

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Ossidazione catalitica del particolato mediante catalizzatori nanostrutturati a base di ceria



Relatori

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

Candidato

Gabriele Viglianco

Dicembre 2019

Indice

| | |
|---|----|
| 1. Introduzione | 1 |
| 2. Materiali e metodi | 11 |
| 2.1 Preparazione dei campioni | 11 |
| 2.2 Caratterizzazione dei catalizzatori | 14 |
| 2.2.1 Diffrazione dei raggi X su polveri (XRD) | 14 |
| 2.2.2 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM) | 15 |
| 2.2.3 Fisisorbimento di N ₂ a -196°C | 16 |
| 2.2.4 Riduzione a temperatura programmata (H ₂ -TPR) | 19 |
| 2.2.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) | 20 |
| 2.3 Test catalitici | 21 |
| 2.3.1 Prove di ossidazione di NO | 23 |
| 2.3.2 Prove di ossidazione del particolato | 24 |
| 2.3.3 Prove di ossidazione di NO e particolato | 25 |
| 3. Risultati | 27 |
| 3.1 Caratterizzazione dei catalizzatori | 27 |
| 3.1.1 Diffrazione dei raggi X su polveri (XRD) | 27 |
| 3.1.2 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM) | 31 |
| 3.1.3 Fisisorbimento di N ₂ a -196°C | 35 |
| 3.1.4 Riduzione a temperatura programmata (H ₂ -TPR) | 37 |
| 3.1.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) | 43 |
| 3.2 Test catalitici | 49 |
| 3.2.1 Prove di ossidazione di NO | 49 |
| 3.2.2 Prove di ossidazione del particolato | 56 |
| 3.2.3 Prove di ossidazione di NO e particolato | 60 |
| 4. Conclusioni | 69 |
| 5. Bibliografia | 71 |
| 6. Ringraziamenti | 75 |

1. Introduzione

Una delle tematiche causa di maggior dibattito in questi anni è rappresentata dal problema dell'inquinamento atmosferico, che può avere impatti non solo sulla salute umana ma anche sull'integrità degli ecosistemi e sui cambiamenti climatici.

Nel dettaglio, esso risulta frutto di due contributi. Da un lato si ha la produzione di inquinanti legati ad eventi naturali, vedasi incendi o eruzioni vulcaniche, ma dall'altra un sicuro apporto è legato alle attività di origine antropica, come si può apprendere dalla tabella 1.1. L'uomo ha infatti da sempre sfruttato le risorse a sua disposizione in modo indiscriminato al fine di perseguire i propri scopi civili ed industriali.

Tabella 1.1 Principali settori responsabili di emissioni inquinanti di origine antropica

| Inquinamento atmosferico di origine antropica | |
|---|--|
| Trasporti | Critico specialmente per gli ossidi di azoto |
| Residenziale | Prima sorgente nazionale di particolato atmosferico, specie per il PM _{2,5} , dovuto all'incremento delle combustioni di biomasse |
| Agricoltura e Zootecnia | Responsabili di circa il 96% dell'emissione di ammoniaca, precursore del particolato, per via dei fertilizzanti e delle deiezioni animali |
| Produzione di energia elettrica | Impatto rilevante legato alla produzione da carbone |
| Industria | Il contributo dei diversi comparti industriali alle emissioni inquinanti rimane critico, per quanto variabile in quanto connesso ai differenti processi produttivi |
| Rifiuti e altri settori | Particolare attenzione è rivolta allo smaltimento dei rifiuti e all'uso di solventi |

Tra le sorgenti principali dell'inquinamento atmosferico si ritrovano in particolar modo tutte quelle legate alla produzione ed al consumo energetico, a conferma di quanto riportato in tabella 1.1, attività che coinvolgono processi di combustione. Avremo quindi sorgenti di tipo stazionario, legate ad impianti di grosse dimensioni, vedasi gli inceneritori, o di piccola taglia, legate per esempio al riscaldamento domestico, e sorgenti di tipo mobile, correlabili al trasporto. Scopo di questa tesi è lo sviluppo di nuovi materiali che aiutino a rendere più efficiente l'abbattimento dei principali inquinanti legati al trasporto veicolare.

Gli inquinanti possono venire discriminati principalmente in base a come vengono generati, distinguendoli dunque tra primari e secondari, e alla scala d'influenza, distinguendoli in base alla vastità della zona su cui impattano.

Avremo quindi, come già anticipato, inquinanti primari e secondari. I primi sono gli inquinanti che vengono emessi nell'ambiente direttamente a seguito del processo che li ha

generati, sia esso di origine umana o naturale. I secondi, invece, sono coloro i quali si originano per reazioni chimico-fisiche tra prodotti primari o con l'umidità atmosferica, vedasi lo smog fotochimico.

Tra gli inquinanti di maggior interesse in campo automotive, e dunque nell'ambito di questa tesi, si distinguono in particolar modo:

- Il monossido di carbonio CO, gas particolarmente pericoloso essendo incolore e inodore e dunque di difficile identificazione. Esso può venire generato a seguito di combustioni incomplete, trattandosi di fatto dell'ultimo step dei processi di ossidazione dei prodotti carboniosi, come gli idrocarburi, prima della loro ossidazione completa a anidride carbonica CO₂. Tuttavia, in condizioni di difetto di ossigeno, le quali possono occasionalmente verificarsi in special modo nei motori a funzionamento a benzina, i quali lavorano con quantità circa stechiometriche di aria e combustibile, può capitare che taluni idrocarburi possano venire ossidati a CO, data anche l'elevata velocità di questa reazione, senza che possa avvenire il successivo step di conversione a CO₂. Un altro meccanismo di formazione può poi essere correlato all'equilibrio termodinamico CO/CO₂, il quale a bassa temperatura agevola la formazione di CO₂ ma, dal momento che nei motori si raggiungono temperature elevate, superiori anche ai 1000 °C, la percentuale di CO che si origina comincia ad assumere una certa importanza considerato che, nel momento in cui la corrente gassosa si raffredda, il raffreddamento è molto veloce e questo ne inibisce la riconversione a CO₂. Questo gas, se respirato, è particolarmente pericoloso per la salute umana data la sua forte tossicità, legata alla formazione della carbossiemoglobina COHb; infatti il CO è particolarmente affine all'emoglobina e pertanto si lega ad essa impedendone l'assorbimento di ossigeno e portando all'insorgere di ipossia tissutale^[1]. Gli effetti dell'esposizione al CO possono infatti variare da lievi sintomi cardiovascolari e neurocomportamentali fino a incoscienza e morte^[2].
- L'anidride carbonica CO₂, che di per sé è sostanzialmente innocua per l'uomo ma è uno dei principali responsabili del rapido incremento della temperatura del pianeta, ovvero dell'effetto serra. Essa è caratterizzata, infatti, da una scala d'impatto globale.
- Gli idrocarburi incombusti, dovuti in parte alla mancata efficienza unitaria della combustione ma anche all'assorbimento che si verifica in presenza del sottile strato di olio lubrificante presente nel cilindro. Infatti in camera di combustione la pressione risulta essere molto elevata e dunque, in virtù della legge di Henry, si ha l'assorbimento di molti idrocarburi nel liquido; questi, una volta calata la pressione nella fase di rimozione dei gas di scarico, vengono liberati e pertanto rilasciati. Alcuni possono anche rimanere intrappolati nelle rugosità superficiali del cilindro, senza venire pertanto bruciati. In questa classe di inquinanti si annoverano tra gli altri il benzene, il metano e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA); questi ultimi composti possono avere molteplici effetti dannosi sulla salute, anche in virtù delle concentrazioni a cui un soggetto risulta esposto. Possono infatti provocare effetti cancerogeni, allergenici o irritanti, agendo specialmente sulle membrane delle mucose o sui polmoni^[3].
- Gli ossidi di azoto NO_x, i quali si originano ogni qual volta si raggiungano temperature elevate nel motore, in presenza di ossigeno e azoto, in virtù del loro equilibrio termodinamico. Si parla dunque di ossidi termici, ma se ne possono avere anche di altri due tipi. Alcuni sono infatti dovuti all'azoto normalmente presente nel

combustibile, specialmente nel gasolio o nei combustibili pesanti, vedasi quelli navali, altri si originano per l'avvenire di reazioni estremamente veloci e la loro riconversione a N_2 risulta cinematicamente inibita, pur senza essere termodinamicamente stabili. Infatti, una delle principali problematiche correlate agli NO_x risiede proprio nella loro formazione, la quale avviene ad alte temperature, che è solitamente seguita da un rapido raffreddamento che non dà loro tempo di ritornare a O_2 e N_2 , nonostante questi ultimi due gas siano termodinamicamente favoriti a temperatura ambiente. Gli NO_x impattano perlopiù a livello regionale, con gravi effetti per l'uomo date le proprietà irritanti a livello respiratorio^[4]. Possono inoltre prendere parte, insieme agli idrocarburi incombusti, ad un fenomeno noto come smog fotochimico, il quale si verifica in presenza di luce ultravioletta che il diossido di azoto NO_2 è in grado di assorbire. A partire da esso, vengono a generarsi dei radicali liberi dell'ossigeno, dovuti proprio alla dissociazione degli NO_x , particolarmente reattivi e in grado di provocare la formazione di ozono, molecola non dannosa a livello di stratosfera, ma fortemente irritante a livello di troposfera per la salute umana.

