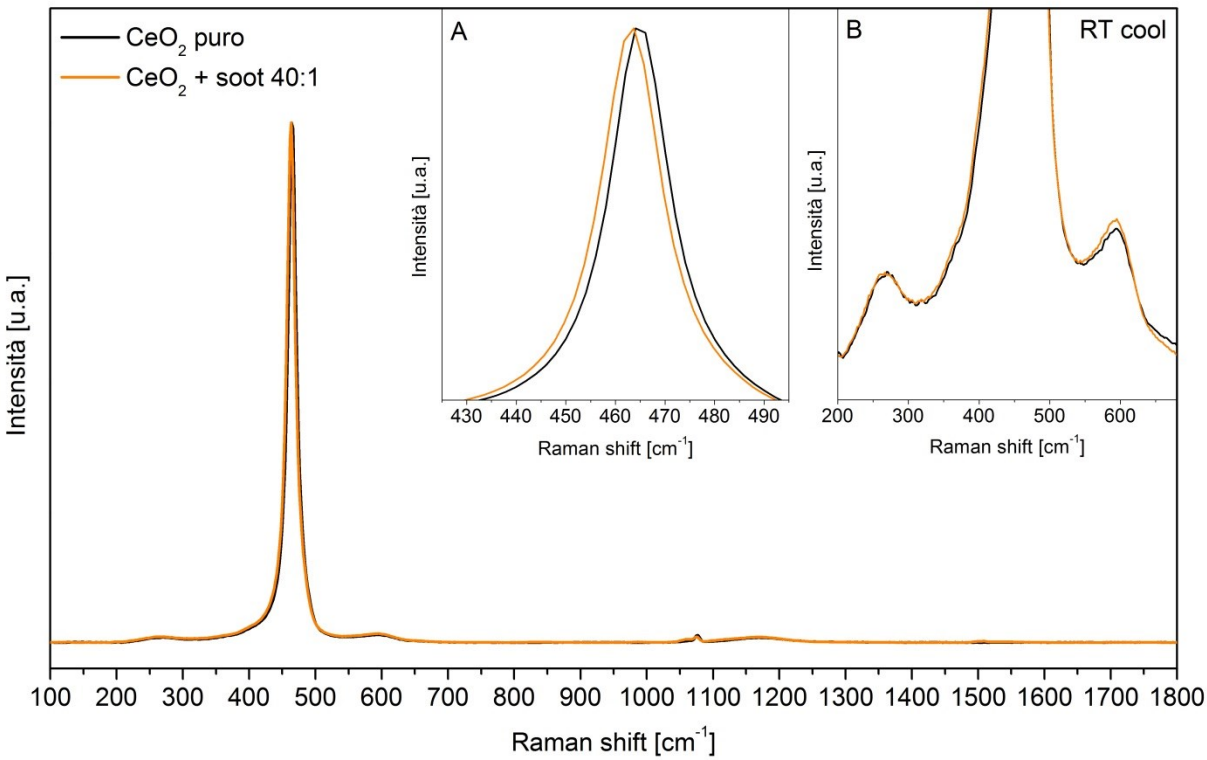

Figura 3.55: Spettri Raman acquisiti a temperatura ambiente dopo il raffreddamento a fine prova su CeO_2 puro e con soot in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

Nella figura 3.54 sono riportati gli spettri a 550 °C, temperatura alla quale il riscaldamento è stato interrotto. Non si rilevano differenze significative rispetto al confronto effettuato a 425 °C.

Nella figura 3.55 sono riportati gli spettri acquisiti una volta ritornati a temperatura ambiente alla fine della prova. Osservando l'immagine si vede una buona corrispondenza tra gli spettri, a parte lo shift tra i picchi F2g, che però è ancora di circa 1,5 cm^{-1} come all'inizio della prova. Per quanto riguarda il picco dei difetti, non ci sono differenze significative, come si può notare osservando i valori riportati in tabella 3.12; le piccole differenze nei vari parametri e nei rapporti tra l'area del picco D1 e quella del picco F2g sono probabilmente dovute a disomogeneità locali nel campione, dato che gli spettri sono stati acquisiti in tre punti diversi.

Tabella 3.12: Parametri dei picchi D1 degli spettri acquisiti sui campioni di ceria pura a temperatura ambiente alla fine della prova statica, della prova in flusso d'aria e della prova con particolato

Campione	**Centro D1** [cm^{-1}]	**Larghezza D1** [cm^{-1}]	**Rapporto aree D1/F2g**
CeO_2 in prova statica	595,5	47,62	0,0212
CeO_2 in flusso d'aria	595,4	53,67	0,0266
CeO_2 + soot 40:1	595,0	54,16	0,0206

Nelle figure 3.56, 3.57, 3.58, 3.59, 3.60 e 3.61 sono riportati alcuni confronti fra gli spettri acquisiti nel corso delle prove in rampa di temperatura sul campione Ce95Cu5 puro e sulla pastiglia di catalizzatore Ce95Cu5 e particolato in rapporto 40:1. I confronti sono stati effettuati a temperatura ambiente (RT), alla temperatura di inizio conversione (375 °C), ad una temperatura a cui la conversione è intermedia (425 °C), alla temperatura di fine conversione (475 °C), alla temperatura massima dopo la quale il riscaldamento è stato interrotto (600 °C) e a temperatura ambiente dopo la fine della prova (RT cool). Tutti gli spettri sono stati normalizzati rispetto al picco F2g della ceria. In ogni grafico è presente un inserto, in cui viene mostrato un ingrandimento degli spettri che consente di osservare meglio la regione alla base del picco F2g, in cui sono visibili sia la banda larga del particolato sia i picchi dei difetti. Anche in questo caso, alcuni spettri per il catalizzatore Ce95Cu5 puro sono stati ottenuti dalla media di due spettri a temperatura leggermente superiore e inferiore a quella desiderata.

Osservando la figura 3.56, si può notare che la presenza del particolato rende lo spettro molto più rumoroso, sempre a causa del maggiore assorbimento della luce. A temperatura ambiente sono ben visibili tutte le componenti legate alla presenza del particolato, e si può notare come l'intensità della banda centrata a circa 1600 cm^{-1}, assegnata alle vibrazioni nel reticolo ideale della grafite, sia superiore a quella del picco principale della ceria. Guardando l'inserto 3.56A, si vede che in questo caso non ci sono differenze rilevanti di posizione o di larghezza a metà altezza tra i due picchi F2g: dato che questa corrispondenza è stata mantenuta nel corso di tutta la prova, nelle figure seguenti non verrà più mostrato l'ingrandimento del picco F2g. Nell'inserto 3.56B è possibile distinguere la banda larga del soot a sinistra del picco principale. Nello stesso ingrandimento si può osservare anche la banda dei difetti, che sembra leggermente spostata verso Raman shift superiori, sebbene sia difficile esserne certi a causa dell'elevato rumore di fondo.

Nella figura 3.57 sono riportati gli spettri a 375 °C, considerata temperatura di inizio conversione in quanto da questo momento le bande del particolato iniziano a diminuire con maggiore velocità. L'intensità della componente centrata a 1600 cm^{-1} è diminuita rispetto a quella del picco principale della ceria, ma le due altezze sono ancora simili. Nell'inserto è ancora ben visibile la banda larga del particolato a sinistra del picco F2g.

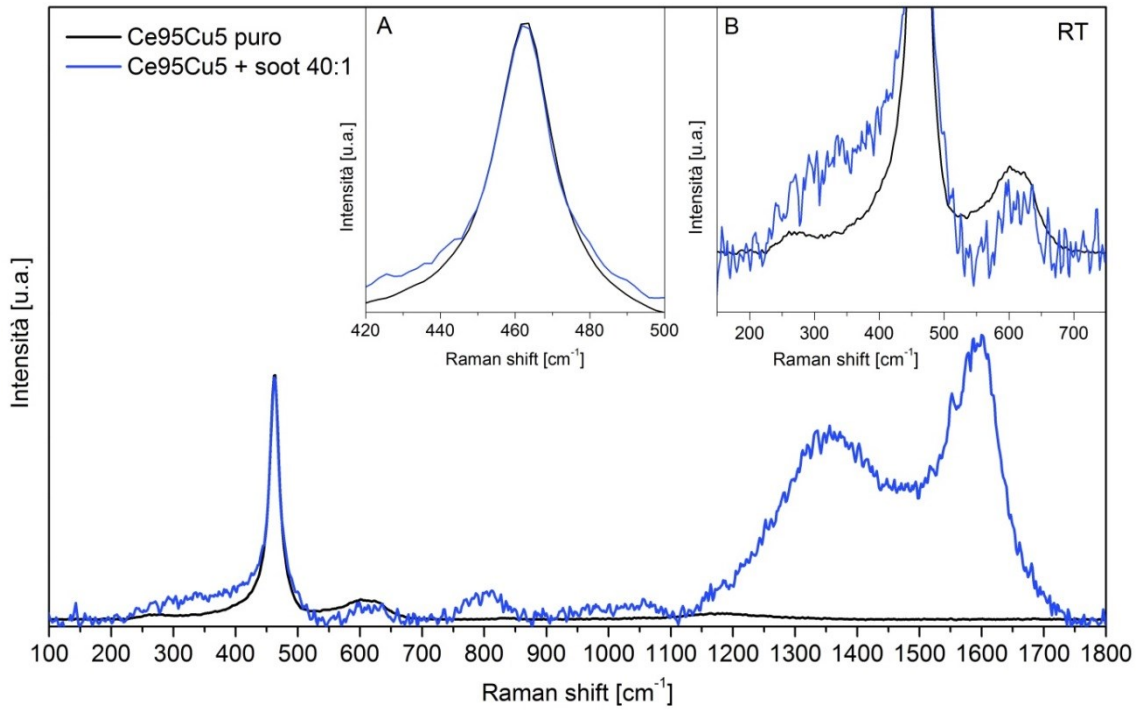

Figura 3.56: Spettri Raman acquisiti a temperatura ambiente su Ce95Cu5 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

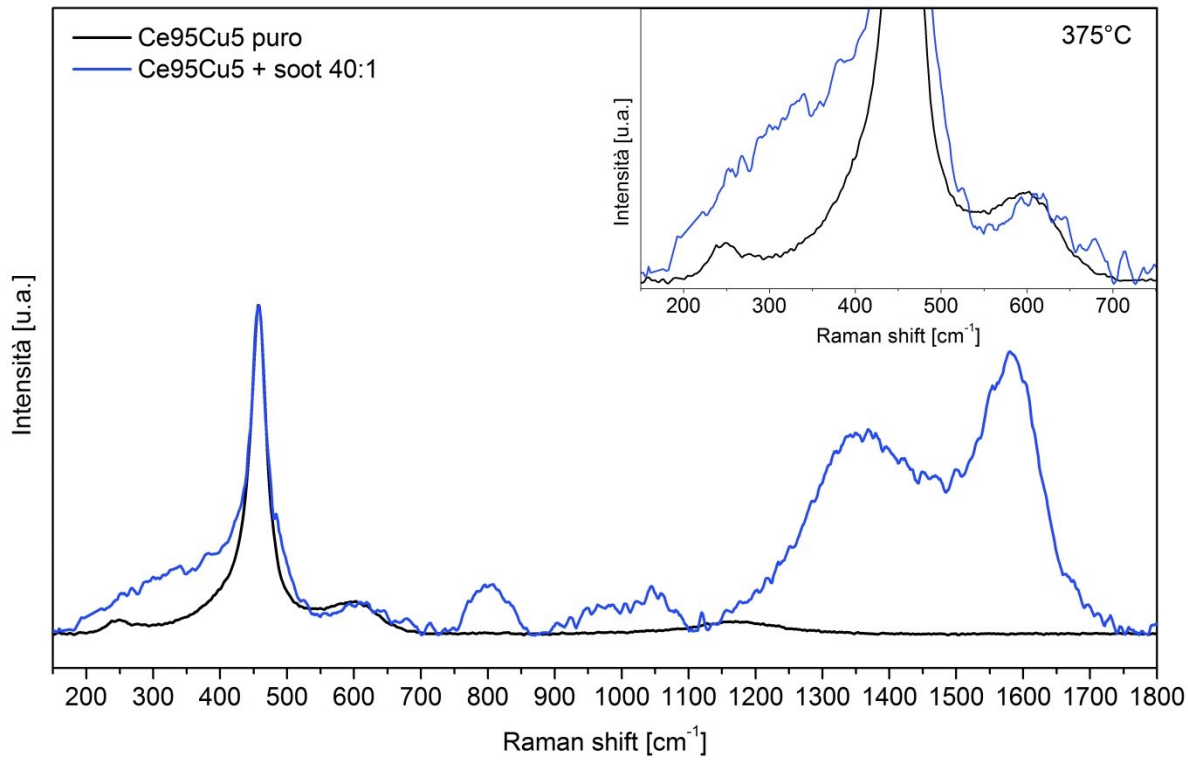

Figura 3.57: Spettri Raman acquisiti a 375 °C su Ce95Cu5 puro e con particolato in rapporto 40:1; nell'inserto è ingrandita la regione alla base del picco F2g

Nella figura 3.58 sono riportati gli spettri a 425 °C, temperatura alla quale è in corso la conversione del particolato. Le bande legate alla presenza del soot sono ancora visibili, sebbene la loro intensità sia di molto inferiore rispetto a quella del picco principale della ceria. Osservando l'ingrandimento 3.58B, si vede che la banda larga è già completamente scomparsa; le bande dei difetti sono simili, anche se quella del campione contenente particolato appare leggermente meno intensa.