- Gli ossidi di zolfo SO_x , principalmente anidride solforosa SO_2 e anidride solforica SO_3 , le quali si originano in seguito all'ossidazione dello zolfo presente nei vari combustibili. La prima è contraddistinta dall'odore acre e pungente già a temperatura ambiente, nonostante sia incolore. È inoltre caratterizzata da una buona stabilità chimica che le consente di mantenersi stabile in atmosfera, salvo poi reagire con goccioline di acqua o per via fotolitica generando SO_3 . Tuttavia, questa trasformazione risulta essere molto più lenta della precedente e comunque l' SO_3 sarà presente in concentrazioni inferiori data anche la sua tendenza a reagire con il vapore acqueo dando luogo ad acido solforico, il quale decade poi come piogge acide. L'esposizione agli ossidi di zolfo causa forti irritazioni agli occhi, alle mucose, alla gola e tosse già a basse concentrazioni, risultando poi in danni al sistema nervoso centrale e in insufficienza respiratoria ad elevati valori di soglia, capaci di portare al decesso del soggetto in questione^[4].
- Il particolato PM, comprendente tutta una serie di particelle, solide e liquide, sospese in aria, di svariate caratteristiche composizionali, dimensionali e di provenienza. Prodotte in seguito all'utilizzo di combustibili particolarmente pesanti come il gasolio, queste particelle si compongono di un nucleo carbonioso, nato dalla crescita di composti policiclici aromatici, sulla cui superficie finiscono per essere adsorbiti idrocarburi liquidi, ceneri, solfati e metalli pesanti, i quali sono poi i principali responsabili degli effetti cancerogeni per l'uomo. Di per sé, infatti, queste particelle carboniose non sarebbero particolarmente nocive, eccezion fatta per l'eventuale masking degli alveoli, ma lo diventano in virtù di ciò che può essersi adsorbito in superficie. Particolarmente pericolose per la salute umana sono le particelle di più piccola dimensione e forma, le quali possono superare le naturali barriere dell'organismo arrivando fino alle mucose polmonari. Tali particelle sono generalmente indicate con l'acronimo PM_x , dove x indica la dimensione, in μm , del materiale in questione (generalmente si fa riferimento al PM_{10} o al $PM_{2,5}$, particolarmente nocivi per la salute umana^{[5],[6]}).

La figura 1.1 riassume i principali effetti che una esposizione a questi inquinanti genera nell'organismo umano.

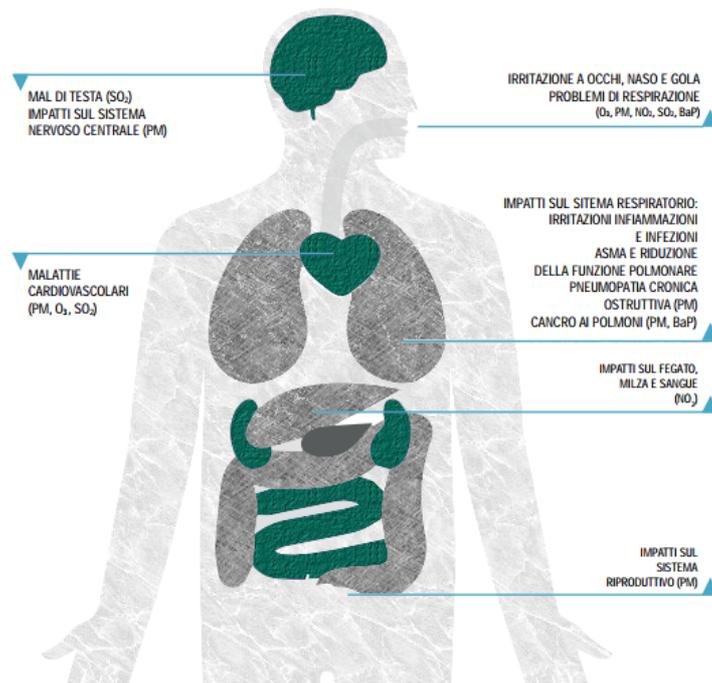


Figura 1.1 Impatti dell'inquinamento atmosferico sulla salute

La gestione e l'abbattimento dell'emissione di questi inquinanti rappresenta una delle sfide più importanti nel campo dell'automotive, dato che una buona fetta di essi viene proprio prodotta dal traffico veicolare, come già anticipato in precedenza. Nel corso degli anni, infatti, un'attenzione sempre crescente è stata rivolta al trattamento dei gas di scarico delle autovetture, risultando in normative sempre più stringenti che hanno portato ad uno sviluppo via via maggiore dei vari sistemi di abbattimento^[7]. L'andamento dei limiti di emissione europei nel corso degli anni è riportato nelle tabelle 1.2 e 1.3.

La valutazione stessa delle emissioni ha subito alcune modifiche che l'hanno resa estremamente ferrea. Nel dettaglio, si è assistito ad alcune variazioni nel ciclo guida, diventato più dinamico, con una maggiore alternanza di accelerate e frenate e il raggiungimento di una velocità media superiore del ciclo precedente, il che ha portato ad un inasprimento dei sistemi di trattamento degli inquinanti al fine di rispettare i limiti di legge. In aggiunta poi al ciclo guida classico, effettuato su banco prova, è stato introdotto l'RDE, allo scopo di testare le emissioni dell'autoveicolo su strada, in condizioni più reali, tenendo in considerazione il traffico, le salite e le discese^[8]. Tutto ciò è reso possibile dall'utilizzo dei PEMS (*Portable Emissions Measurement Systems*), apparati aggiunti nel bagagliaio dell'autovettura che, una volta connessi al tubo di scarico della stessa, ne misurano la composizione della corrente uscente^{[9],[10]}. Il rapporto tra le emissioni riferite alla prova su strada e quelle relative al ciclo guida deve rispettare determinati limiti, espressi dalla normativa in vigore, al fine di permettere l'omologazione del veicolo.

Tabella 1.2 Limiti europei di emissione, secondo le diverse normative, per veicoli alimentati a benzina

| Normativa | Anno | CO (g/km) | HC (g/km) | NO _x (g/km) | HC+NO _x (g/km) | PM (g/km) | PN (particelle/km) | |
|------------------|------|--------------------------------|--------------|-------------------------------|------------------------------|--------------|-----------------------|--|
| Euro 1 | 1992 | 2,72 | / | / | 0,97 | / | / | |
| Euro 2 | 1996 | 2,2 | / | / | 0,5 | / | / | |
| Euro 3 | 2000 | 2,3 | 0,2 | 0,15 | / | / | / | |
| Euro 4 | 2005 | 1 | 0,1 | 0,08 | / | / | / | |
| Euro 5 | 2009 | 1 | 0,1 | 0,06 | / | 0,005 | / | |
| Euro 6A | 2014 | 1 | 0,1 | 0,06 | / | 0,005 | / | |
| Euro 6B | 2016 | 1 | 0,1 | 0,06 | / | 0,0045 | 6 * 10 ¹² | |
| Euro 6C | 2018 | Rilevate attraverso WLTP | | | | | 6 * 10 ¹¹ | |
| Euro 6D- Temp | 2018 | Rilevate attraverso WLTP | / | Rilevate attraverso RDE | / | / | / | |

Tabella 1.3 Limiti europei di emissione, secondo le diverse normative, per veicoli alimentati a gasolio

| Normativa | Anno | CO (g/km) | HC (g/km) | NO _x (g/km) | HC+NO _x (g/km) | PM (g/km) | PN (particelle/km) | |
|------------------|------|--------------------------------|--------------|-------------------------------|------------------------------|--------------|-----------------------|--|
| Euro 1 | 1992 | 2,72 | / | / | 0,97 | / | / | |
| Euro 2 | 1996 | 1 | / | / | 0,7 | / | / | |
| Euro 3 | 2000 | 0,66 | / | 0,5 | 0,56 | / | / | |
| Euro 4 | 2005 | 0,5 | / | 0,25 | 0,3 | / | / | |
| Euro 5A | 2009 | 0,5 | / | 0,18 | 0,23 | 0,005 | / | |
| Euro 5B | 2011 | 0,5 | / | 0,18 | 0,23 | 0,005 | 6 * 10 ¹¹ | |
| Euro 6A | 2014 | 0,5 | / | 0,18 | 0,23 | 0,005 | 6 * 10 ¹¹ | |
| Euro 6B | 2016 | 0,5 | / | 0,08 | 0,17 | 0,0045 | 6 * 10 ¹¹ | |
| Euro 6C | 2018 | Rilevate attraverso WLTP | | | | | 6 * 10 ¹¹ | |
| Euro 6D- Temp | 2018 | Rilevate attraverso WLTP | / | Rilevate attraverso RDE | / | / | / | |

Con l'uscita della nuova normativa europea euro 6D-Full, a partire dal 2021, le case automobilistiche dovranno rispettare limiti ulteriormente più serrati, compreso un nuovo limite per l'emissione di CO₂ pari a 95 g_{CO2}/km/macchina, per evitare di incedere in sanzioni salate. Questo sta portando in questi anni ad un incremento nella produzione e nella vendita delle auto ibride, cresciuta in Italia del 42% rispetto ad un anno fa, sfruttando l'elettrificazione al fine di

abbassare la media delle emissioni. Oltre a questo, maggiori sforzi sono stati fatti allo scopo di incrementare l'efficienza dei motori al fine di ridurre le emissioni di CO₂.

Tutto ciò mina soprattutto il futuro dei veicoli a gasolio, le cui vendite sono in calo del 13,3% rispetto ad un anno fa se si fa riferimento alle immatricolazioni italiane di ottobre, particolarmente ostici dal punto di vista della produzione del particolato e degli ossidi di azoto, non tanto del monossido di carbonio dato il funzionamento del motore, che lavora in condizioni di eccesso di aria e pertanto con elevate quantità di ossigeno a disposizione che aiutano a rendere la combustione più efficiente. Per questi motori diventa dunque di fondamentale importanza la sezione di post-trattamento dei gas di scarico, la quale si compone sostanzialmente di tre blocchi:

- Il *Diesel Oxidation Catalyst* DOC, il quale si occupa principalmente di ossidare la frazione organica solubile SOF, il CO e gli idrocarburi incombusti a CO₂^[11]. Tuttavia, per ragioni legate principalmente alla composizione della miscela di partenza, avviene anche l'ossidazione di NO a NO₂, comunque utile dato l'elevato potere ossidante di quest'ultimo, superiore persino a quello dell'ossigeno, e di SO₂ a SO₃, reazione quest'ultima indesiderata in quanto i solfati originatisi contribuiscono ad ingrandire la massa di particolato depositandosi su di esso. Questo catalizzatore si compone sostanzialmente di platino e palladio depositati su di un supporto, normalmente cordirite o carburo di silicio SiC o metallico, ricoperto da un washcoat di allumina Al₂O₃^[11].
- Il *Diesel Particulate Filter* DPF, costituito da un monolita a nido d'ape a canali ciechi tappati alternativamente, in cui il gas è obbligato ad attraversare le pareti porose dei canali mentre il soot rimane intrappolato. Un esempio di DPF è riportato in figura 1.2.

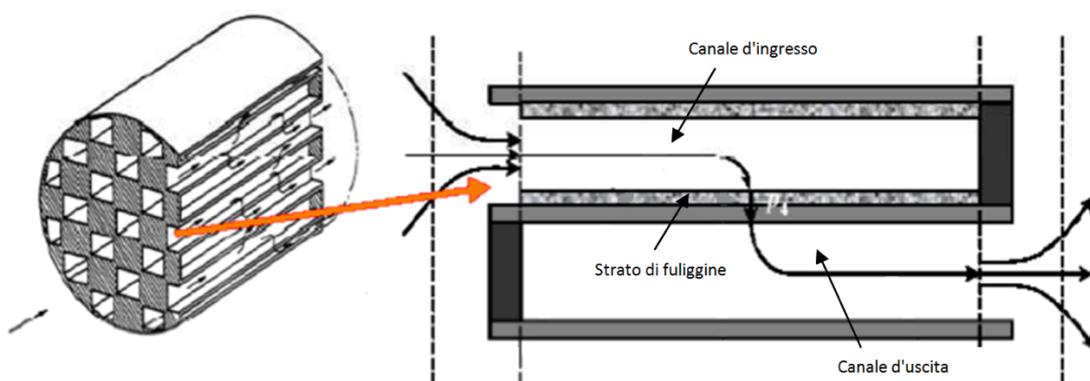


Figura 1.2 Rappresentazione e principio di funzionamento di un *Diesel Particulate Filter* DPF

Il monolita può presentarsi in svariate geometrie, con celle di forma e dimensioni differenti studiate al fine di ottimizzare le perdite di carico e la deposizione di un eventuale washcoat. Talvolta i canali del monolita possono apparire addirittura non simmetrici proprio per agevolare l'accumulo del particolato nei canali più grandi. Il monolita viene alloggiato all'interno di una struttura metallica attraverso l'aggiunta di un materassino di vermiculite, la quale si espande ad alta temperatura mettendo in compressione il convertitore^[12].

I filtri appena descritti consentono un'adeguata rimozione del particolato. Tuttavia, le loro principali limitazioni sono legate alla fase di rigenerazione che si rende

necessaria una volta raggiunti livelli di ritenzione del soot che portano ad un incremento delle perdite di carico troppo elevato. Quando questo si verifica, la centralina rileva questo aumento e il sistema fa in modo di inviare del gasolio nel motore immediatamente prima dell'espulsione dei gas esausti. Ne consegue che questo gasolio viene bruciato a livello del DOC generando calore utile ad incrementare la temperatura del DPF e ad innescare la reazione di combustione del particolato^[11].

In aggiunta a tutto ciò, si può pensare di catalizzare il filtro anti-particolato allo scopo di rendere meno frequente la necessità di rigenerazione e di abbassare la temperatura a cui essa viene effettuata, dai canonici 600 °C a circa 450 °C. Questo consente oltretutto di ridurre il consumo di combustibile legato a questa operazione. L'ideale sarebbe ovviamente rappresentato dal raggiungimento di una temperatura di rigenerazione attorno ai 250 °C, la stessa raggiunta dagli esausti prodotti da un motore Diesel, al fine di consentire una rigenerazione continua. Tale rigenerazione risulta attualmente possibile solo con il sistema CRT (*Continuously Regenerating Trap*) che, partendo dall'NO₂ convertito dal platino del DOC a monte, altamente reattivo, riesce ad ossidare il particolato a CO₂, con l'NO₂ che ritorna a fine ciclo a NO il quale verrà in seguito riossidato dal platino^[13]. Il problema di questo sistema risiede tuttavia nell'elevata quantità di NO_x che rimangono inconvertiti a valle, difficili da abbattere.

Un ulteriore problema è poi rappresentato dallo studio del contatto tra il catalizzatore ed il particolato, data la forma di quest'ultimo. L'utilizzo di catalizzatori contenenti metalli alcalini/alcalino terrosi rappresenta una possibile soluzione a questo dilemma, anche se questi ultimi a loro volta, avendo bassi punti di fusione, risultano fortemente volatili e di conseguenza abbassano notevolmente la durata del catalizzatore stesso. Un'altra possibilità è rappresentata da catalizzatori come la ceria, in grado di generare specie attive dell'ossigeno capaci di attaccare il particolato non solo nel punto di contatto ma anche saltando su di esso. Si era anche tentato di disperdere il catalizzatore insieme al particolato, mediante un sistema che lo dosava, prelevandolo da un serbatoio contenente una miscela organica comprendente atomi di cerio e ferro all'interno della sua struttura molecolare, in base al quantitativo di gasolio presente. Tuttavia, questa metodologia provocava facilmente l'intasamento del filtro da parte delle ceneri dei metalli, costituenti gli ossidi dei catalizzatori, richiedendo interventi di pulizia manuale al fine di riattivare il sistema.

Ultimo, ma non meno importante, vi è poi il problema del riscaldamento del filtro durante la rigenerazione. Il catalizzatore deve risultare dunque stabile per resistere alle alte temperature. Infatti, nonostante l'ausilio del catalizzatore, in grado di abbassare notevolmente la temperatura di rigenerazione, come già affermato in precedenza, è comunque possibile la comparsa di hotspots, con conseguente innalzamento della temperatura non controllabile, nei punti dove si è depositato un maggior contenuto di soot.

- La *Selective Catalytic Reduction* SCR, il cui fine è quello di ridurre gli ossidi di azoto ad azoto molecolare. Per fare questo si fa uso di un agente riducente, nello specifico diesel o ammoniaca NH₃. L'NH₃ è però un gas a temperatura ambiente, particolarmente pericoloso in quanto tossico e irritante, motivo per il quale non è possibile stoccarlo mediante bombole su di autoveicolo. Si fa per questo uso di urea, molecola contenente due gruppi amminici -NH₂ e il carbonile -C=O, da cui è

possibile ottenere l' NH_3 necessaria allo step di riduzione per idrolisi^[14]. I catalizzatori sfruttati in questo step sono sempre dispersi su supporti contraddistinti da una configurazione a canali, questa volta però passanti. Fondamentale risulta essere l'omogeneizzazione della miscela al fine di evitare eccessi di NH_3 in alcuni canali e conseguenti difetti della stessa in altri. Come catalizzatori si usano perlopiù zeoliti scambiate con ferro e rame; esse vengono preparate a layer in modo tale da ampliare il loro range operativo^[15].

Alternativo all'SCR vi è l'LNT (*Lean NO_x Trap*), il quale non è nient'altro che una trappola che sfrutta la tendenza degli NO_x ad adsorbirsi sul supporto in presenza di ossidi di bario e platino. Nello specifico, l' NO_2 originatosi per conversione dell' NO in presenza del platino, si adsorbe formando dei nitrati di bario. Non appena la superficie si satura, però, un sensore rileva la fuoriuscita degli ossidi di azoto, impossibilitati ad adsorbirsi ulteriormente. Il motore comincerà allora a funzionare con miscela ricca, producendo CO e idrocarburi incombusti che arriveranno fino all'LNT, innalzandone la temperatura e consentendo il desorbimento dell' NO_2 adsorbito in precedenza. Questi reagirà con le specie riducenti appena formatesi dalla combustione incompleta del gasolio riducendosi ad azoto molecolare anche grazie al contributo del rodio. Il blocco dell'LNT sarà posto vicino ai precedenti per consentirgli di lavorare a temperature maggiori; tuttavia, la trappola sarà funzionante anche a bassa temperatura al fine di evitare la fuoriuscita degli ossidi di azoto prima della loro conversione^[16].

Come già anticipato precedentemente, fondamentale è dunque l'utilizzo di catalizzatori. A tal scopo, in alternativa ai metalli nobili, molto efficienti ma pure estremamente costosi, innumerevoli studi sono stati fatti in merito agli ossidi misti, incentrati soprattutto sull'utilizzo della ceria^[12].

La grande particolarità di quest'ultima risiede nella sua *oxygen storage capacity* OSC, ovvero la sua abilità di accomodare un gran numero di vacanze di ossigeno in condizioni di atmosfera riducente dando origine ad una ceria sottostechiometrica CeO_{2-x} , la quale può, in seguito, venire facilmente riossidata a CeO_2 se soggetta ad un'atmosfera contenente ossigeno. Tutto ciò viene fatto avvenire senza apportare alcuna modifica strutturale al reticolo della fluorite, la fase più stabile della ceria^[17], mostrata in figura 1.3.