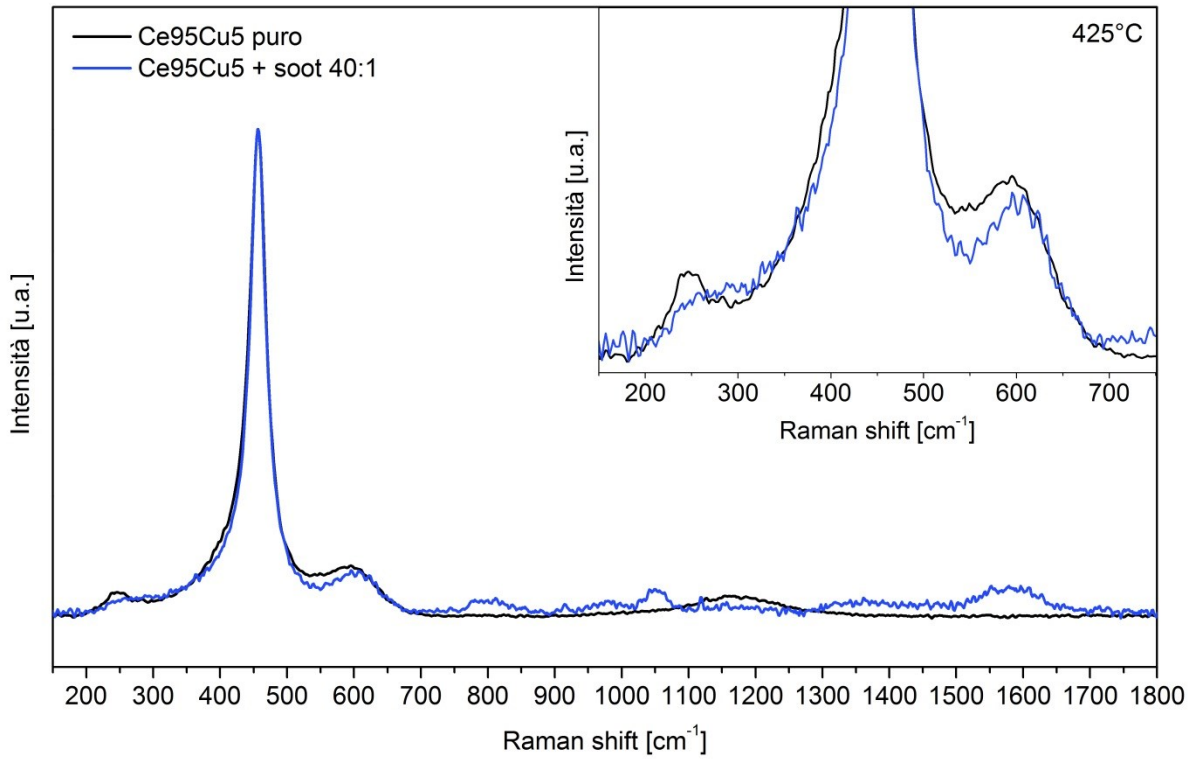

Figura 3.58: Spettri Raman acquisiti a 425 °C su Ce95Cu5 puro e con particolato in rapporto 40:1; nell'inserto è ingrandita la regione alla base del picco F2g

Nella figura 3.59 sono riportati gli spettri a 475 °C, considerata temperatura di fine conversione in quanto a questo punto le bande del particolato sono completamente scomparse. Nell'ingrandimento vengono mostrate le componenti associate alla presenza di difetti: in concomitanza con l'esaurimento del particolato, si può osservare un aumento notevole della banda dei difetti, che sembra riguardare soprattutto la componente D2 centrata a più alti Raman shift.

Nella figura 3.60 sono riportati gli spettri a 600 °C, temperatura alla quale il riscaldamento è stato interrotto. Osservando l'inserto, si può notare come entrambe le componenti della banda dei difetti siano ulteriormente cresciute.

Nella figura 3.61 sono riportati gli spettri acquisiti una volta ritornati a temperatura ambiente alla fine della prova. Osservando l'immagine si vede una buona corrispondenza tra i picchi F2g, che hanno uguale posizione e larghezza. Al contrario, sono presenti differenze significative nella regione dei difetti: entrambe le componenti sono notevolmente più intense nello spettro ottenuto alla fine della prova condotta in presenza di particolato. Questo evento è molto rilevante se si considera che gli spettri acquisiti all'inizio delle prove erano simili in quanto a regione dei difetti. Tutti e due gli spettri hanno però in comune la maggiore crescita della seconda componente rispetto alla prima nel corso della prova.

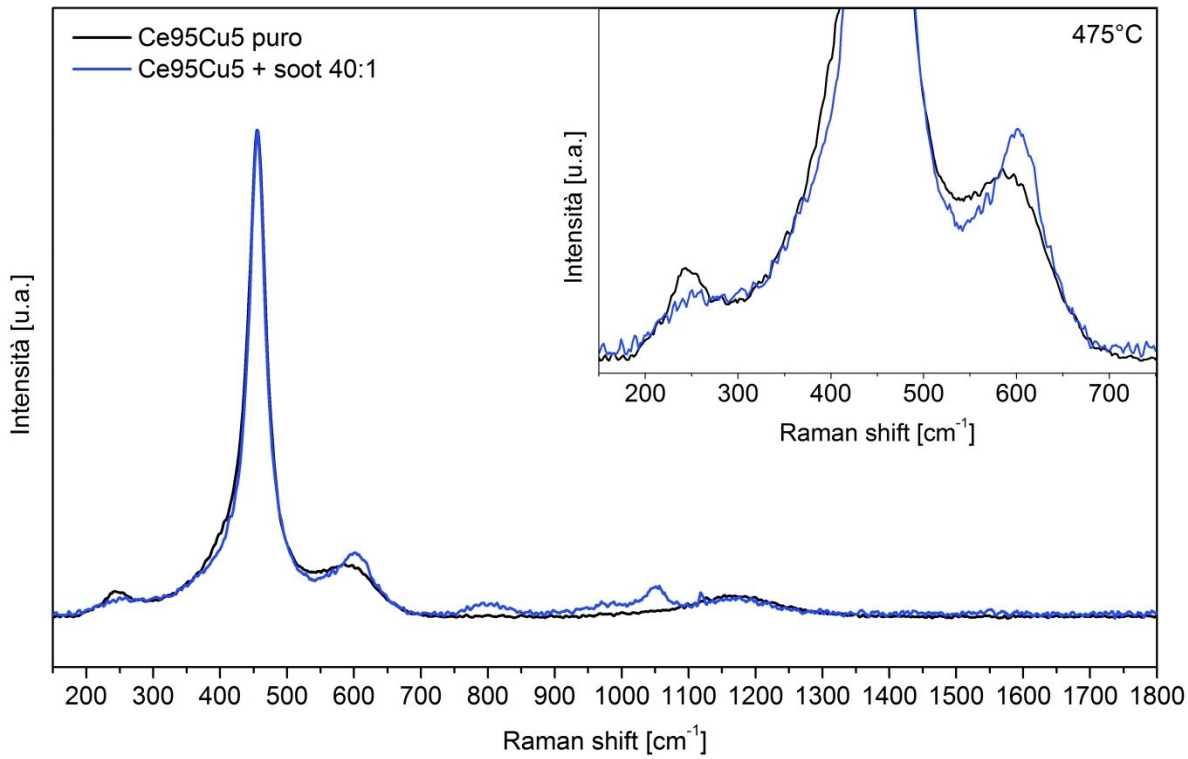

Figura 3.59: Spettri Raman acquisiti a 475 °C su Ce95Cu5 puro e con particolato in rapporto 40:1; nell'inserto è ingrandita la regione alla base del picco F2g

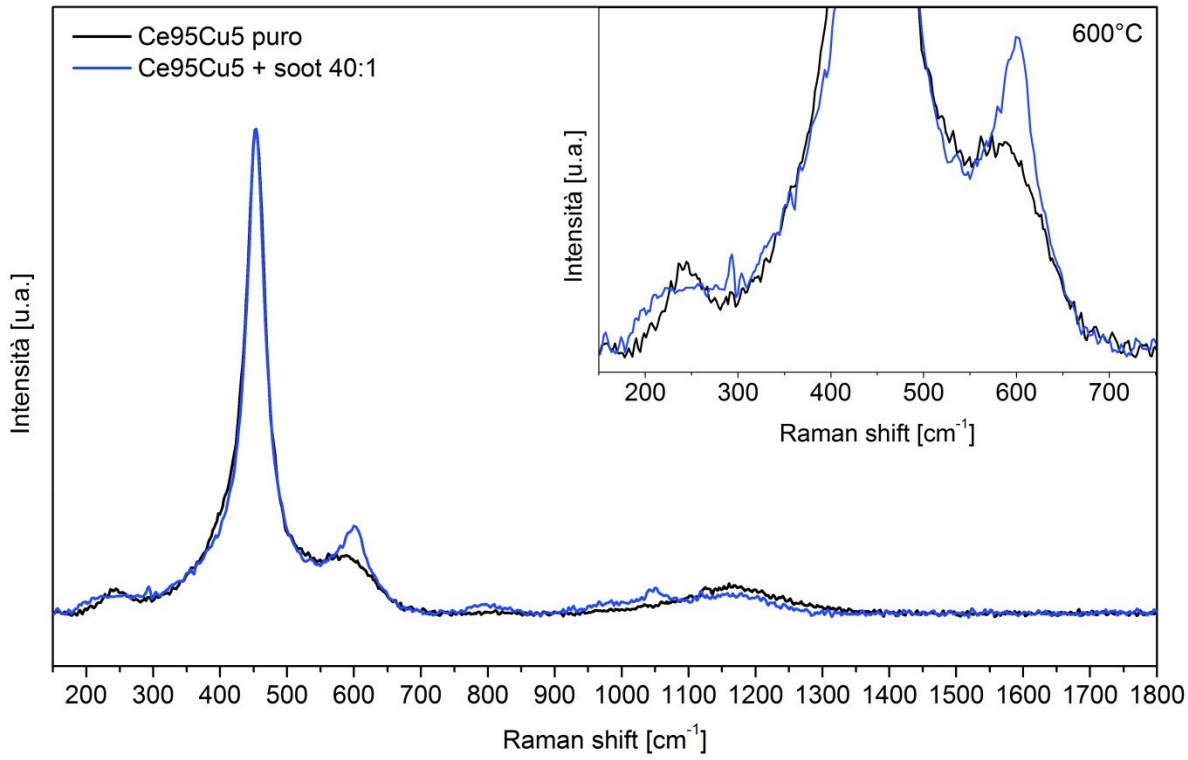

Figura 3.60: Spettri Raman acquisiti a 600 °C su Ce95Cu5 puro e con particolato in rapporto 40:1; nell'inserto è ingrandita la regione alla base del picco F2g

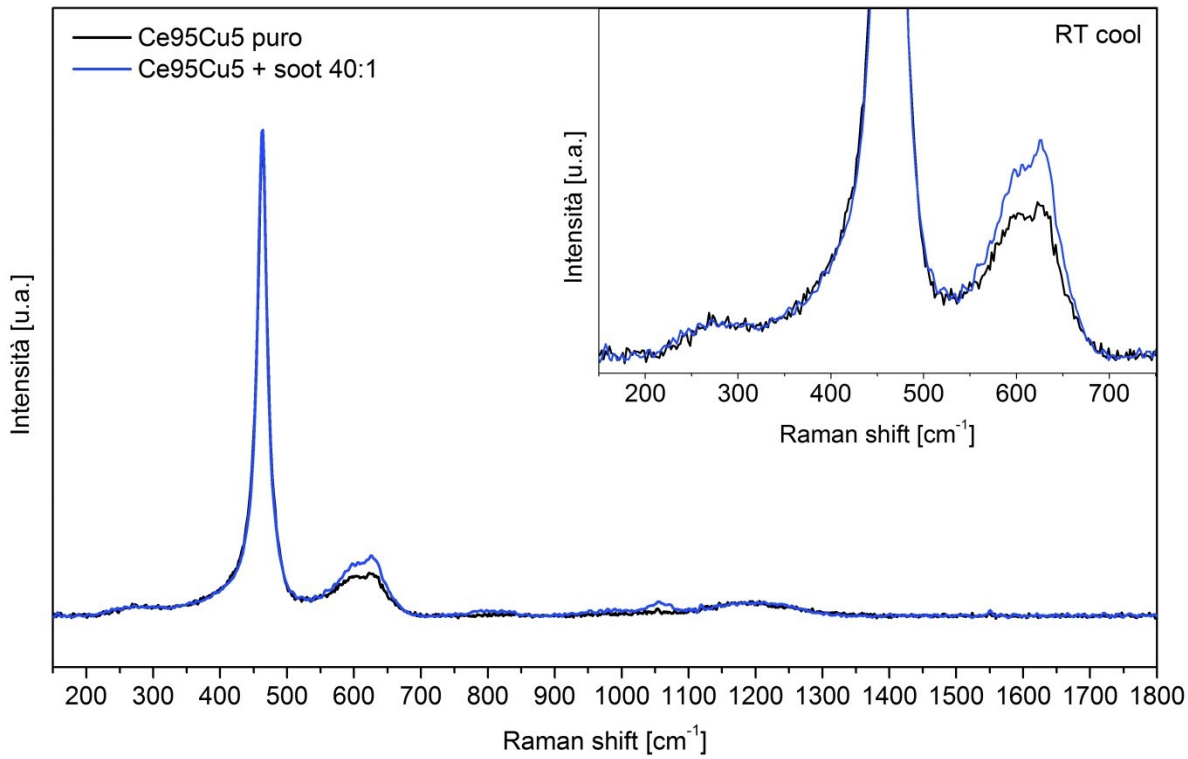

Figura 3.61: Spettri Raman acquisiti a temperatura ambiente dopo il raffreddamento a fine prova su Ce95Cu5 puro e con soot in rapporto 40:1; nell'inserto è ingrandita la regione alla base del picco F2g

Le variazioni negli spettri tra inizio e fine prova si possono quantificare andando a calcolare i rapporti fra le aree dei picchi dei difetti e l'area del picco principale. Dal momento che gli spettri dei campioni contenenti particolato sono parecchio rumorosi, la deconvoluzione dei due picchi D1 e D2 risulta complicata e meno affidabile: per questo motivo è preferibile fare confronti considerando la somma dei due rapporti tra aree, così non si rischia di commettere errori nel processo di separazione delle due componenti.