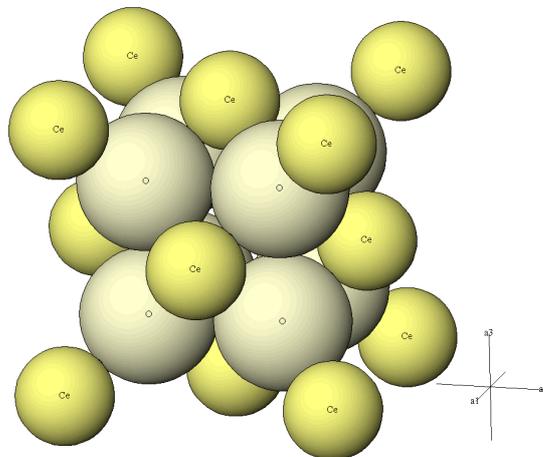


Figura 1.3 Struttura cristallina cubica a facce centrate tipica della ceria

Le vacanze non sono nient'altro che dei siti reattivi mobili particolarmente efficienti nell'attivazione dell'ossigeno nell'ambito delle reazioni di ossidazione. Esse si originano a partire dal trasferimento di elettroni di ossigeno ai due atomi di cerio adiacenti, i quali si riducono contemporaneamente alla formazione della vacanza stessa, come si evince dall'equazione 1.1:



L'attività catalitica è un fenomeno che ad alte temperature è chiaramente connesso alla mobilità dell'ossigeno attraverso la formazione e l'annichilimento di vacanze. Tuttavia, a basse temperature l'attivazione del catalizzatore è legata alla presenza di specie estremamente reattive dell'ossigeno, ad esempio i superossidi. Come si evince dalla figura 1.4, l'interazione dell'ossigeno con un atomo di cerio avente stato di ossidazione +3, il quale deve necessariamente trovarsi distante da una vacanza superficiale, porta, mediante la donazione da parte del cerio di un elettrone, alla formazione del complesso $Ce^{4+}-O_2^{-}$ [18]. Lo ione O_2^- ha un potere estremamente ossidante e risulta, pertanto, estremamente attivo verso l'ossidazione di CO e soot, riuscendo tra l'altro a ricostituire la ceria stechiometrica. L'ossidazione può quindi procedere una volta originatasi una nuova vacanza.

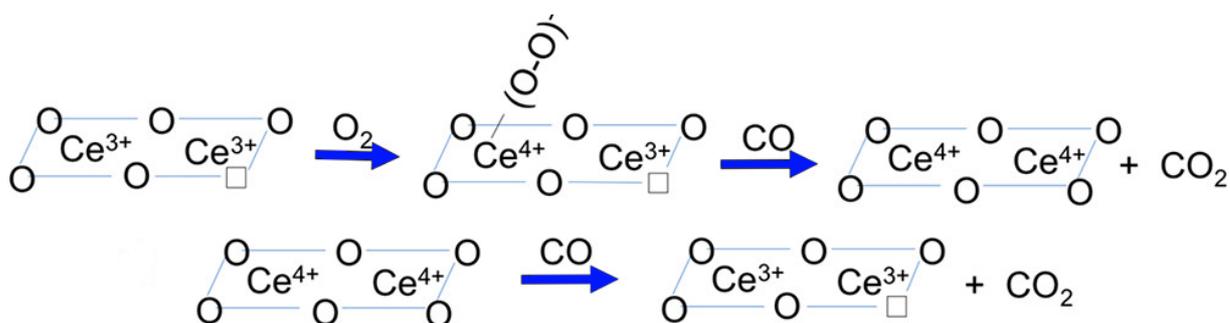


Figura 1.4 Esempio di ciclo di ossido-riduzione, con riferimento al CO, operato dalla ceria per effetto degli ioni superossido e del Ce^{3+} , con una vacanza associata, presenti sulla sua superficie. Si evidenzia l'interazione del CO con il Ce^{3+} localizzato a distanza dalla vacanza di ossigeno

Tuttavia, anche in assenza di quest'ultima è possibile avere la formazione di ioni superossido attraverso l'interazione diretta tra l'ossigeno e il Ce^{3+} situato negli angoli o in presenza di dislocazioni. In conclusione, la presenza di difetti superficiali che agiscono massimizzando la capacità dell'ossigeno di essere adsorbito e rilasciato è di centrale rilevanza nella produzione di catalizzatori basati sulla riduzione della ceria^{[19],[20],[21]}.

L'OSC, la quantità di ossigeno che il catalizzatore è in grado di stoccare, influenza fortemente le proprietà e le performances catalitiche della ceria, la quale, in una generica reazione di ossidazione, procede prevalentemente attraverso un meccanismo del tipo Mars-van Krevelen^[22], nel quale la molecola che deve essere ossidata sfrutta l'ossigeno del catalizzatore per reagire e formare CO_2 , originando però una vacanza nel reticolo che verrà riempita in un secondo momento dall'ossigeno del gas. Questo procedimento è stato confermato da delle misure effettuate con degli isotopi^[23], in cui l'ossigeno del catalizzatore, O_{16} , differiva dall'ossigeno inviato, O_{18} . Poco dopo l'inizio dell'ossidazione, infatti, si osservava una marcata produzione di $CO_{16,2}$ e non di $CO_{16}O_{18}$, come ci si sarebbe potuto aspettare in partenza. Si

denotava la comparsa di quest'ultima molecola solo una volta che l'ossigeno inviato aveva cominciato a colmare le vacanze originatesi per via dell'ossidazione in corso.

Tuttavia, riferendosi all'ossidazione del particolato^[24], le considerazioni fatte finora risultano sì valide ma non sufficienti a comprendere appieno il meccanismo ossidativo. È infatti fondamentale tenere in considerazione un'ulteriore variabile, ovvero il grado di contatto tra catalizzatore e soot. Risulta quindi difficile comprendere univocamente l'importanza dei diversi fattori che entrano in gioco: area superficiale, punti di contatto, forma e dimensioni, per citare i più rilevanti^{[25],[26],[27]}. Sicuramente si osserva la coesistenza di due meccanismi interagenti mutualmente: da un lato si avrà infatti la diretta interazione tra il particolato e l'ossigeno di reticolo della ceria all'interfaccia tra i due, dall'altra l'attivazione dell'ossigeno sul Ce^{3+} con la conseguente formazione di specie attive dell'ossigeno come perossidi o superossidi, i quali sono in grado in un secondo momento di essere trasferiti alla molecola di particolato per andare ad ossidarla.

Non è però solo la concentrazione dei difetti determinante nello studio delle performances catalitiche della ceria e dei catalizzatori da essa derivati. Infatti, si è osservato che pure la loro struttura gioca un ruolo chiave nelle reazioni di ossidazione. L'applicazione di particolari procedure termiche è proprio volta all'ingegnerizzazione di questi difetti allo scopo di migliorare le proprietà finali del catalizzatore^{[28],[19]}.

Per incrementare l'attività della ceria si ricorre poi al dopaggio di quest'ultima con svariati elementi. In letteratura si possono trovare innumerevoli riferimenti relativi al praseodimio^[29], al ferro^[30], al rame^[31], al manganese^[31] ed all'ittrio^[32] per citarne alcuni. Scopo principale di questi dopaggi è incrementare la presenza di difetti nel reticolo cristallino, con effetti che si ripercuotono poi sulla riducibilità del cerio per via delle variazioni introdotte nella mobilità dell'ossigeno.

In questa tesi si è invece proceduto a modificare la struttura della ceria introducendo all'interno del suo reticolo cristallino degli atomi di lantanio e neodimio. Sei campioni sono stati sintetizzati, tre dopati con il lantanio e tre con il neodimio, facendo riferimento a percentuali atomiche differenti di dopante. A scopo di confronto sono poi stati sintetizzati pure l'ossido di lantanio e l'ossido di neodimio puri, utilizzando una procedura di sintesi analoga. I catalizzatori sono stati sottoposti a tutta una serie di analisi al fine di permetterne una corretta caratterizzazione, mediante diffrattometria dei raggi X su polveri, microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo, fisisorbimento di azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, riduzione a temperatura programmata e spettroscopia fotoelettronica a raggi X. Queste prove sono state effettuate allo scopo di comprendere meglio la morfologia e la riducibilità dei campioni sintetizzati, parametri che come si è visto impattano moltissimo sulle loro performances catalitiche, quantificate attraverso dei test di ossidazione relativi sia agli NO_x che al particolato.

I successivi capitoli tratteranno proprio le prove suddette; nella prossima sezione verranno trattate le varie tecniche di analisi utilizzate con le loro rispettive metodologie, mentre nel capitolo seguente verranno riportati i principali risultati raggiunti.

2. Materiali e Metodi

2.1 Preparazione dei campioni

I campioni di interesse sono stati sintetizzati per co-precipitazione, ovvero preparati mediante sintesi idrotermale (180 °C e 8 M).

Per prima cosa, si è preparata una soluzione di soda partendo da 70 mL di acqua distillata, molto pura al fine di evitare di introdurre impurezze varie che avrebbero potuto inficiare la seguente fase di solubilizzazione oltre che contaminare il campione, e 48 g circa di idrossido di sodio NaOH. La solubilizzazione è stata fatta avvenire mediante l'ausilio di un agitatore magnetico, coprendo il beker con un vetrino al fine di evitare l'evaporazione dell'acqua. Questa fase è stata svolta per prima tenendo in considerazione l'elevata quantità di calore di soluzione liberatasi durante la dissoluzione dell'idrossido di sodio, al fine di permettere il raffreddamento della stessa prima delle successive operazioni.

Successivamente, si è proceduto alla preparazione della soluzione dei nitrati. A tale scopo, è stato considerato un utilizzo di 0,01 mol di cationi, somma di cerio e lantanio/neodimio. Sono stati pertanto effettuati dei bilanci al fine di determinare le quantità di nitrati necessarie alla sintesi desiderata, considerando le frazioni atomiche volute e noti i pesi molecolari dei nitrati esaidrati di cerio, lantanio e neodimio. Si è inoltre considerato un eccesso dell'1% sul valore del lantanio, data la grande quantità di umidità da esso assorbita, al fine di evitare di sottostimarne la massa pesata.