Nella tabella 3.13 sono riportati i rapporti tra le aree dei picchi dei difetti e l'area del picco principale calcolati per le tre prove a cui il campione Ce95Cu5 è stato sottoposto. Nelle due prove effettuate sul catalizzatore puro la banda dei difetti è cresciuta in modo simile, e il rapporto è aumentato del 24% circa in entrambi i casi. Al contrario, la crescita è stata decisamente maggiore durante la terza prova: sebbene all'inizio dell'analisi il rapporto tra le aree fosse molto simile a quello della prova sul catalizzatore puro in flusso d'aria, alla fine dell'analisi il rapporto risulta circa doppio di quello della prova sul catalizzatore puro in flusso d'aria; l'incremento del rapporto durante la terza prova risulta superiore al 145%, ed è quindi molto elevato se confrontato con il + 24% osservato durante le altre prove.

Dal momento che l'ossido rameico CuO presenta uno spettro Raman con un picco a circa 625 cm^{-1}, una possibile spiegazione della grande crescita dei picchi dei difetti potrebbe essere che durante il riscaldamento e la reazione per qualche motivo venga favorita la formazione di agglomerati di CuO in superficie[68]. Tuttavia, questa ipotesi è da scartare, in quanto negli spettri acquisiti sul campione Ce95Cu5 non compaiono gli altri picchi tipici dell'ossido rameico a circa 290 cm^{-1} e 340 cm^{-1}.

Un'altra possibile spiegazione per il fenomeno è che durante il riscaldamento vi sia effettivamente un aumento del numero di difetti nel reticolo della ceria, e che questi cambiamenti non siano del tutto reversibili una volta ritornati a temperatura ambiente. In questo caso, la reazione di conversione del particolato sembrerebbe allora favorire l'aumento del numero di difetti.

Tabella 3.13: Somma dei rapporti fra le aree dei picchi dei difetti e del picco F2g per gli spettri acquisiti sui campioni di Ce95Cu5 a temperatura ambiente all'inizio e alla fine della prova statica, della prova in flusso d'aria e della prova con particolato

Campione	**Somma dei rapporti tra aree D1/F2g + D2/F2g**		**Variazione**
	RT	RT cool	
Ce95Cu5 in prova statica	0,321	0,398	+ 24,0%
Ce95Cu5 in flusso d'aria	0,195	0,241	+ 23,6%
Ce95Cu5 + soot 40:1	0,196	0,481	+ 145,4%

Nelle figure 3.62, 3.63, 3.64, 3.65, 3.66 e 3.67 sono riportati alcuni confronti fra gli spettri acquisiti nel corso delle prove in rampa di temperatura sul campione Ce95Mn5 puro e sulla pastiglia di catalizzatore Ce95Mn5 e particolato in rapporto 40:1. I confronti sono stati effettuati a temperatura ambiente (RT), alla temperatura di inizio conversione (350 °C), ad una temperatura a cui la conversione è intermedia (375 °C), alla temperatura di fine conversione (425 °C), alla temperatura massima dopo la quale il riscaldamento è stato interrotto (600 °C) e a temperatura ambiente dopo la fine della prova (RT cool). Tutti gli spettri sono stati normalizzati rispetto al picco F2g della ceria. In ogni grafico sono presenti degli inserti, in cui vengono mostrati ingrandimenti degli spettri che consentono di osservare meglio il picco principale e la regione alla base del picco F2g, in cui sono visibili sia la banda larga del particolato sia i picchi dei difetti. Anche in questo caso, alcuni spettri per il catalizzatore Ce95Mn5 puro sono stati ottenuti dalla media di due spettri a temperatura leggermente superiore e inferiore a quella desiderata.

Osservando la figura 3.62, si può notare che la presenza del particolato rende lo spettro molto più rumoroso, per il solito motivo legato al maggiore assorbimento della luce. A temperatura ambiente sono ben visibili tutte le componenti legate alla presenza del particolato, e si può notare come l'intensità della banda centrata a circa 1600 cm^{-1}, assegnata alle vibrazioni nel reticolo ideale della grafite, sia superiore a quella del picco principale della ceria. Guardando l'inserto 3.62A, si vede che quando è presente il particolato il picco F2g è leggermente più largo, mentre la sua posizione è all'incirca la stessa in entrambi gli spettri. Nell'inserto 3.62B è possibile distinguere la banda larga a sinistra del picco principale. Nello stesso ingrandimento si può osservare anche la banda dei difetti, che sembra leggermente spostata verso Raman shift inferiori.

Nella figura 3.63 sono riportati gli spettri a 350 °C, considerata temperatura di inizio conversione in quanto da questo momento le bande del particolato iniziano a diminuire con maggiore velocità. Probabilmente però un po' di soot è già stato convertito, perché l'intensità della componente centrata a 1600 cm^{-1} è diminuita notevolmente rispetto a quella del picco principale della ceria, e inoltre nell'inserto 3.63B è già quasi scomparsa la banda larga sulla sinistra. Nell'ingrandimento 3.63A si vede che il picco F2g è più largo nello spettro acquisito durante le prove effettuate in presenza di particolato.

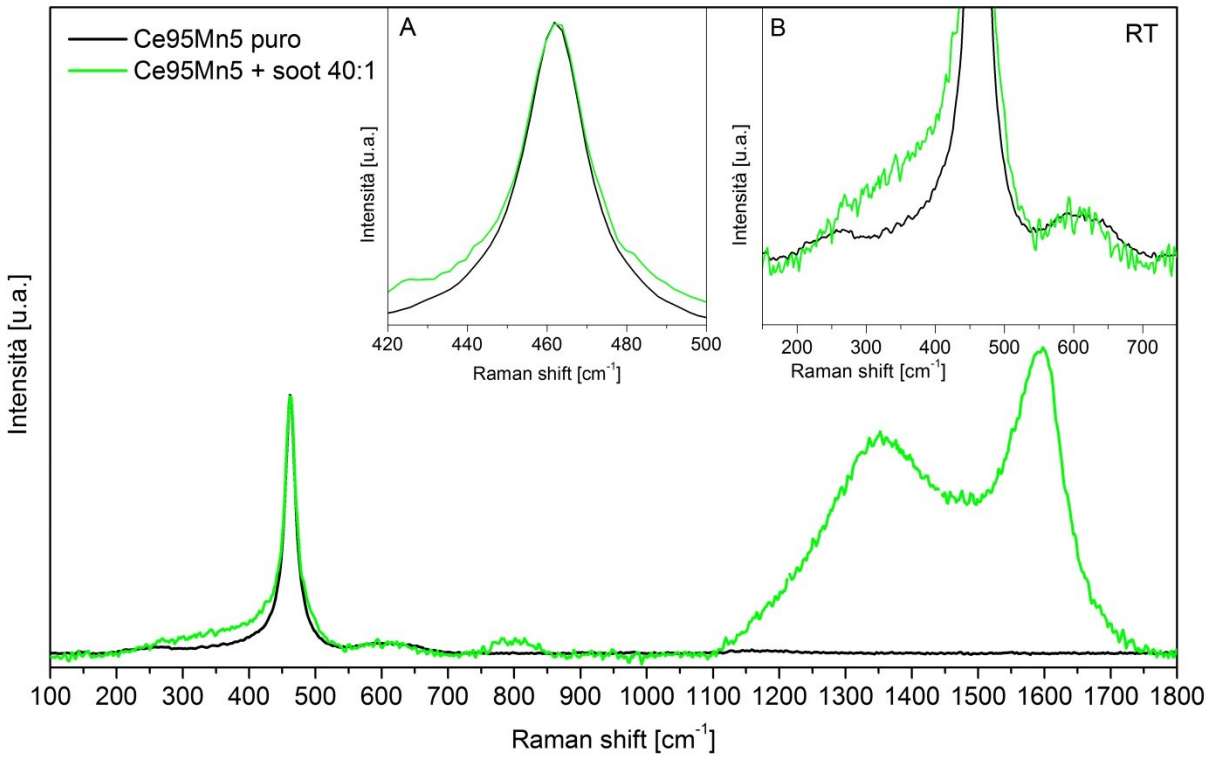

Figura 3.62: Spettri Raman acquisiti a temperatura ambiente su Ce95Mn5 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

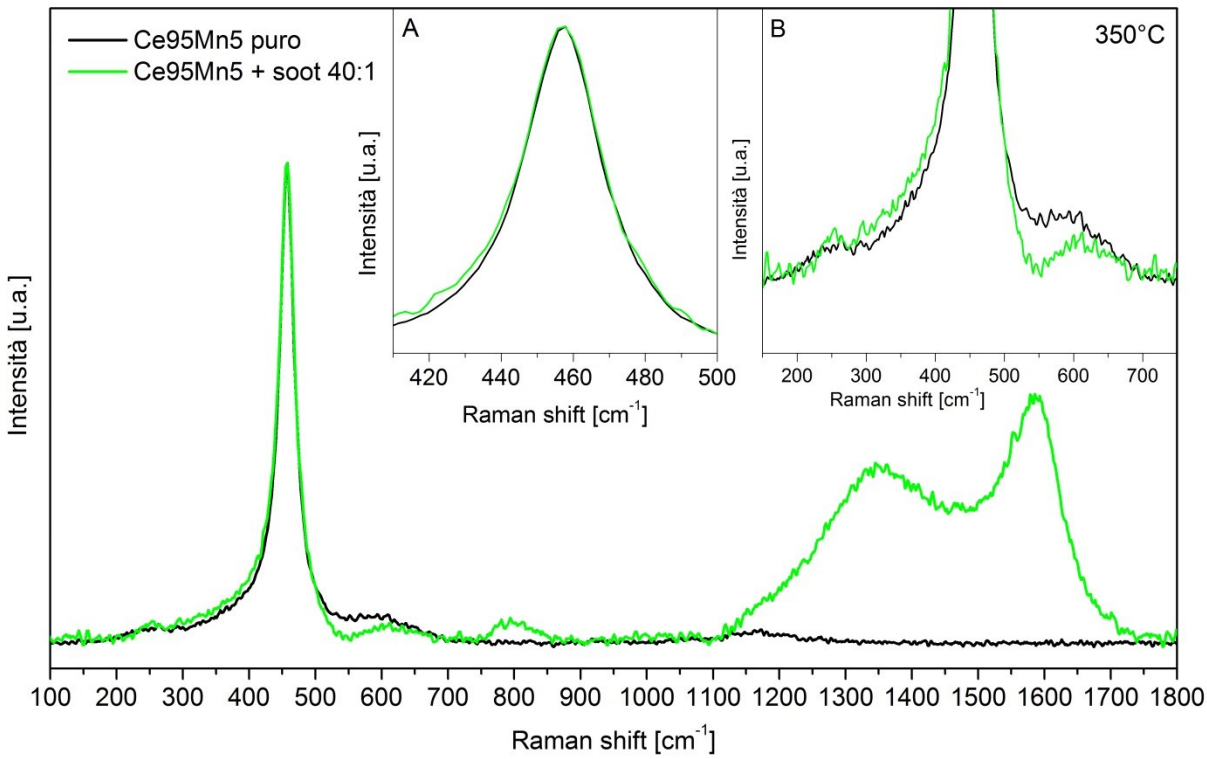

Figura 3.63: Spettri Raman acquisiti a 350 °C su Ce95Mn5 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

Nella figura 3.64 sono riportati gli spettri a 375 °C, temperatura alla quale è in corso la conversione del particolato. Le bande legate alla presenza del soot sono ancora ben visibili, sebbene la loro intensità sia inferiore rispetto a quella del picco principale della ceria. Nell'inserto 3.64A si può notare che i picchi F2g hanno larghezze più simili di prima. Osservando l'ingrandimento 3.64B, si vede che la banda larga del particolato è completamente scomparsa; le bande dei difetti sono simili.

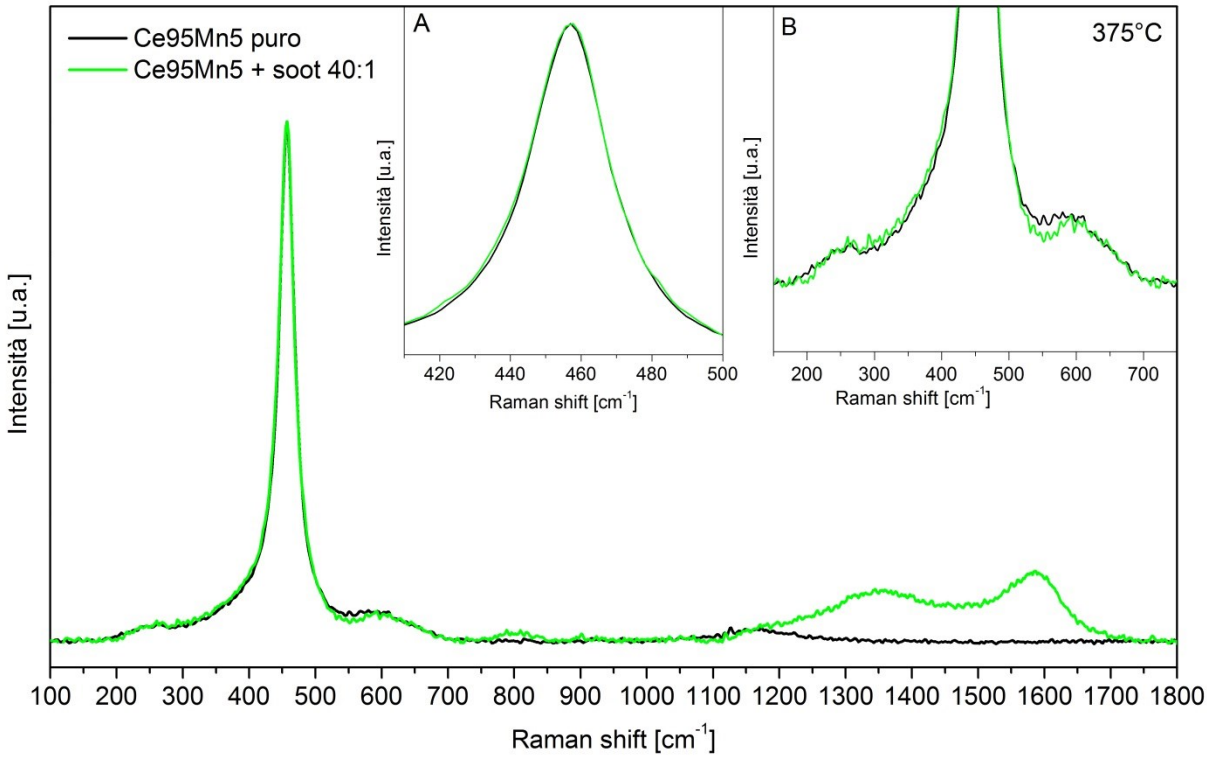

Figura 3.64: Spettri Raman acquisiti a 375 °C su Ce95Mn5 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

Nella figura 3.65 sono riportati gli spettri a 425 °C, considerata temperatura di fine conversione in quanto a questo punto le bande del particolato sono completamente scomparse. Nell'inserto 3.65A si può notare che i picchi F2g ora hanno larghezze corrispondenti: questo suggerisce che la differenza fosse dovuta alla presenza del particolato. Osservando l'ingrandimento 3.65B, si vede che le bande dei difetti sono simili.

Nella figura 3.66 sono riportati gli spettri a 600 °C, temperatura alla quale il riscaldamento è stato interrotto. Osservando l'inserto, non si notano differenze rilevanti tra le bande dei difetti.

Nella figura 3.67 sono riportati gli spettri acquisiti una volta ritornati a temperatura ambiente alla fine della prova. Osservando l'immagine si vede una buona corrispondenza tra gli spettri. Per quanto riguarda la banda dei difetti, non ci sono differenze significative: se si calcolano i rapporti tra le aree dei picchi dei difetti e l'area del picco F2g per i due spettri, si ottiene 0,179 per la prova in flusso d'aria sul catalizzatore puro e 0,162 per la prova in presenza di particolato.

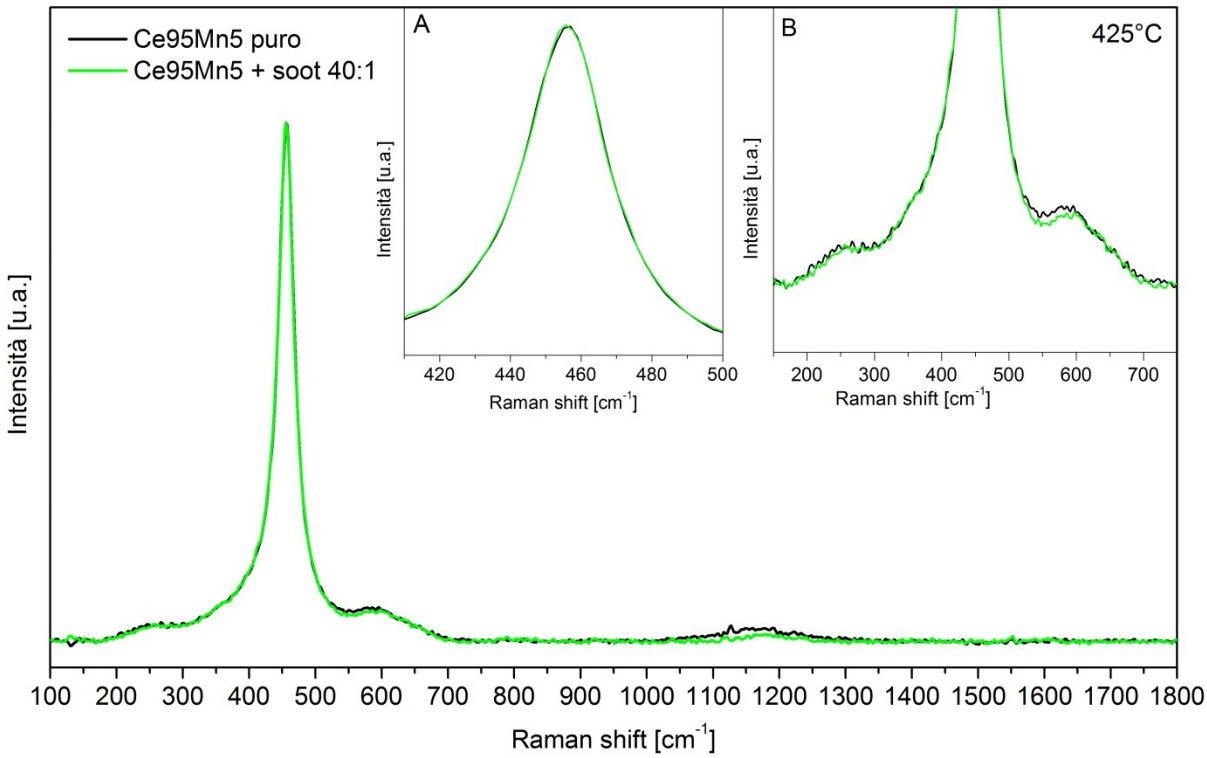

Figura 3.65: Spettri Raman acquisiti a 425 °C su Ce95Mn5 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

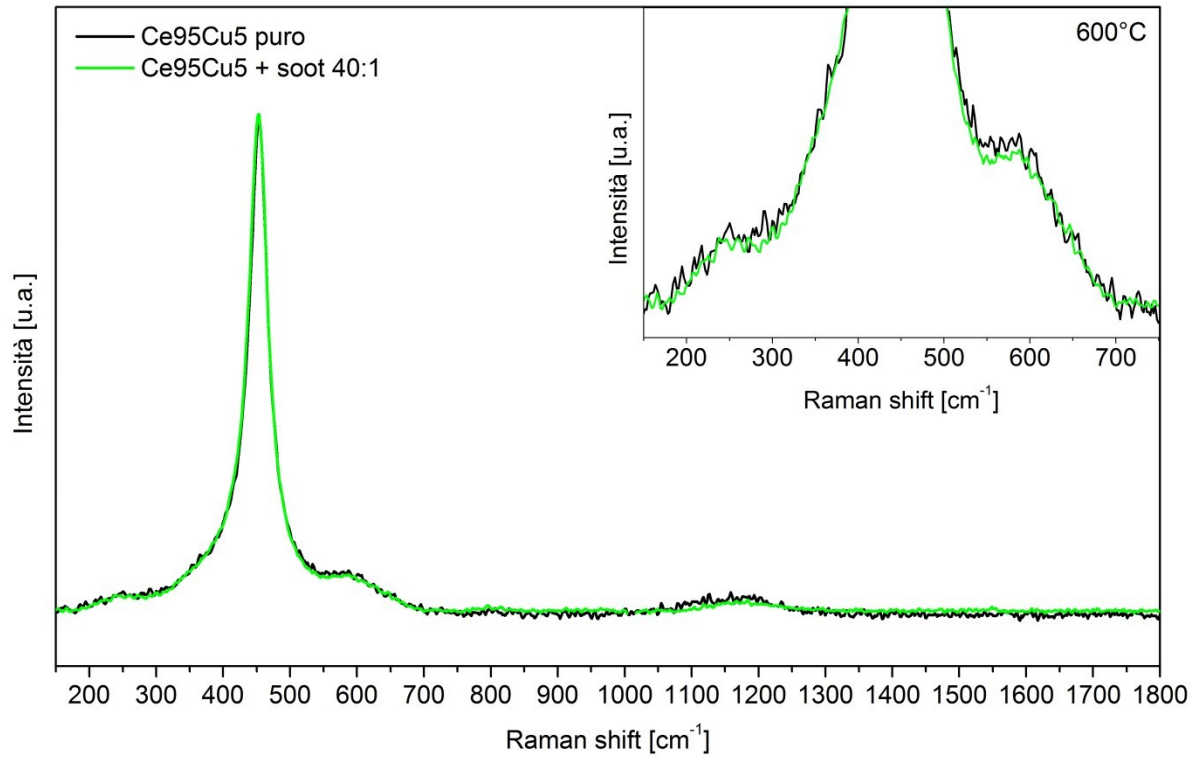

Figura 3.66: Spettri Raman acquisiti a 600 °C su Ce95Mn5 puro e con particolato in rapporto 40:1; nell'inserto è ingrandita la regione alla base del picco F2g

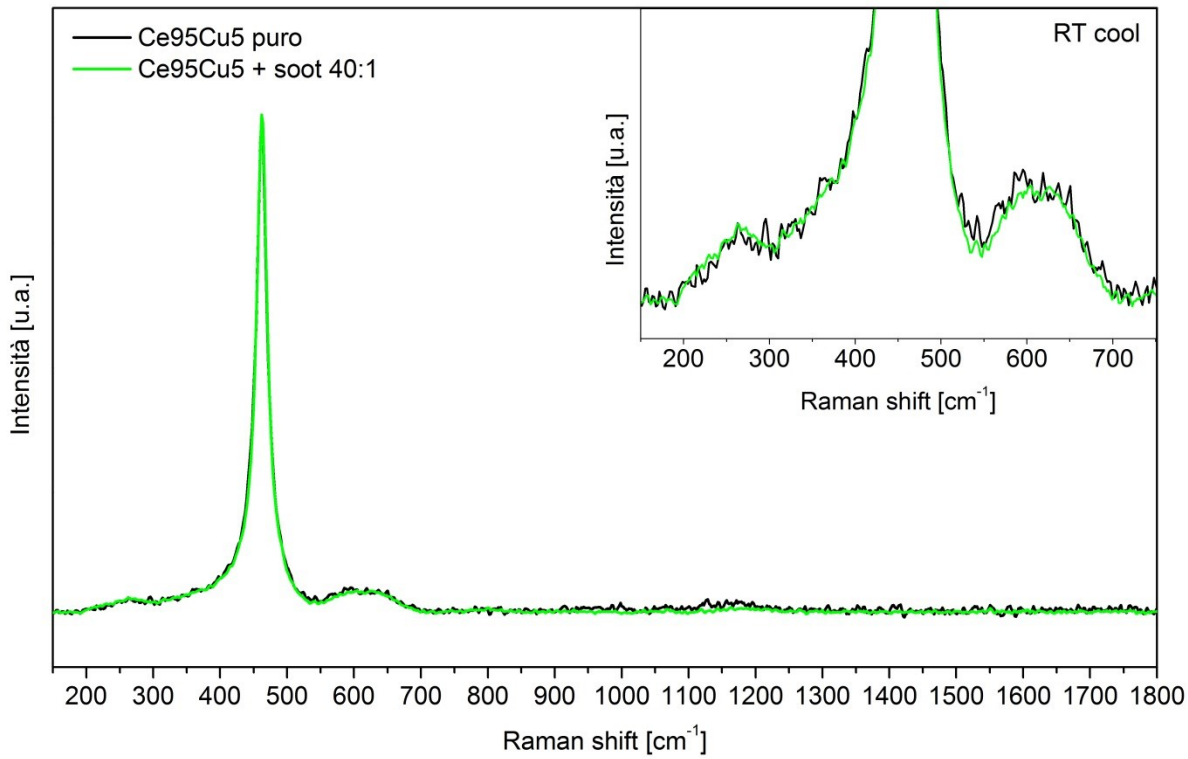

Figura 3.67: Spettri Raman acquisiti a temperatura ambiente dopo il raffreddamento a fine prova su Ce95Mn5 puro e con soot in rapporto 40:1; nell'inserto è ingrandita la regione alla base del picco F2g

Nelle figure 3.68, 3.69, 3.70, 3.71, 3.72 e 3.73 sono riportati alcuni confronti fra gli spettri acquisiti nel corso delle prove in rampa di temperatura sul campione Ce95Cu2.5Mn2.5 puro e sulla pastiglia di catalizzatore Ce95Cu2.5Mn2.5 e particolato in rapporto 40:1. I confronti sono stati effettuati a temperatura ambiente (RT), alla temperatura di inizio conversione (375 °C), ad una temperatura a cui la conversione è intermedia (400 °C), alla temperatura di fine conversione (450 °C), alla temperatura massima dopo la quale il riscaldamento è stato interrotto (600 °C) e a temperatura ambiente dopo la fine della prova (RT cool). Tutti gli spettri sono stati normalizzati rispetto al picco F2g della ceria. In ogni grafico sono presenti degli inserti, in cui vengono mostrati ingrandimenti degli spettri che consentono di osservare meglio il picco principale e la regione alla base del picco F2g, in cui sono visibili sia la banda larga del particolato sia i picchi dei difetti. Anche in questo caso, lo spettro per il catalizzatore Ce95Cu2.5Mn2.5 puro a 375 °C è stato ottenuto mediando gli spettri a 350 °C e a 400 °C.