Le quantità in gioco sono risultate pertanto le seguenti riportate in tabella 2.1:

Tabella 2.1 Masse dei vari nitrati di cerio, lantanio e neodimio utilizzate ai fini della sintesi idrotermale

| Catalizzatore | Ce (g) | La (g) | Nd (g) |
|---------------|--------|--------|--------|
| Ce90La10 | 3,906 | 0,437 | / |
| Ce75La25 | 3,255 | 1,094 | / |
| Ce50La50 | 2,17 | 2,187 | / |
| Ce90Nd10 | 3,906 | / | 0,438 |
| Ce75Nd25 | 3,255 | / | 1,096 |
| Ce50Nd50 | 2,17 | / | 2,191 |

Dopo aver preparato la seconda soluzione, utilizzando circa 10 mL di H₂O deionizzata, si procede a mescolarle insieme mediante l'utilizzo di una pipetta, facendo sgocciolare la soluzione di nitrati goccia a goccia, a circa $\frac{1}{4}$ del diametro, nell'altra.

Si può cominciare ad osservare una prima nucleazione dei cristalli già durante questa fase. Infatti, i nitrati sono molto solubili in H₂O mentre la soluzione di NaOH presenta un pH fortemente basico (> 14, ~ 15) responsabile dell'alta velocità di dissoluzione e precipitazione dei composti metallici. Quando si fa gocciolare avviene una reazione di scambio ionico in cui si scambiano cationi e anioni tra di loro, per cui si otterranno nitrato di sodio, solubile, e idrossido di cerio Ce(OH)₃ e idrossido di lantanio/neodimio La(OH)₃/Nd(OH)₃, idrossidi di metalli pesanti, non solubili, che pertanto precipitano. Tali particelle, che saranno pertanto

cristalli di idrossidi di cerio e lantanio/neodimio all'interno della soluzione, contribuiscono a renderla lattiginosa.

Successivamente alla nucleazione si è passati alla fase di aging, dove si è invece potuto osservare l'accrescimento dei cristalli nucleatisi in precedenza. Le due fasi sono, ad onore del vero, parzialmente sovrapposte, essendo che già in soluzione si può osservare una preliminare crescita di alcuni cristalli, mentre in forno è ancora possibile la formazione di alcuni di essi. Le modalità di accrescimento dipendono fortemente dalle condizioni operative (pH, concentrazione di soda) e dalla temperatura di aging. In base ad esse saranno favorite talune morfologie rispetto ad altre. Potrà infatti essere favorita la crescita di alcuni piani privilegiati e pertanto tali condizioni influenzeranno sicuramente la morfologia finale dei campioni. In taluni casi si sfrutta l'anisotropia strutturale caratteristica del $\text{Ce}(\text{OH})_3$ per ottenere strutture tipo rod, ma, in questo caso, la scelta è ricaduta su $180\text{ }^\circ\text{C}$ come temperatura di aging e 8 M come concentrazione della soda caustica, tenendo in considerazione che a queste condizioni la ceria pura dà origine alla tipica struttura a nanocubi che garantisce buona attività catalitica verso il particolato^{[17],[19]}. L'aging è stato effettuato in forno in autoclave, lasciando dunque la stessa per circa 24 ore alla temperatura prescelta, a cui si è giunti mediante una rampa di $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. L'utilizzo dell'autoclave si è reso necessario al fine di evitare l'evaporazione della soluzione stessa.

Non sono però soltanto temperatura e pH a condizionare la forma finale dei nanocristalli; anche la natura dei precursori/controioni infatti può influenzare la velocità di crescita di certi piani andando ad impattare sull'energia libera di superficie, come nel caso dei nitrati che favoriscono la comparsa dei nanocubi per l'appunto^[17].

Al termine della fase di aging, si è proceduto ad effettuare i lavaggi del catalizzatore al fine di rimuovere eventuali residui di soda. Come primo step, lo slurry ottenuto è stata centrifugato per permettere la separazione della parte solida, desiderata, dalla parte liquida ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$) che è stata gettata via. Successivamente, è stato effettuato un lavaggio preliminare con etanolo $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, mescolando vigorosamente al fine di permettere la sospensione della polvere. Subito dopo, si è andati a centrifugare nuovamente la nostra fanghiglia; operazione a cui ha fatto seguito un successivo lavaggio con H_2O distillata e una nuova centrifugazione. Al termine dei lavaggi, la polvere, contenuta all'interno di alcune provette Falcon, è stata messa in stufa ad essiccare a $70\text{ }^\circ\text{C}$ per una notte, al fine di rimuovere tutta l' H_2O residua.

Il catalizzatore secco ottenuto, tuttavia, risultava ancora trovarsi in forma di idrossido; proprio per questo motivo, si è proceduti ad effettuare una calcinazione. In questa operazione, si pesta, mediante l'ausilio di pestello e mortaio, la polvere che verrà successivamente posta in forno a $650\text{ }^\circ\text{C}$ per quattro ore per permettere la decomposizione degli idrossidi in ossidi, liberando H_2O , dei nitrati residui e la combustione delle contaminazioni carboniose, venendo la calcinazione effettuata in presenza di aria per garantire una perfetta ossidazione del catalizzatore.

Un ulteriore vantaggio dato dalla calcinazione è il raggiungimento di una maggiore stabilità termica dovuta all'esposizione delle particelle al calore. Esse tendono a crescere ed a sinterizzare, creando agglomerati sempre più grandi in quanto le particelle più piccole si fondono insieme a formarne una sola di dimensioni maggiori. Il risultato è una diminuzione dell'attività a discapito però di una maggiore stabilità, parametro non meno importante, in quanto esponendo successivamente il catalizzatore ad alte temperature durante lo svolgimento dei test catalitici la struttura non dovrebbe più subire alcun tipo di variazione una volta effettuata preliminarmente la calcinazione.

La valutazione della bontà di un catalizzatore viene infatti effettuata sulla base di tre parametri, tutti ugualmente importanti:

- Attività, consistente nell'abilità di favorire la reazione di interesse, la quale viene valutata sulla base della temperatura di raggiungimento di una data conversione (per esempio il 10%, 50%, 100%) che dovrà essere la più bassa possibile;
- Stabilità, il catalizzatore deve essere in grado di operare il più a lungo possibile;
- Selettività, consistente nella capacità da parte del catalizzatore di produrre il prodotto desiderato.

Si è ottenuto un quantitativo di catalizzatore pari a circa 1,7 g per tutti i campioni sintetizzati, riportati in figura 2.1.

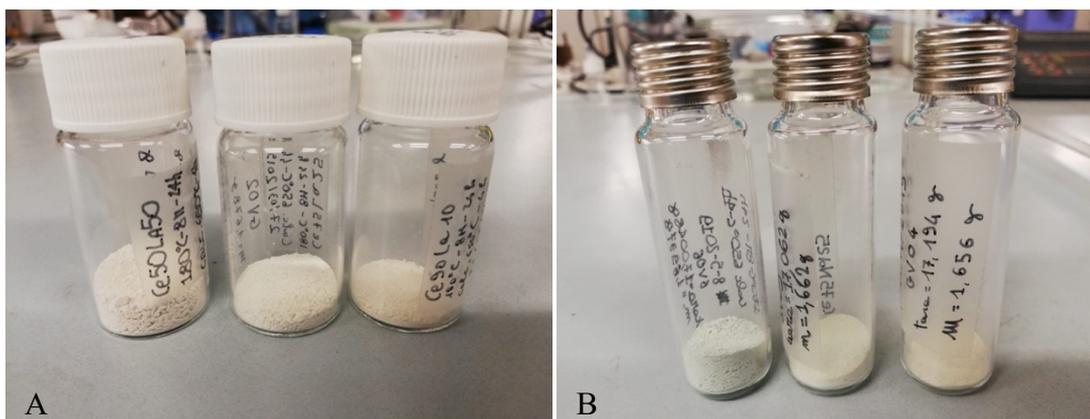


Figura 2.1 Catalizzatori: Ce90La10, Ce75La25 e Ce50La50 (A); Ce90Nd10, Ce75Nd25 e Ce50Nd50 (B)

A scopo di confronto, in un secondo momento sono stati sintetizzati altri due campioni, sempre per via idrotermale, allo scopo di ottenere gli ossidi puri dei due metalli, lantanio e neodimio, da poter utilizzare come termini di paragone nelle analisi successive. Essi sono mostrati in figura 2.2.



Figura 2.2 Ossidi non dopati dei due metalli: Nd_2O_3 e La_2O_3

2.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

Per mezzo di svariate tecniche di caratterizzazione si è proceduto a determinare alcune delle più importanti proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori sintetizzati. Sono state effettuate:

- Diffrazione dei raggi X su polveri (XRD);
- Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM);
- Fisisorbimento di N_2 a $-196^\circ C$;
- Riduzione a temperatura programmata (H_2 -TPR);
- Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS).

2.2.1 Diffrazione dei raggi X su polveri (XRD)

Un'analisi di estrema rilevanza nella caratterizzazione dei materiali catalitici è sicuramente rappresentata dalla diffrazione dei raggi X, utile al fine di identificare le varie fasi di un materiale cristallino e le dimensioni di un'unità di cella.

I raggi X sono un tipo di radiazioni elettromagnetiche ad alta energia. Nel macchinario vengono prodotti generando un fascio di elettroni che viene accelerato applicando un alto voltaggio, tipicamente 15-60 kV, e viene fatto collidere su di un anodo, costituito da una bacchetta di rame. Quando il fascio di elettroni colpisce la placca in rame espelle alcuni elettroni dagli atomi di rame, ionizzandolo. A questo punto, gli elettroni dei gusci più esterni saltano nei gusci più interni per andare a riempire quel buco che si è creato; dal momento però che tali livelli differiscono proprio per il corrispettivo di energia, quando l'elettrone balza da un guscio più esterno ad uno più interno, situato ad un livello energetico inferiore, emette l'energia che ha perso sotto forma di raggi X. La lunghezza d'onda caratteristica di questi raggi X è tipica dell'elemento in questione, quindi usare l'anodo di rame consente di avere ben chiaro il valore di tale lunghezza.