Osservando la figura 3.68, si può notare che la presenza del particolato rende lo spettro molto più rumoroso. A temperatura ambiente sono ben visibili tutte le componenti legate alla presenza del particolato, e si può notare come l'intensità della banda centrata a circa 1600 cm^{-1}, assegnata alle vibrazioni nel reticolo ideale della grafite, sia ben superiore a quella del picco principale della ceria. Guardando l'inserto 3.68A, si vede che quando è presente il particolato il picco F2g è leggermente più largo ed è lievemente spostato verso valori di Raman shift inferiori, di circa 1 cm^{-1}. Nell'inserto 3.68B è possibile distinguere la banda larga a sinistra del picco principale. Nello stesso ingrandimento si può osservare anche la banda dei difetti, che sembra leggermente spostata verso Raman shift inferiori.

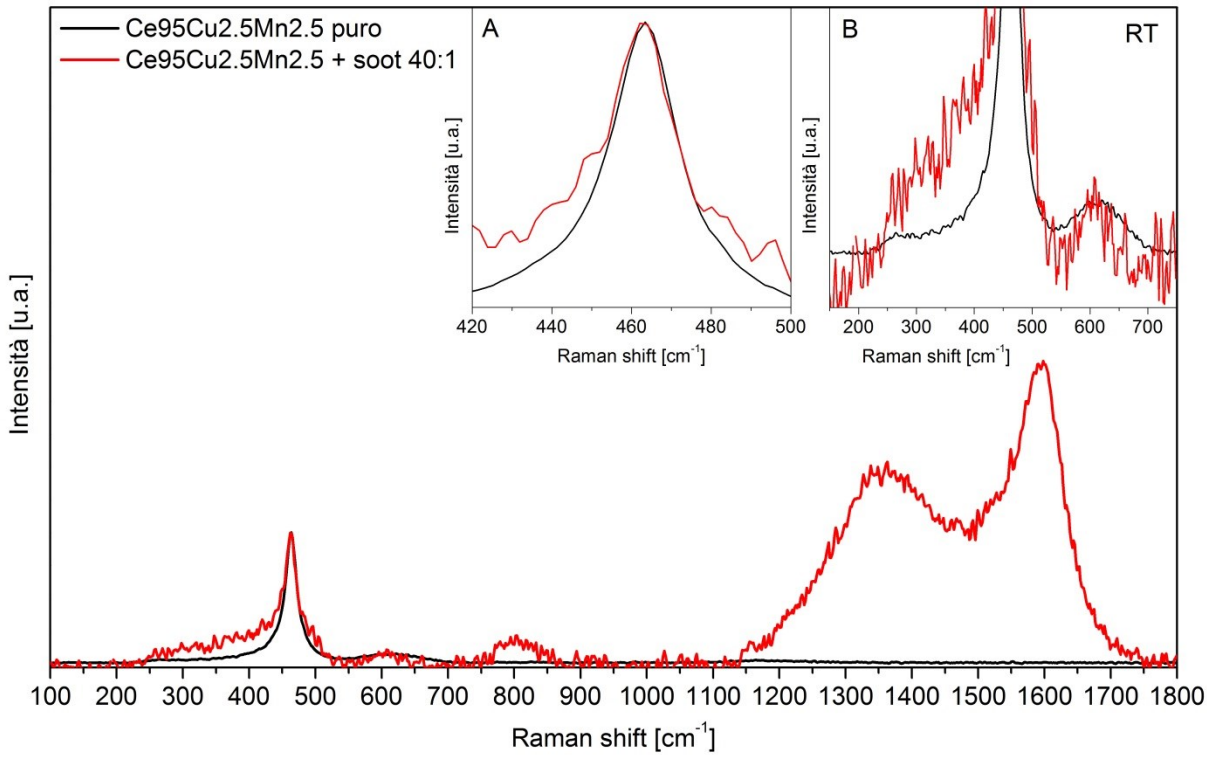

Figura 3.68: Spettri Raman acquisiti a temperatura ambiente su Ce95Cu2.5Mn2.5 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

Nella figura 3.69 sono riportati gli spettri a 375 °C, considerata temperatura di inizio conversione in quanto da questo momento le bande del particolato iniziano a diminuire con maggiore velocità. Probabilmente però un po' di soot è già stato convertito, perché l'intensità della componente centrata a 1600 cm^{-1} è diminuita notevolmente rispetto a quella del picco principale della ceria. Nell'ingrandimento 3.69A si vede che il picco F2g è più largo nello spettro acquisito durante le prove effettuate in presenza di particolato, ed è spostato verso Raman shift inferiori. Nell'inserto 3.69B si vede ancora la banda larga del soot.

Nella figura 3.70 sono riportati gli spettri a 400 °C, temperatura alla quale è in corso la conversione del particolato. Le bande legate alla presenza del soot sono ancora ben visibili, sebbene la loro intensità sia inferiore rispetto a quella del picco principale della ceria. Nell'inserto 3.70A si può notare che i picchi F2g hanno larghezze più simili di prima. Osservando l'ingrandimento 3.70B, si vede che la banda larga a sinistra è quasi scomparsa del tutto; tra le bande dei difetti non si evidenziano differenze rilevanti.

Nella figura 3.71 sono riportati gli spettri a 450 °C, considerata temperatura di fine conversione in quanto a questo punto le bande del particolato sono completamente scomparse. Nell'inserto 3.71A si può notare che i picchi F2g ora hanno larghezze corrispondenti: questo suggerisce che la differenza fosse dovuta alla presenza del particolato; è rimasto invece il lieve spostamento di circa 1 cm^{-1}, che è quindi una differenza da attribuire alle diverse condizioni nei due punti esaminati. Osservando l'ingrandimento 3.71B, si vede che la banda larga del soot è completamente scomparsa, e che le bande dei difetti sono simili.

Nella figura 3.72 sono riportati gli spettri a 600 °C, temperatura alla quale il riscaldamento è stato interrotto. Osservando l'inserto, non si notano differenze rilevanti tra le bande dei difetti.

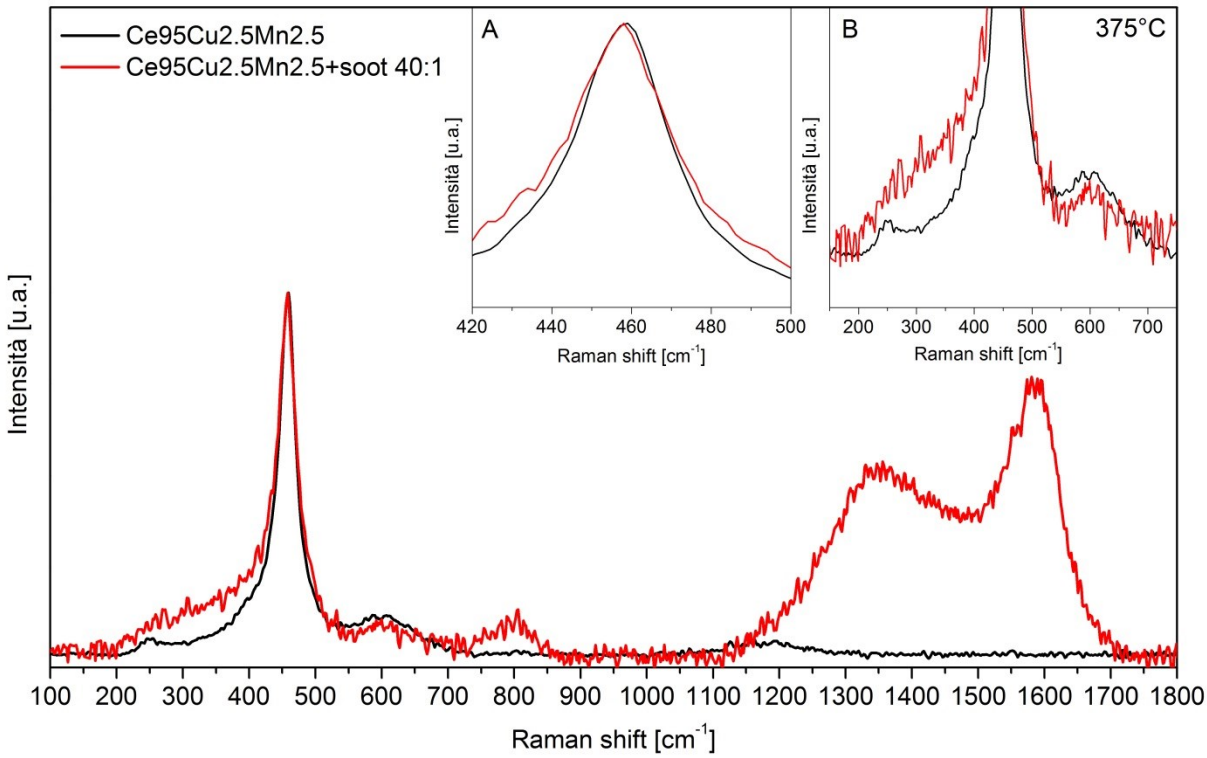

Figura 3.69: Spettri Raman acquisiti a 375 °C su Ce95Cu2.5Mn2.5 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

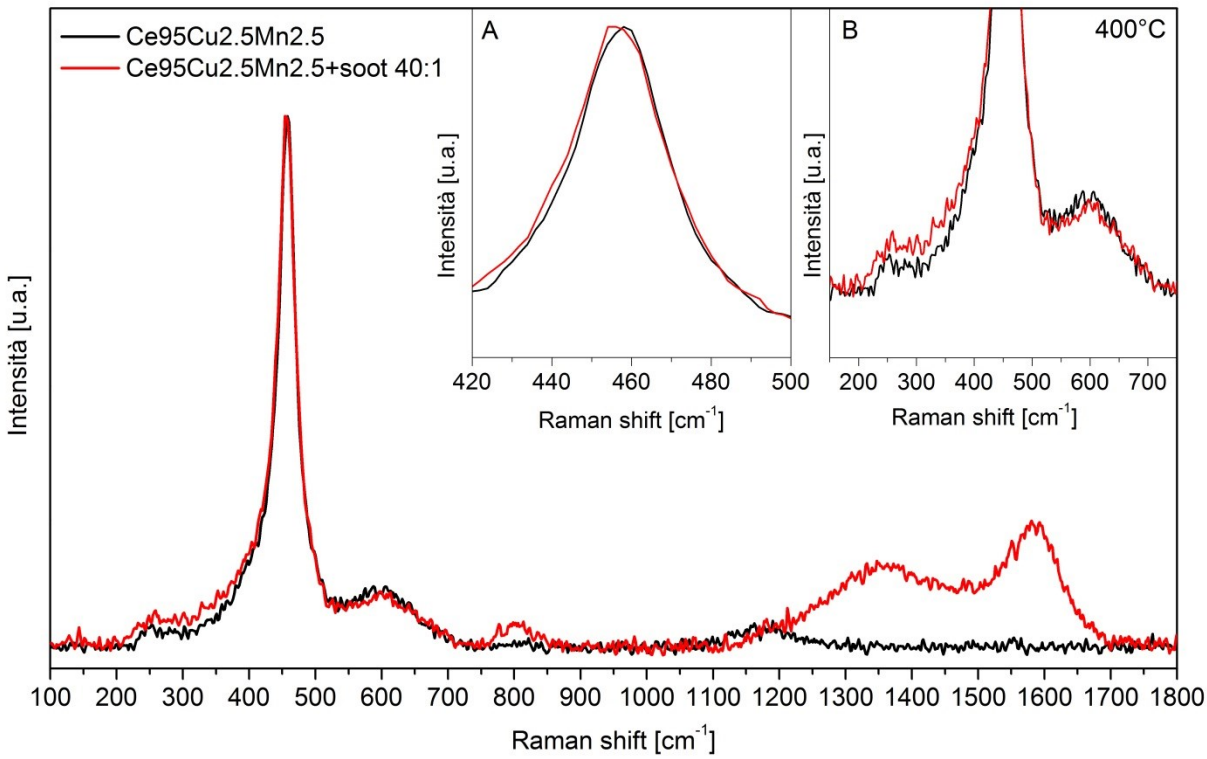

Figura 3.70: Spettri Raman acquisiti a 400 °C su Ce95Cu2.5Mn2.5 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