I raggi X prodotti saranno raccolti e inviati sul campione in esame, ovvero la polvere del catalizzatore, come si può osservare in figura 2.3.

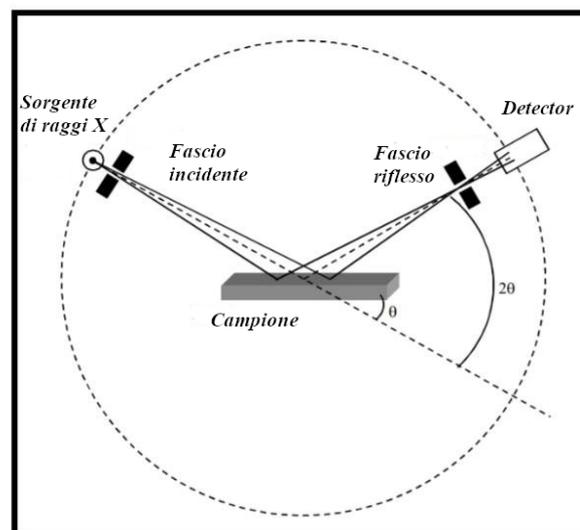


Figura 2.3 Schema rappresentativo di un diffrattometro per XRD

Il diffrattometro sarà pertanto costituito da una sorgente di raggi X, un filtro, una fenditura di divergenza, un portacampione di polveri, una fenditura di focalizzazione e un detector di raggi X.

Quando la geometria dei raggi X incidenti soddisfa l'equazione di Bragg (equazione 2.1):
$$2 * d * \sin\theta = n * \lambda \quad (2.1)$$
si osserva un'interferenza di tipo costruttivo e si ha la comparsa di un picco di intensità, la cui altezza è proporzionale al numero di grani nella direzione privilegiata. Nell'equazione precedente, d si riferisce alla distanza tra due piani adiacenti di atomi, n è un numero intero rappresentante l'ordine del fascio diffratto, λ e θ indicano rispettivamente la lunghezza d'onda e l'angolo di incidenza del fascio di raggi X.

Lo spettro ricavato da questa analisi può poi venire correttamente interpretato attraverso un confronto con dei modelli standard di riferimento.

L'analisi XRD è stata effettuata mediante un diffrattometro X'Pert Philips PW3040 usando delle radiazioni Cu-K α , registrato da 20° a 70° (2θ) con passo 0,05 e tempo 0,2 s per passo. I picchi dello spettro invece sono stati indicizzati in accordo con il database Powder Data File (PDF 2000, International Centre of Diffraction Data, Pennsylvania).

La dimensione dei cristalliti D_c (nm) è stata invece stimata attraverso l'applicazione dell'equazione di Scherrer (equazione 2.2):

$$D_c = \frac{0,9 * \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (2.2)$$

dove 0,9 è il fattore di forma per le sfere, λ rappresenta la lunghezza d'onda delle radiazioni Cu-K α (nm), β indica la larghezza completa a metà altezza del picco FWHM (rad) mentre θ l'angolo di Bragg già riportato in precedenza (rad). Fondamentale, prima di effettuare il calcolo, correggere i valori di FWHM rispetto a quelli dell'esaborato di lantanio LaB₆ (standard per la calibrazione dello strumento).

2.2.2 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM)

Il FESEM permette di studiare la microstruttura di campioni presenti in forma di polvere, consentendo dunque di arrivare ad osservare nel dettaglio forma, dimensione, distribuzione e aggregazione delle particelle. Tale strumento acquisisce infatti immagini a grandissimo ingrandimento, con risoluzione intorno al nanometro, permettendo dunque la caratterizzazione topografica di superfici nanostrutturate, l'analisi composizionale a scala micrometrica e la mappatura composizionale/strutturale di superfici. Questo è reso possibile dall'utilizzo, al posto della luce visibile, degli elettroni per illuminare il campione, i quali, per mezzo della loro bassa lunghezza d'onda, possono raggiungere livelli d'ingrandimento superiori rispetto ai tradizionali microscopi ottici.

L'emissione degli elettroni avviene per mezzo di un filamento di tungsteno o di LaB₆ posto in un gradiente di potenziale elettrico, il che lo differenzia dalla microscopia SEM, la quale prevede un riscaldamento del filamento. Questa differenza è di elevata importanza in quanto permette di superare i tradizionali problemi della microscopia di tipo SEM, consistenti in bassa luminosità, evaporazione del materiale catodico e deriva termica durante l'analisi.

Fondamentale è inoltre l'utilizzo della sorgente FEG, che permette il raggiungimento di un elevato grado di vuoto allo scopo di diminuire le distorsioni elettrostatiche e di produrre immagini più nitide e con maggiore risoluzione spaziale, anche di tre/sei volte superiore al tradizionale SEM.

Gli elettroni, noti come elettroni primari, uscenti dalla sorgente verranno successivamente accelerati da un elevato gradiente di campo elettrico, quindi catturati e deflessi da parte di una lente elettronica allo scopo di bombardare il campione per realizzarne una scansione. Conseguentemente, verranno emessi degli elettroni secondari che verranno raccolti da un detector, che ne rivelerà la presenza emettendo un segnale elettronico. Il loro angolo e la loro velocità saranno correlati alla struttura superficiale del campione in esame^[33]. Il principio di funzionamento del microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo è riassunto in figura 2.4.

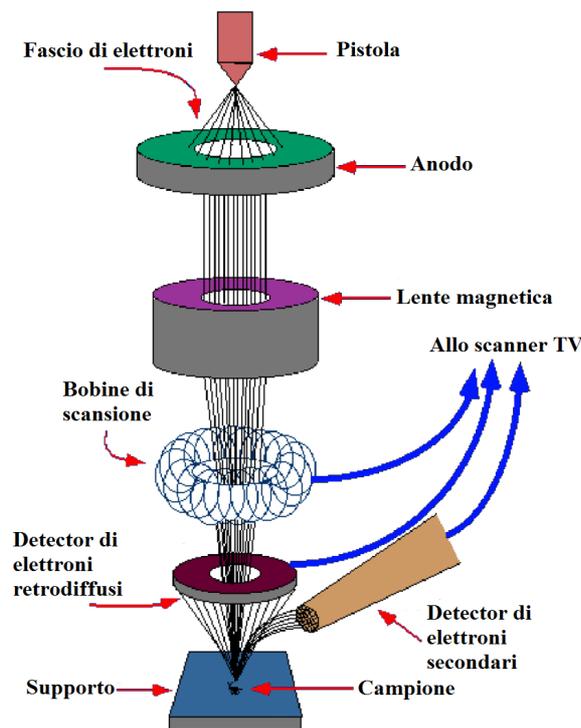


Figura 2.4 Schema raffigurante il funzionamento del FESEM

Per effettuare questa analisi si è adoperato un microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo Zeiss MERLIN con colonna Gemini-II.

2.2.3 Fisisorbimento di N₂ a -196°C

Uno dei parametri più determinanti l'attività catalitica è sicuramente l'area superficiale in quanto la catalisi eterogenea è un fenomeno che avviene all'interfaccia fra le fasi coinvolte.

Essa può essere correttamente valutata effettuando un fisisorbimento di azoto a cui, in seguito, si applica l'algoritmo BET (Brunauer-Emmett-Teller), il quale permette di estrapolare il valore dell'area superficiale a partire dall'isoterma di adsorbimento ottenuta.

Per prima cosa, si determina la massa di campione da utilizzare per la prova. Al fine di valutare correttamente tale valore, tenendo anche conto dell'elettrizzazione delle polveri, si operano più pesate in successione, inizialmente tarando la buretta con base ed imbuto di teflon,

per evitare che vi si attacchi del campione, ed inserendovi all'interno all'incirca 90 mg di catalizzatore. Subito dopo, si ripete la pesata della buretta con polvere e tappo a cui fa seguito un pretrattamento utile a rimuovere umidità e altre specie adsorbite in superficie che potrebbero ostacolare il successivo adsorbimento dell'azoto attraverso la macchina. Nello specifico, tale pretrattamento è svolto scaldando a 200 °C e flussando azoto per circa due ore, facendo uso dell'apparecchiatura in figura 2.5 (Micromeritics Flowprep 060). Avendo rimosso tali impurezze dalla superficie, la successiva pesata restituirà un valore minore del precedente (purtroppo si perderanno anche alcune particelle molto piccole di catalizzatore che verranno trasportate via dal flusso di azoto). In conclusione, mediante un semplice calcolo (equazione 2.3):

$$peso\ 4 = peso\ 1 - peso\ 2 + peso\ 3 \quad (2.3)$$

si otterrà l'esatto quantitativo di polvere inserito nella buretta, fondamentale per il calcolo dell'area superficiale da parte del software, venendo essa determinata come metri quadrati di superficie esposta in funzione della massa del catalizzatore.



Figura 2.5 Strumentazione per il pretrattamento della polvere in esame

Successivamente, una volta posizionate le burette contenenti le polveri nelle apposite porte dello strumento, una Micromeritics Tristar II, figura 2.6, ha inizio la prova vera e propria.

Un recipiente contenente l'azoto liquido viene sollevato allo scopo di mantenere sempre a temperatura costante la polvere durante l'analisi. Tale temperatura è prossima ai 77 K, temperatura di ebollizione dell'azoto liquido, trovandosi esso in costante ebollizione.

La macchina fa in modo dapprima di creare il vuoto, poi invia azoto gassoso aumentando via via la pressione e misurando quanto se ne fisisorbe sul campione.



Figura 2.6 Micromeritics Tristar II

Quello che si può osservare è, in effetti, la tendenza delle molecole di azoto a legarsi con legami secondari deboli alla superficie del campione, come se condensassero nei suoi pori, fenomeno tanto più evidente tanto più la pressione è elevata.

Al termine della prova, si ottiene una isoterma di adsorbimento, graficata riportando sull'asse delle ascisse la pressione parziale dell'azoto gassoso e sull'asse delle ordinate la quantità di azoto gassoso adsorbito corrispondente, il tutto a temperatura costante. Tale curva presenterà un andamento sigmoide.

Al diminuire della pressione, invece, l'azoto fisisorbito si rilascia e quello che si osserva è una variazione nell'andamento rappresentato sul grafico. La curva presenta infatti isteresi, correlabile alla forma dei pori del catalizzatore. Infatti, nel caso in cui fossero presenti sul catalizzatore pori di forma cilindrica e dimensioni abbastanza estese risulterebbe evidente come i fenomeni di adsorbimento e desorbimento sarebbero favoriti allo stesso modo; mentre per pori irregolari, a collo di bottiglia, sarebbe l'adsorbimento il fenomeno privilegiato, risultando in un'isteresi molto più pronunciata.

L'algoritmo BET opera in due stadi. In primo luogo effettua una stima della grandezza di un monolayer di azoto, successivamente, noto l'ingombro della molecola di azoto, moltiplica tale valore, prossimo a $16,2 \text{ \AA}^2/\text{molecola}$, per il numero totale di molecole determinando in questo modo l'area superficiale, espressa in m^2/g .

Nel dettaglio, la capacità del monolayer n_m viene determinata attraverso l'equazione BET (equazione 2.4):

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n \cdot (1 - \frac{p}{p^0})} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{n_m \cdot C} * \left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (2.4)$$

dove n risulta essere la quantità adsorbita, $\left(\frac{p}{p^0}\right)$ la pressione relativa e C la costante BET.

L'area superficiale verrà banalmente calcolata nota la formula seguente (equazione 2.5):

$$S = n_m * N_A * A_{CS} \quad (2.5)$$

dove N_A è il numero di Avogadro mentre A_{CS} rappresenta l'area della sezione trasversale della molecola adsorbita.

Bisogna comunque tenere sempre in considerazione che l'adsorbimento non avviene per monolayer, essendo nei pori più piccoli la condensazione molto avvantaggiata.

2.2.4 Riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR)

Una prova di particolare rilievo nella caratterizzazione di un catalizzatore è rappresentata dalla TPR o riduzione a temperatura programmata. Scopo di questa analisi è la riduzione del solido, ottenuta variando contemporaneamente la temperatura in modo predeterminato.

Il principio su cui si basa questa tecnica è la rilevazione da parte di un detector di conducibilità termico, meglio noto come TCD, della variazione di conducibilità termica del flusso di gas inviato, in questo caso idrogeno al 5% in argon. Questo è reso possibile dalla presenza di un ponte di Wheatstone, il quale ha alcune spire immerse nel gas entrante e altre spire immerse nel gas uscente; qualora i due gas posseggano la stessa conducibilità termica il segnale si porta a zero. Viceversa, si ottiene uno sbilanciamento del ponte con relativo segnale positivo o negativo.

Dopo aver preparato il reattore, si impostano le condizioni di pretrattamento e di analisi, ma ancor prima di questo passaggio, è di fondamentale importanza impostare un fattore di calibrazione utile al software allo scopo di correlare il segnale del detector alle millimoli di idrogeno scomparse.

Il pretrattamento si articola in varie fasi. Inizialmente, vengono flussati 40 mL/min di elio per circa 10 minuti allo scopo di pulire le linee, poi si è deciso di inviare ossigeno, sempre con una portata di 40 mL/min, in forno con una rampa di 10 °C/min fino a 550 °C, mantenendo poi questa temperatura per circa 60 minuti allo scopo di ossidare perfettamente il catalizzatore per poterne studiare in maniera ottimale la riducibilità. Alla fine del pretrattamento si sfrutta dell'elio per pulire correttamente i campioni, seguito da un raffreddamento in azoto a 40 °C. È importante utilizzare azoto in questa fase al posto dell'elio perché poi nell'analisi successiva si utilizza argon come *carrier*, il quale presenta conducibilità pari a quella di azoto ma fortemente diversa da quella di elio, il che potrebbe portare il segnale del TCD a stabilizzarsi a valori più bassi nel caso rimangano tracce di elio.

Prima dell'analisi il sistema procede ad un'ulteriore pulizia di circa 5 minuti con azoto ma solo allo scopo di pulire le linee.

Per l'analisi vera e propria, si utilizza idrogeno al 5% in argon, inviato con una portata di 20 mL/min al forno, attivo con rampa di 10 °C/min fino a 900 °C. Successivamente, restiamo ad alta temperatura per circa 30 minuti prima di raffreddare nuovamente a 40 °C.

Per prima cosa, il sistema procede ad effettuare un test del TCD facendolo oscillare in maniera molto vigorosa. Bisognerà quindi attendere che tali oscillazioni si smorzino arrivando ad ottenere un segnale pressochè costante. A questo punto, il segnale del TCD verrà azzerato e lo strumento inizierà ad inviare il gas prescelto, ovvero idrogeno in argon, facendolo fluire nel TCD; si presenteranno delle oscillazioni terminate le quali lo strumento procederà ad azzerare il segnale.

Dopo questo passaggio, il software procederà con l'analisi. Durante l'analisi, mandando idrogeno, una parte di esso viene consumato dal catalizzatore perché contribuisce a ridurlo, strappandogli quindi dell'ossigeno che reagisce con tale idrogeno producendo dell'H₂O. A tal proposito, è presente una trappola in silice SiO₂ allo scopo di trattenere questa H₂O evitandone il contatto con il TCD.

In conclusione, all'uscita ci si ritrova con un gas contenente il *carrier*, argon, e un minor quantitativo di idrogeno, diminuito durante l'analisi, con conseguente differenza di conducibilità termica (l'idrogeno stesso presenta conducibilità termica superiore all'argon).

Al termine della prova, lo strumento TPD/R/O 1100 ThermoQuest, mostrato in figura 2.7, restituisce un grafico che riporta l'andamento del consumo di agente riducente in funzione della temperatura; si evidenziano in particolare una serie di picchi correlabili ai processi di riduzione oggetto di studio.

È inoltre possibile correlare il segnale in millivolt, relativo alla corrente, con la quantità di idrogeno consumata mediante il fattore di calibrazione (equazione 2.6); più il segnale sarà alto e più tale consumo sarà elevato.

$$mmol_{H_2consumate} = F_c * \text{integrale della curva sul tempo} \quad (2.6)$$

dove F_c rappresenta il fattore di calibrazione ($\frac{mmol}{mV*s}$).



Figura 2.7 TPD/R/O 1100 ThermoQuest

2.2.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

Tale analisi si basa sullo studio della superficie del campione. Essa va infatti a scandagliare le energie di legame per capire quali tipi di legami sono presenti in superficie e tra quali elementi. Può pertanto risultare particolarmente interessante per lo studio di catalizzatori a base di ceria dopata con altri elementi, soprattutto per cercare di capire dove questi dopanti vanno a concentrarsi.

Di norma, infatti, quando si introducono elementi dopanti essi tendono a segregare tendenzialmente in superficie, risultando in rapporti cerio/dopante molto diversi da quelli teorizzabili a priori, pur senza formare dei veri e propri domini dei loro ossidi.

Nel dettaglio, questo tipo di analisi investiga la superficie mediante un fascio di raggi x. Essi, quando vanno ad impattare sulla superficie, scanzano via degli elettroni per effetto fotoelettrico che vengono rilevati da un detector che misura in sostanza l'energia cinetica che hanno questi elettroni, come mostrato in figura 2.8. Quest'ultima dipende dall'energia del fascio inviato a cui va però sottratta l'energia di legame degli elettroni.

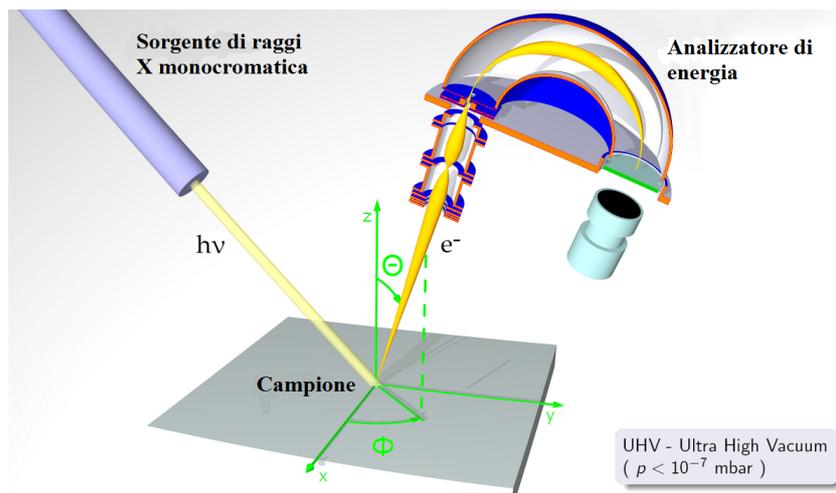


Figura 2.8 Principio di funzionamento della spettroscopia fotoelettronica a raggi X

Lo spettro ottenuto riporta pertanto l'intensità degli elettroni che possiedono tale energia cinetica al variare dell'energia cinetica stessa. L'energia cinetica è però, come detto, strettamente correlata all'energia di legame, detta appunto *binding energy*, che costituisce pertanto l'ascissa del nostro spettro. In conclusione, si diagramma l'intensità degli elettroni rilevati al variare della *binding energy*.