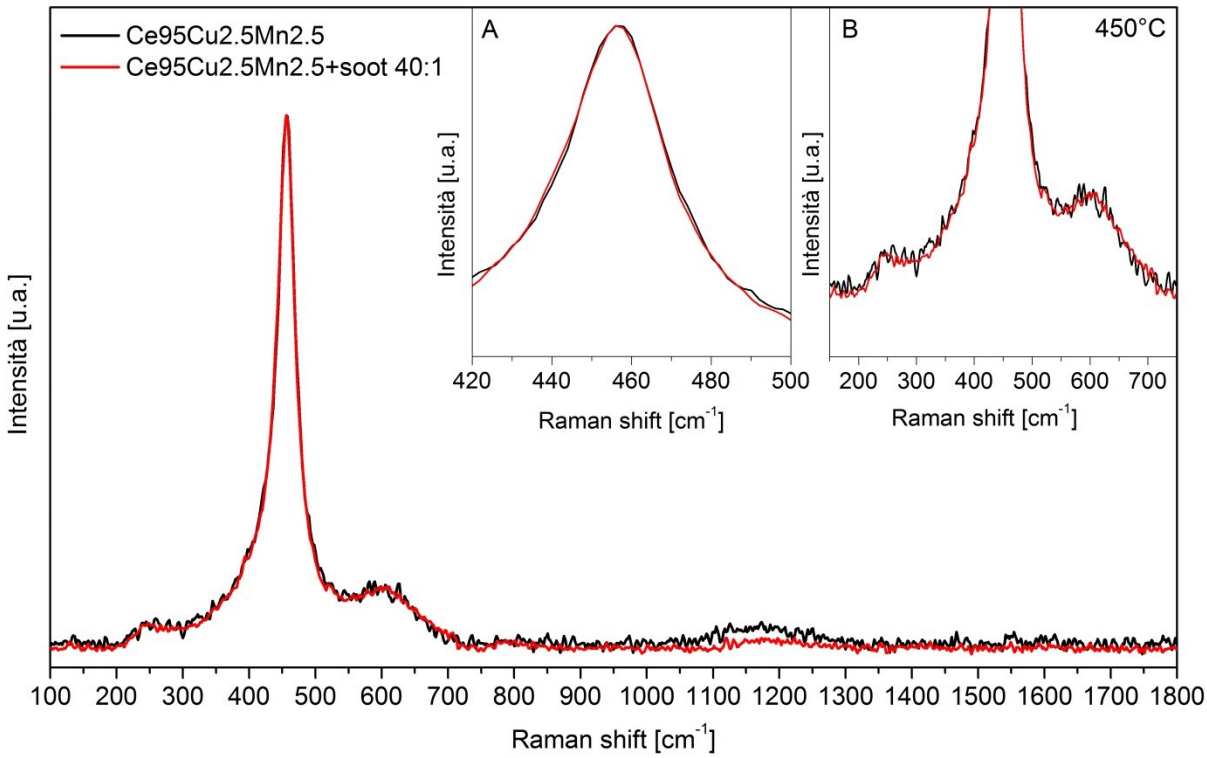

Figura 3.71: Spettri Raman acquisiti a 450 °C su Ce95Cu2.5Mn2.5 puro e con particolato in rapporto 40:1; negli inserti sono ingranditi il picco F2g (A) e la regione alla base del picco F2g (B)

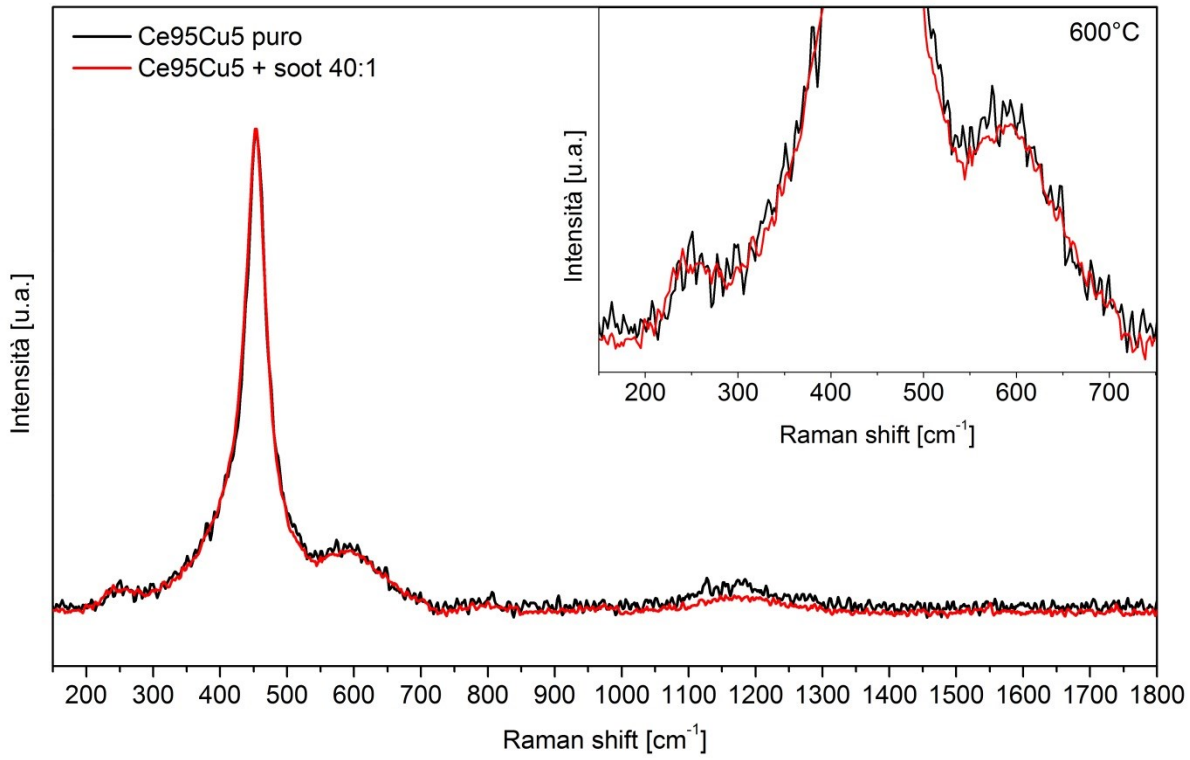

Figura 3.72: Spettri Raman acquisiti a 600 °C su Ce95Cu2.5Mn2.5 puro e con particolato in rapporto 40:1; nell'inserto è ingrandita la regione alla base del picco F2g

Nella figura 3.73 sono riportati gli spettri acquisiti una volta ritornati a temperatura ambiente alla fine della prova. Osservando l'immagine si vede una buona corrispondenza tra gli spettri. Per quanto riguarda i picchi dei difetti, non ci sono differenze significative.

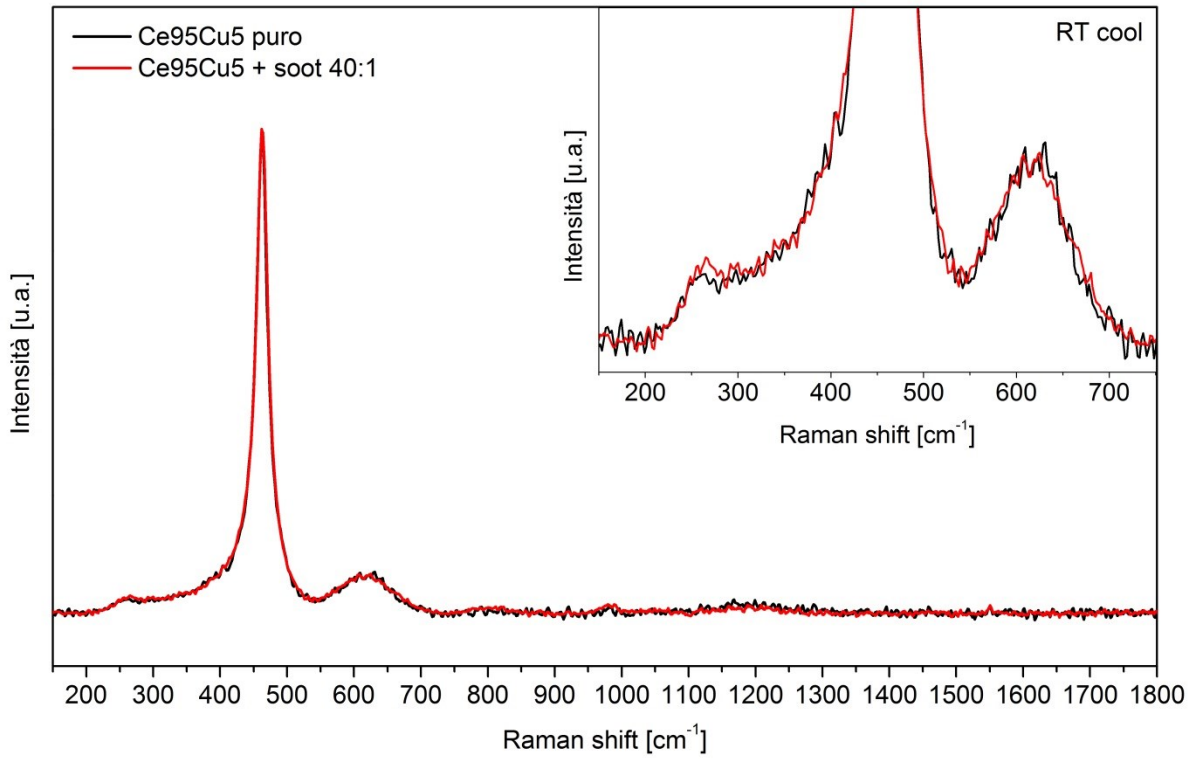

Figura 3.73: Spettri Raman acquisiti a temperatura ambiente dopo il raffreddamento a fine prova su Ce95Cu2.5Mn2.5 puro e con particolato in rapporto 40:1; nell'inserto è ingrandita la zona intorno al picco F2g

Analizzando gli spettri raccolti durante le prove in temperatura in presenza di particolato, è possibile comparare le prestazioni dei quattro catalizzatori in esame, per capire quale sia più attivo relativamente alla reazione di conversione del soot. Per poter fare questo confronto, sono state ricavate delle curve di conversione del particolato analoghe a quelle ottenute con i test di attività catalitica, riportate in figura 3.8. Queste curve sono state ricavate osservando l'evoluzione nel tempo del picco F2g della ceria, che diventa più intenso man mano che il soot viene convertito; per escludere gli effetti sui parametri del picco legati all'incremento temperatura, sono stati usati come confronto gli spettri ottenuti nel corso delle prove in flusso d'aria sullo stesso catalizzatore puro. Per ciascuna temperatura considerata, l'area del picco F2g nello spettro della prova condotta in presenza di particolato è stata divisa per l'area del picco F2g nello spettro della prova sul catalizzatore puro in flusso d'aria; questi rapporti sono poi stati normalizzati tra 0 e 1, ottenendo così una curva di conversione sigmoide con andamento crescente con la temperatura.

Per ottenere una curva analoga relativa all'ossidazione non catalitica del particolato, sono state fatte due prove in temperatura su una pastiglia di silice e particolato in rapporto 40:1; la silice è inerte, però permette di ricreare meglio le condizioni in cui il soot si trova durante le prove catalitiche. La prima prova è stata condotta in flusso d'aria, mentre la seconda in flusso d'azoto, così da individuare l'effetto della temperatura sulle bande del particolato quando la conversione è assente. Tramite integrazione, è stata calcolata l'area delle due bande principali del soot in ogni spettro; per ogni temperatura, l'area calcolata nello spettro registrato in flusso d'aria è stata divisa per l'area calcolata nello spettro

acquisito in flusso d'azoto. Questi rapporti sono infine stati normalizzati tra 0 e 1, ottenendo una curva di conversione crescente.

Le curve di conversione ottenute a partire dagli spettri Raman utilizzando il metodo precedentemente descritto sono riportate in figura 3.74. Guardando la figura, si può notare che la curva relativa all'ossidazione non catalitica del particolato è più irregolare, essendo stata calcolata considerando i cambiamenti nelle bande del particolato; questo spiega perché per i quattro catalizzatori sia stato usato un metodo diverso, basato sui cambiamenti nel picco F2g della ceria, che essendo più intenso consente di ottenere risultati più affidabili.

Osservando la figura 3.74 si può notare che tutti i catalizzatori consentono di abbassare notevolmente la temperatura di conversione del particolato rispetto al caso della reazione non catalizzata. Fra i quattro campioni Ce95Mn5 si dimostra essere il più attivo, a conferma dei risultati ottenuti nel corso delle prove di attività catalitica. Ce95Cu5 e Ce95Cu2.5Mn2.5 hanno prestazioni molto simili. Inaspettatamente, la ceria pura risulta essere il catalizzatore meno attivo, a differenza di quanto osservato nel corso dei test catalitici.

Tutte le curve sono spostate a temperature inferiori rispetto alle curve ottenute con i test catalitici, per via delle diverse condizioni utilizzate: infatti, le prove Raman sono state effettuate con un rapporto catalizzatore su particolato 40:1 e con un flusso d'aria, mentre nei test catalitici sono stati utilizzati un rapporto catalizzatore su particolato 9:1 e un flusso di circa 10% di ossigeno in azoto. Poiché le condizioni in cui sono stati condotti i test catalitici sono meno favorevoli all'ossidazione del particolato, per raggiungere la stessa conversione delle prove Raman sono richieste temperature maggiori.

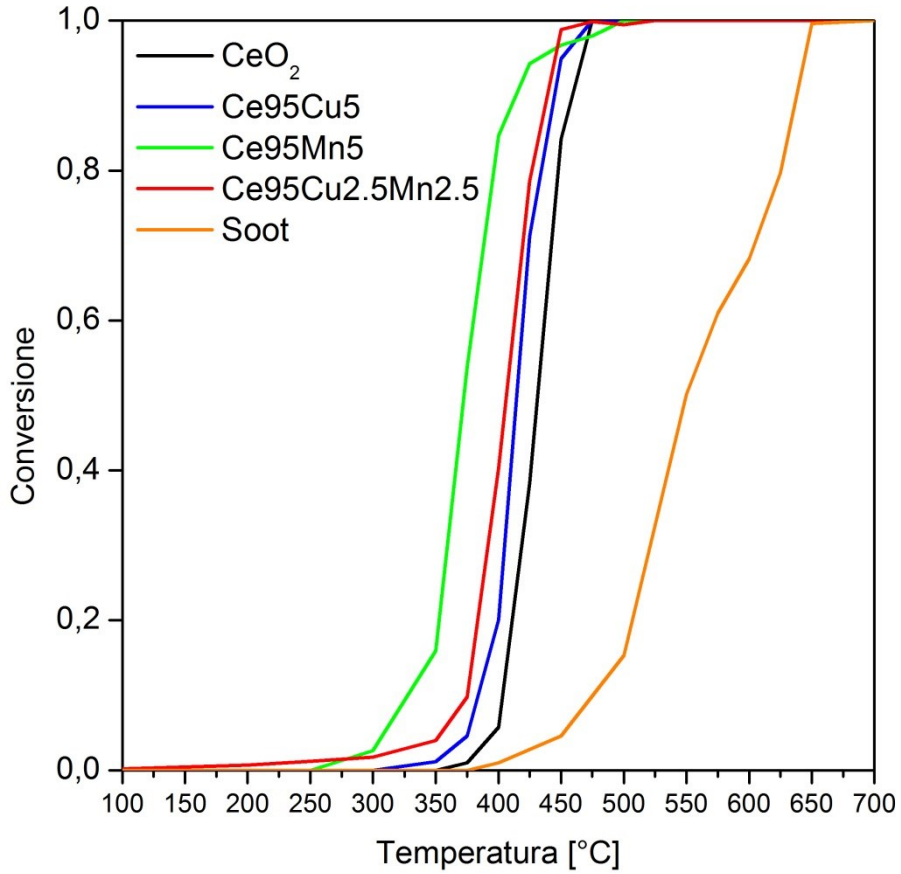

Figura 3.74: Conversione del particolato al variare della temperatura calcolata a partire dagli spettri Raman

Nella figura 3.75 vengono invece riportate le curve di conversione ottenute dall'elaborazione dei dati ottenuti con l'analizzatore di CO e CO2 in cui è stato fatto passare il flusso uscente dalla cella Linkam. Le curve sono molto simili, probabilmente a causa della bassa portata di gas e della piccola quantità di particolato presente nelle pastiglie, pertanto il confronto si rivela poco affidabile.

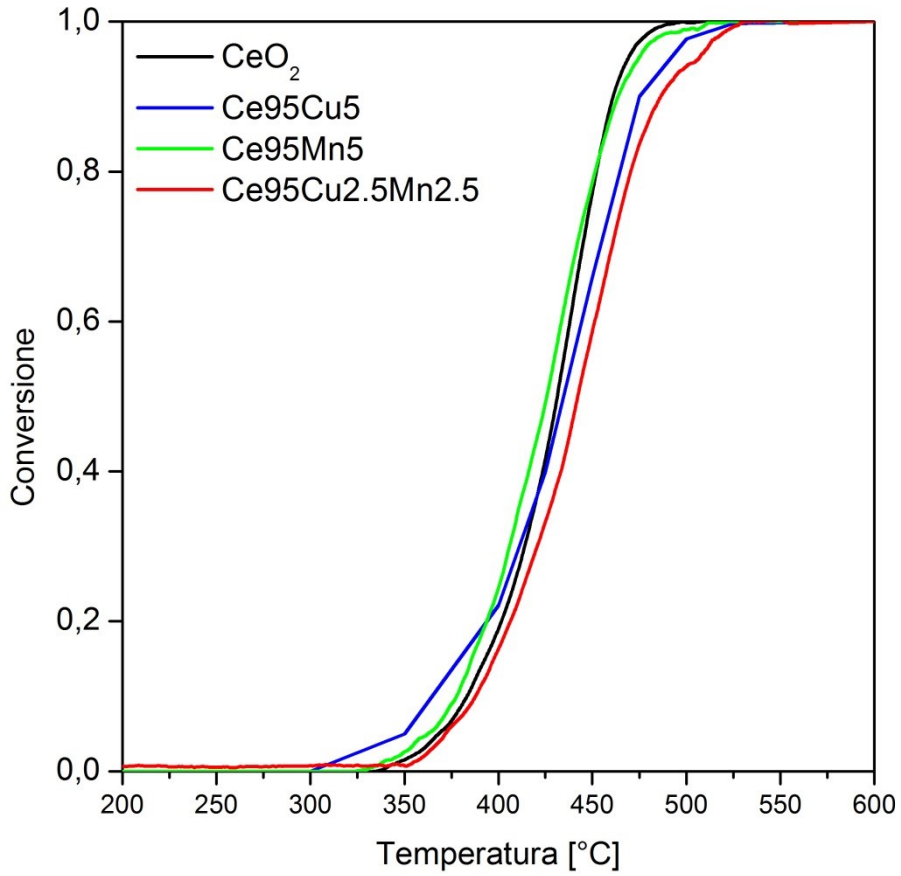

Figura 3.75: Conversione del soot al variare della temperatura calcolata con i dati raccolti dall'analizzatore

4. Conclusioni

Quattro diversi catalizzatori nanostrutturati a base di ceria sono stati sintetizzati tramite il metodo idrotermale: un campione è costituito da ceria pura, mentre gli altri sono costituiti da ceria dopata con 5% di rame, con 5% di manganese, e con 2,5% di rame più 2,5% di manganese insieme. I quattro catalizzatori sono stati studiati utilizzando differenti tecniche, per valutare come l'aggiunta di elementi dopanti modifichi le proprietà della ceria; particolare attenzione è stata posta allo studio dei difetti presenti sulla superficie dei campioni, che sono stati indagati utilizzando la spettroscopia Raman.

Dalle analisi Raman a temperatura ambiente è stato riscontrato un maggior numero di difetti nei catalizzatori dopati: l'aggiunta di rame e manganese è associata ad un incremento del numero di difetti intrinseci già presenti nella ceria pura, ma induce anche la formazione di nuovi difetti estrinseci. In particolare, i due catalizzatori dopati con rame sono risultati più ricchi di difetti rispetto al campione dopato con manganese. I campioni più ricchi di vacanze di ossigeno e difetti superficiali si sono rivelati anche i più attivi per la reazione di ossidazione del monossido di carbonio, confermando come la presenza di difetti abbia un effetto positivo sulla conversione del CO.

Mediante l'uso di un'apposita cella, sono stati registrati spettri Raman su pastiglie di catalizzatori mantenute in flusso d'aria e sottoposte a riscaldamento, per capire quali effetti abbia la temperatura sui difetti. Grazie a queste prove è stato dimostrato che un riscaldamento fino a 700 °C non apporta modifiche significative alla struttura del catalizzatore. Fa eccezione il campione di ceria dopata con il 5% rame denominato Ce95Cu5, per il quale sono state osservate differenze negli spettri Raman dopo il riscaldamento che sembrano indicare un aumento notevole nel numero di difetti. In particolare, sembra crescere la componente a più alti Raman shift, la cui assegnazione è ancora oggetto di discussione in letteratura.

Il comportamento dei catalizzatori è stato valutato anche durante la reazione di ossidazione catalitica del particolato, registrando spettri Raman su pastiglie di catalizzatore e soot mantenute in flusso d'aria e sottoposte a riscaldamento; questo utilizzo innovativo della spettroscopia Raman può essere definito "in operando", dal momento che il catalizzatore è stato analizzato proprio durante la reazione, e che questa è stata condotta in condizioni simili a quelle reali. Non sono state rilevate differenze significative tra gli spettri acquisiti durante queste prove e quelli registrati nel corso delle prove sui catalizzatori puri. Fa di nuovo eccezione il catalizzatore dopato con rame, in cui si registra un aumento dei picchi dei difetti ben superiore a quello provocato dal solo riscaldamento; questo evento potrebbe essere legato alla formazione di nuovi difetti in seguito alla reazione di conversione del particolato.

Dall'analisi degli spettri Raman acquisiti a diverse temperature sulle pastiglie di catalizzatore e soot sono state ricavate delle curve di conversione che possono essere confrontate con quelle ottenute con i test di ossidazione catalitica del particolato. Poiché si ottiene un buon riscontro tra le curve ricavate nei due diversi tipi di prove, anche la spettroscopia Raman può essere utilizzata per confrontare l'attività di catalizzatori diversi. In entrambi i tipi di prove, il catalizzatore dopato con manganese è risultato il più attivo verso l'ossidazione del particolato; questo suggerisce che nel caso di questa reazione il numero di difetti sia meno importante di altri fattori, come l'intensità del contatto tra catalizzatore e soot oppure la morfologia: in effetti, il campione Ce95Mn5 si presenta in forma di nanocubi ed espone piani reticolari a bassi indici di Miller, che favoriscono maggiormente la reazione di conversione del particolato.

In futuro, sarebbe interessante eseguire nuove indagini per capire quali tipi di difetti si producano nel campione Ce95Cu5 in seguito al riscaldamento e in seguito alla reazione di ossidazione del particolato, così da poter definire un'assegnazione completa per le varie componenti negli spettri Raman. Inoltre, potrebbero essere eseguite nuove analisi Raman "in operando" per studiare l'ossidazione del monossido di carbonio, che è una reazione maggiormente influenzata dalla presenza di difetti nel catalizzatore.

5. Riferimenti bibliografici

[1] Raub J. A., Mathieu-Nolf M., Hampson N. B., Thom S. R., 2000, Carbon monoxide poisoning – a public health perspective. *Toxicology* **145**, 1–14.

[2] Chen R., Pan G., Zhang Y., Xu Q., Zeng G., Xu X., Chen B., Kan H., 2011, Ambient carbon monoxide and daily mortality in three Chinese cities: The China Air Pollution and Health Effects Study (CAPES). *Science of the Total Environment* **409**, 4923–4928.

[3] Li X., Yang Y., Xu X., Xu C., Hong J., 2016, Air pollution from polycyclic aromatic hydrocarbons generated by human activities and their health effects in China. *Journal of Cleaner Production,* **112**, 1360–1367.

[4] Latza U., Gerdes S., Baur X., 2009, Effects of nitrogen dioxide on human health: Systematic review of experimental and epidemiological studies conducted between 2002 and 2006. *Int. J. Hyg. Environ. Health,* **212**, 271–287.

[5] Chen R., Samoli A., Wong C., Huang W., Wang Z., Chen B., Kan H., 2012, Associations between short-term exposure to nitrogen dioxide and mortality in 17 Chinese cities: The China Air Pollution and Health Effects Study (CAPES). *Environment International* **45**, 32–38.

[6] Carugno M., Consonni D., Randi G., Catelan D., Grisotto L., Bertazzi P. A., Biggeri A., Baccini M., 2016, Air pollution exposure cause-specific deaths and hospitalizations in a highly polluted Italian region. *Environmental Research* **147**, 415–424.

[7] Chen R., Huang W., Wong C., Wang Z., Thach T. Q., Chen B., Kan H., 2012, Short-term exposure to sulfur dioxide and daily mortality in 17 Chinese cities: The China air pollution and health effects study (CAPES). *Environmental Research,* **118**, 101–106.

[8] Ma Y., Chen R, Pan G., Xu X., Song W., Chen B., Kan H., 2011, Fine particulate air pollution and daily mortality in Shenyang, China. *Science of the Total Environment*, **409**, 2473–2477.

[9] Valavanidis A., Fiotakis K., Vlachogianni T., 2008, Airborne Particulate Matter and Human Health: Toxicological Assessment and Importance of Size and Composition of Particles for Oxidative Damage and Carcinogenic Mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health*, Part C, **26**, 339–362.

[10] Englert N., 2004, Fine particles and human health – a review of epidemiological studies. *Toxicology Letters*, **149**, 235–242.

[11] Pardo M., Porat Z., Rudich A., Schauer J. J., Rudich Y, 2016, Repeated exposures to roadside particulate matter extracts suppresses pulmonary defense mechanisms, resulting in lipid and protein oxidative damage. *Environmental Pollution*, **210**, 227–237.

[12] Sun Y., Zhuang G., Wang Y., Han L., Guo J., Dan M., Zhang W., Wang Z., Hao Z., 2004, The air-borne particulate pollution in Beijing – concentration, composition, distribution and sources. *Atmospheric Environment*, **38**, 5991–6004.

[13] Van Setten B. A. A. L., Makkee M., Moulijn J. A., 2001, Science and technology of catalytic diesel particulate filters. *Catalysis Reviews*, **43**, 489–564.

[14] Fino D., 2007, Diesel emission control: catalytic filters for particulate removal. *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**, 93–100.

[15] Adler J., 2005, Ceramic Diesel Particulate Filters. *Int. J. Appl. Ceram. Technol*., **2**, 429–439.

[16] Di Sarli V., Landi G., Lisi L., Di Benedetto A., 2017, Ceria-Coated Diesel Particulate Filters for Continuous Regeneration. *AIChE Journal*, **63** (8), 3442–3449.

[17] Trovarelli A., de Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G., 1999, The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catalysis Today*, **50**, 353–367.

[18] Mullins D. R., 2015, The surface chemistry of cerium oxide. *Surface Science Reports*, **70**, 42–85.

[19] Kim K., Han J. W., 2017, Mechanistic study for enhanced CO oxidation activity on (Mn,Fe) co-doped CeO_2(111). *Catalysis Today*, **293–294**, 82–88.

[20] Miceli P., Bensaid S., Russo N., Fino D., 2014, CeO_2-based catalysts with engineered morphologies for soot oxidation to enhance soot-catalyst contact. *Nanoscale Research Letters*, **9:**254.

[21] Fino D., Bensaid S., Piumetti M., Russo N., 2016, A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: from powder catalysts to structured reactors. *Applied Catalysis A: General*, **509**, 75–96.

[22] Ganduglia-Pirovano M. V., Hofmann A., SauerJ., 2007, Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Surface Science Reports*, **62**, 219–270.

[23] Bensaid S., Piumetti M., Novara C., Giorgis F., Chiodoni A., Russo N., Fino D., 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*, **11**:494.

[24] Thomas J. M., Thomas W. J., 1967, Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, Londra.

[25] Trovarelli A., 1999, Structural and Oxygen Storage/Release Properties of CeO_2-Based Solid Solutions. *Comments on Inorganic Chem*istry, **20**:4-6, 263-284.

[26] Westermann A., Geantet C., Vernoux P., Loridant S., 2016, Defects band enhanced by resonance Raman effect in praseodymium doped CeO_2. *J. Raman Spectrosc*., **47**, 1276–1279.

[27] Nakajima A., Yoshihara A., Ishigame M., 1994, Defect-induced Raman spectra in doped CeO_2. *Physical Review B*, **50** (18), 13297–13307.

[28] Taniguchi T., Watanabe T., Sugiyama N., Subramani A. K., Wagata H., Matsushita N., Yoshimura M., 2009, Identifying Defects in Ceria-Based Nanocrystals by UV Resonance Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C,* **113** (46), 19789–19793.

[29] D'Angelo A. M., Liu A. C. Y., Chaffee A. L., 2016, Oxygen Uptake of Tb−CeO_2: Analysis of Ce^{3+} and Oxygen Vacancies. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 14382−14389.

[30] Sahoo T. R., Armandi M., Arletti R., Piumetti M., Bensaid S., Manzoli M., Panda S. R., Bonelli B., 2017, Pure and Fe-doped CeO_2 nanoparticles obtained by microwave assisted combustion synthesis: Physico-chemical properties ruling their catalytic activity towards CO oxidation and soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, **211**, 31–45.

[31] Gamarra D., Munuera G., Hungria A. B., Fernandez-Garcia M., Conesa J. C., Midgley P. A., Wang X. Q., Hanson J. C., Rodriguez J. A., and Martinez-Arias A., 2007, Structure-Activity Relationship in Nanostructured Copper-Ceria-Based Preferential CO Oxidation Catalysts. *J. Phys. Chem. C,* **111***,* 11026-11038.

[32] García Pintos D., Juan A., Irigoyen B., 2013, Mn-Doped CeO_2: DFT+U Study of a Catalyst for Oxidation Reactions. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18063−18073.

[33] Narayana B. L., Mukri B. D., Ghosal P., Subrahmanyam C., 2016, Mn Ion substituted CeO_2 Nano spheres for Low Temperature CO Oxidation: The Promoting Effect of Mn Ions. *Chemistry Select*, **1**, 3150 – 3158.

[34] Kitajima M., 1997, Defects in crystals studied by Raman scattering. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **22**:4, 275-349.

[35] Kudelski A., 2008, Analytical applications of Raman spectroscopy. *Talanta*, **76**, 1–8.

[36] Ruchita S. D., Agrawal Y. K., 2011, Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy*, **57**, 163– 176.

[37] Choi Y. M., Abernathy H., Chen H. T., Lin M. C., Liu M., 2006, Characterization of O_2–CeO_2 Interactions Using In Situ Raman Spectroscopy and First-Principle Calculations. *ChemPhysChem*, **7**, 1957–1963.

[38] Perkowitz S., 1993, *Optical characterization of semiconductors*, Academic Press, Londra.

[39] Shannon R. D., 1976, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Study of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.*, A **32**, 751–767.

[40] Chena D., He D., Lu J., Zhong L., Liu F., Liu J., Yu J., Wan G., He S., Luo Y., 2017, Investigation of the role of surface lattice oxygen and bulk lattice oxygen migration of cerium-based oxygen carriers: XPS and designed H_2-TPR characterization. *Applied Catalysis B: Environmental*, **218**, 249–259.

[41] Konsolakis M., Carabineiro S. A. C., Marnellos G. E., Asad M. F., Soares O. S. G. P., Pereira M. F. R, Órfão J. J. M., Figueiredo J. L., 2017, Volatile organic compounds abatement over copper-based catalysts: Effect of support. *Inorganica Chimica Acta*, **455**, 473–482.

[42] Piumetti M., Bensaid S., Fino D., Russo N., 2016, Nanostructured ceria-zirconia catalysts for CO oxidation: Study on surface properties and reactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **197**, 35–46.

[43] Piumetti M., Andana T., Bensaid S., Fino D., Russo N., Pirone R., 2017, Ceria-Based Nanomaterials as Catalysts for CO Oxidation and Soot Combustion: Effect of Zr-Pr Doping and Structural Properties on the Catalytic Activity. *AIChE Journal*, **63** (1), 216–225.

[44] Piumetti M., Bensaid S., Andana T., Dosa M., Novara C., Giorgis F., Russo N., Fino D., 2017, Nanostructured Ceria-Based Materials: Effect of the Hydrothermal Synthesis Conditions on the Structural Properties and Catalytic Activity. *Catalysts*, **7**, 174;

[45] Agarwal S., Lefferts L., Mojet B. L., Ligthart D. A. J. M., Hensen E. J. M., Mitchell D. R. G., Erasmus W. J., Anderson B. G., Olivier E. J., Neethling J. H., Datye A. K., 2013, Exposed Surfaces on Shape-Controlled Ceria Nanoparticles Revealed through AC-TEM and Water–Gas Shift Reactivity. *ChemSusChem*, **6**, 1898-1906.

[46] Piumetti M., Andana T., Bensaid S., Russo N., Fino D., Pirone R., 2016, Study on the CO Oxidation over Ceria-Based Nanocatalysts. *Nanoscale Research Letters*, **11**:165.

[47] Piumetti M., Bensaid S., Russo N., Fino D., 2015, Nanostructured ceria-based catalysts for soot combustion: Investigations on the surface sensitivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **165**, 742–751.

[48] Aneggi E., Wiater D., de Leitenburg C., Llorca J., Trovarelli A., 2014, Shape-Dependent Activity of Ceria in Soot Combustion. *ACS Catalysis*, **4**, 172−181.

[49] Ta N., Liu J., Shen W., 2013, Tuning the shape of ceria nanomaterials for catalytic applications. *Chinese Journal of Catalysis*, **34**, 838–850.

[50] Wu Z., Li M., Howe J., Meyer H. M., Overbury S. H., 2010, Probing Defect Sites on CeO_2 Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O_2 Adsorption. *Langmuir*, **26**(21), 16595–16606.

[51] Lee Y., He G., Akey A. J., Si R., Flytzani-Stephanopoulos M., Herman I. P., 2011, Raman Analysis of Mode Softening in Nanoparticle $CeO_{2-\delta}$ and Au-$CeO_{2-\delta}$ during CO Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 12952–12955.

[52] Agarwal S., Zhu X, Hensen E. J. M, Lefferts L., Mojet B. L., 2014, Defect Chemistry of Ceria Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 4131−4142.

[53] Cui J., Hope G. A., 2015, Raman and Fluorescence Spectroscopy of CeO_2, Er_2O_3, Nd_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3, La_2O_3, and Tb_4O_7. *Journal of Spectroscopy*, Article ID 940172.

[54] Hattori T., Kobayashi K., Ozawa M., 2017, Size effect of Raman scattering on CeO*2* nanocrystal by hydrothermal method. *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 01AE06.

[55] Paunovic N., Dohcevic-Mitrovic Z., Scurtu R., Askrabic S., Prekajski M., Matovic B., Popovic Z. V., 2012, Suppression of inherent ferromagnetism in Pr-doped CeO2 nanocrystals. *Nanoscale*, **4**, 5469–5476.

[56] McBride J. R., Hass K. C., Poindexter B. D., Weber W. H., 1994, Raman and x-ray studies of $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$ where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. *J. Appl. Phys*., **76** (4), 2435–2441.

[57] Spanier J. E., Robinson R. D., Zhang F., Chan S., Herman I. P., 2001, Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering. *Physical Review B*, **64**, 245407.

[58] Choi H. C., Jung Y. M., Kim S. B., 2005, Size effects in the Raman spectra of TiO_2 nanoparticles. *Vibrational Spectroscopy*, **37**, 33–38.

[59] Mazali I. O., Viana B. C., Alves O. L., Mendes Filho J., Souza Filho A. G., 2007, Structural and vibrational properties of CeO_2 nanocrystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 622–627.

[60] Andriopoulou C., Trimpalis A., Petallidou K. C., Sgoura A., Efstathiou A. M., Boghosian S., 2017, Structural and Redox Properties of $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$ and $Ce_{0.8}Zr_{0.15}RE_{0.05}O_{2-\delta}$ (RE: La, Nd, Pr, Y) Solids Studied by High Temperature in Situ Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 7931−7943.

[61] Vinodkumar T., Rao B. G., Reddy B. M., 2015, Influence of isovalent and aliovalent dopants on the reactivity of cerium oxide for catalytic applications. *Catalysis Today*, **253**, 57–64.

[62] Filtschew A., Hofmann K., Hess C., 2016, Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 6694−6703.

[63] Acharya S. A., Gaikwad V .M., D'Souza S. W., Barman S. R., 2014, Gd/Sm dopant-modified oxidation state and defect generation in nano-ceria. *Solid State Ionics*, **260**, 21–29.

[64] da Silva A. N., Pinto R. C. F., Freire P. T. C., Alves J., Oliveira A. C., Filho J. M., 2015, Temperature and high pressure effects on the structural features of catalytic nanocomposites oxides by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **138**, 763–773.

[65] Saffaripour M., Tay L., Thomson K. A., Smallwood G. J., Brem B. T., Durdina L, Johnson M., 2017, Raman spectroscopy and TEM characterization of solid particulate matter emitted from soot generators and aircraft turbine engines. *Aerosol Science and Technology*, **51**:4, 518-531.

[66] Jawhari T., Roid A., Casado J., 1995, Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*, **33** (11), 1561-1565.

[67] Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U., 2005, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, **43**, 1731–1742.

[68] Xu J. F., Ji W., Shen Z. X., Li W. S., Tang S. H., Ye X. R., Jia D. Z., Xin X. Q., 1999, Raman spectra of CuO nanocrystals. *Journal of Raman Spectroscopy,* **30**, 413–415.

6. Ringraziamenti

In primis, vorrei ringraziare i professori che mi hanno seguito nella realizzazione di questa tesi, per i loro consigli e la loro disponibilità. Un grazie altrettanto sentito va a Chiara e Melodj, che hanno guidato con impegno il mio lavoro in laboratorio, insegnandomi moltissime cose.

Ci tengo a ringraziare tutti i miei amici, che con la loro presenza riescono a rendere ogni giorno un po' migliore. In particolare, grazie a Fabio S., Fabio G. e Gianluca, con cui ho condiviso il mio percorso universitario e che hanno saputo rendere piacevoli questi anni di impegno e di duro lavoro. Grazie a Clizia, per tutte le risate che sa farmi fare, e a Lucrezia, amica da sempre. Grazie a Elisa e a Emanuele, per la loro amicizia sincera e per tutte le belle giornate trascorse insieme. Grazie a Francesca, per aver condiviso in questi anni i momenti più felici, ma soprattutto per avermi sopportato e supportato nei giorni più bui, come solo un'Amica con la A maiuscola sa fare.

Il ringraziamento più importante va a tutta la mia famiglia, che mi ha sempre sostenuto in questi cinque anni di università, e a cui vorrei dedicare questo mio traguardo. Grazie ai miei genitori Silvia e Gianfranco, per aver costantemente messo le mie esigenze al primo posto, e a mia sorella Anna, che riesce sempre a farmi vedere il lato positivo in ogni situazione. Grazie ai miei nonni Cecilia e Giancarlo, per il loro affetto e le loro premure, e agli zii Angelo e Cynthia, per avermi fatto conoscere un altro angolo di mondo. Grazie a Bruna e Valter, per le loro costanti attenzioni e il loro supporto in ogni situazione. Grazie a Mitta e Vittorio, che mi incoraggiano affinché io dia sempre il massimo. Grazie a Silvana, che ha vegliato su di me fin da bambino, e a mia madrina Maura, che mi insegna ad affrontare ogni situazione con un sorriso. Grazie a Vale e Marghe, per il sostegno e per tutti i bei momenti passati insieme. Grazie anche a chi vorrei accanto a me in questo giorno importante, ma che purtroppo non può più essere presente.

Grazie perché ognuno di voi ha contribuito a farmi diventare la persona che sono oggi. So che siete orgogliosi di me, ma non quanto lo sono io di tutti voi.