La *binding energy* dipende dal tipo di legame in questione, quindi dall'elemento che ha perso l'elettrone, in quanto il legame è per l'appunto il legame tra l'elettrone ed il nucleo; questo permette dunque di poter stimare la percentuale di un certo elemento sulla superficie del campione in esame. In secondo luogo, vi è una dipendenza pure dallo stato di ossidazione che permette ad esempio di indagare la percentuale di cerio avente stato di ossidazione 3+ rispetto al quantitativo dello stesso a stato di ossidazione 4+. Infine, è possibile correlare l'energia di legame pure con l'intorno dell'atomo di interesse, fenomeno che si può riscontrare se si evidenziano per esempio degli shift nello spettro della *binding energy* di quell'orbitale.

Questa tecnica permette pertanto di ottenere innumerevoli informazioni, tuttavia presenta pure alcuni limiti. Trattasi infatti di un'analisi molto superficiale in quanto i raggi x penetrano pochissimo nel campione, permettendo di conseguenza di indagare solo i primi due/tre *layer* atomici. Trattandosi inoltre di un'analisi fortemente superficiale è fondamentale operare con la massima pulizia al fine di evitare di ricoprire il campione di impurezze che non consentono più di vedere i *layer* atomici che realmente interessano. Tali spettroscopie sono infatti tecniche di indagine fortemente sensibili.

L'analisi XPS, effettuata utilizzando una sonda PHI Versa con energia di band-pass di 187.85 eV, angolo di 45,0° e dimensione del diametro del fascio di raggi X di 100,0 μ , richiede la preparazione di pastiglie del catalizzatore da analizzare allo scopo di esporre una grande quantità di campione su una superficie il più possibile liscia. A tal scopo si utilizza una pressa per compattare la polvere, dando una pressione di 3 to per circa 20 secondi.

2.3 Test catalici

Per valutare la bontà dei campioni sintetizzati si è proceduto ad effettuare una serie di test allo scopo di valutare attentamente le loro performances catalitiche. Nel dettaglio, sono state

eseguite alcune prove relative all'ossidazione degli NO_x , sia in rampa di temperatura sia attendendo il raggiungimento dello stazionario, mentre altri test sono stati svolti allo scopo di valutare l'attitudine del catalizzatore ad ossidare il *soot*, sia in presenza di NO_x che in loro assenza.

Per tutte le prove si è fatto uso della seguente strumentazione: un tubo di quarzo ad U (diametro interno = 4 mm, diametro esterno = 6 mm), una termocoppia di tipo K, un forno elettrico con controllo PID, riportato in figura 2.9 A, due analizzatori, di cui uno (ABB AO2020) per la lettura dei valori di monossido di carbonio CO, anidride carbonica CO_2 , monossido di azoto NO (ppm), CO (%) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e l'altro (EMERSON) per i corrispondenti valori di NO, diossido di azoto NO_2 , ossido di diazoto N_2O , ossigeno (ppm) ed una centralina connessa ai vari controllori di portata per la regolazione della miscela in ingresso al reattore (figura 2.9 B).



Figura 2.9 Forno elettrico con controllore PID (A); centralina *mass-flow controller* (B)

Nel collegare alla linea i due analizzatori si è tenuta in stretta considerazione l'importanza di avere una lettura più immediata del valore raggiunto durante il test da CO e CO_2 rispetto per esempio all'ossigeno, nei confronti del quale era semplicemente richiesta una permanenza attorno al valore iniziale del test (circa il 10%). Fondamentale, inoltre, registrare tale ritardo nella lettura prima di ogni prova, dal momento che la temperatura viene riportata istantaneamente dalla termocoppia mentre la corrente deve percorrere tutta la linea prima di giungere agli analizzatori, con conseguente discrepanza dei risultati.

Prima di poter procedere con i test, è stato inoltre necessario eseguire una taratura degli analizzatori e dei *mass-flow controller*. Nel primo caso, questa era raggiunta attraverso l'invio di una corrente gassosa di composizione nota, riferita all'analizzatore in questione a cui in seguito veniva dato lo zero mandando azoto puro. Nel secondo caso, invece, si era reso necessario l'utilizzo di un flussimetro a bolle, collegato immediatamente dopo l'uscita degli analizzatori per tener conto delle cadute di pressione, allo scopo di verificare effettivamente la portata che il controllore era in grado di inviare al reattore, noto il volume contenuto tra due

tacche adiacenti del flussimetro e cronometrando il tempo impiegato da una bolla a percorrere tale sezione.

2.3.1 Prove di ossidazione di NO

Le prove relative agli NO_x sono state svolte con due differenti programmi di temperatura allo scopo di tenere in considerazione il fenomeno dell'adsorbimento degli NO_x stessi.

In entrambi i casi, si è reso necessario l'utilizzo di un reattore catalitico, preparato in "*loose contact*". Con questo tipo di condizioni, in sostanza, si realizza un contatto non troppo elevato tra catalizzatore e SiO₂. Per la realizzazione del reattore si inserisce della lana di quarzo come supporto al letto fisso catalitico, il quale sarà, per l'appunto, composto da SiO₂, al fine di evitare l'impaccamento del letto, e dal catalizzatore da prendere in esame. Nel dettaglio, si pesano all'incirca 150 mg del primo e 45 mg del secondo. Tali quantità verranno poi miscelate in contatto blando, come precedentemente annunciato, agitandole per mezzo di una spatola per circa 3 minuti all'interno di una navicella, prima di travasarle nel reattore.

Il letto fisso, mostrato in figura 2.10, dovrà trovarsi circa 1 millimetro al di sotto della punta del sensore della termocoppia, motivo per il quale inizialmente si procede alla lettura della lunghezza della stessa. Il reattore viene quindi rivestito alle estremità mediante delle sottili strisce di Teflon al fine di ottenere una maggiore tenuta ed evitare eventuali perdite all'ingresso del reattore, zona molto sensibile a questo fenomeno. Per ultimo, si posiziona il reattore nel forno, cercando di sistemarlo il più vicino possibile alla termocoppia dello stesso al fine di omogeneizzare il più possibile la lettura della temperatura a cui si è giunti con la prova.



Figura 2.10 Letto catalitico fisso su supporto di lana di quarzo

Riguardo alla prova vera e propria, come già affermato in precedenza, si sono svolte due differenti tipologie di test. Per entrambe, si procede in primis con un pretrattamento atto a essiccare il campione al fine di rimuoverne tutta l'H₂O contenuta all'interno. Esso viene

effettuato flussando aria con portata pari a 100 mL/min a circa 100 °C, temperatura alla quale si rimane grossomodo 30 minuti. Per quanto concerne la prova in rampa, si imposta la rampa del forno al valore di 5 °C/min e si programma un incremento di temperatura a partire da 50 °C fino ad arrivare a 650°C. Nel caso della prova in isoterma, invece, si procede ad aumentare gradualmente la temperatura da 50 °C a 650 °C, ad intervalli regolari di 50 °C, dopo i quali si attende il raggiungimento della stabilità del segnale corrispondente al raggiungimento dello stazionario. Questo tipo di test viene proprio svolto al fine di non considerare l'accumulo e di conseguenza i fenomeni transitori di adsorbimento e desorbimento. La corrente gassosa inviata al reattore è, per queste prove, costituita da 5,5 mL/min di NO (all'1% in azoto), 50 mL/min di aria e 44,5 mL/min di azoto. In totale, vengono quindi alimentati 100 mL/min di una miscela contenente 550 ppm di NO e circa 10% di O₂ in N₂.

2.3.2 Prove di ossidazione del particolato

Per quanto concerne la prova di ossidazione con il *soot* la strumentazione utilizzata risulta essere la stessa; grossomodo anche le procedure risultano simili. Unica variante è rappresentata dalla variazione del *range* di temperatura, parametro fatto variare da 100 °C a 700 °C, sempre con rampa di 5 °C/min, per permettere una completa ossidazione del particolato. La corrente gassosa inviata è composta per il 50% da aria e per la restante quota da azoto, data l'assenza in questa prova degli NO_x.

Anche in questo caso, si è optato per due diversi tipi di test; tuttavia, entrambi sono stati svolti in rampa di temperatura. La differenza tra i due stava nella differente modalità di preparazione dei campioni. In un caso infatti si era optato per la miscelazione della polvere e della SiO₂ in condizioni di "*tight contact*" ovvero di elevato contatto, nell'altro la scelta era virata su un contatto blando, come precedentemente svolto nei test di ossidazione degli NO_x. In tutti e due i casi, ovviamente, al letto catalitico composto di 45 mg di catalizzatore e 150 mg di SiO₂ si è dovuto aggiungere il particolato, nello specifico 5 mg di Printex U (Degussa).

Riguardo alla preparazione della miscela in "*tight contact*" si procede con le pesate necessarie, incrementando i pesi sopra riportati di un fattore pari a circa $\frac{6}{5}$ allo scopo di tenere in considerazione le sicure perdite della miscela nelle fasi successive di lavorazione. Le polveri pesate vengono quindi travasate in un mulino a sfere (Giuliani Tecnologie s.r.l., riportato in figura 2.11), azionato per 15 minuti con velocità di rotazione 290 rpm, allo scopo di garantire questo miglior contatto tra particolato e catalizzatore. Questo metodo, infatti, consente di massimizzare i punti di contatto tra catalizzatore e *soot*, sebbene questo non rappresenti fedelmente ciò che comunemente accade all'interno di una trappola catalitica, permettendo di discriminare meglio il ruolo della attività intrinseca.

Attraverso l'ausilio di una spatola si procede poi al recupero della miscela dalla superficie delle sfere fino al raggiungimento dei 200 mg richiesti, che andranno a costituire il letto fisso del reattore.



Figura 2.11 Mulino a sfere (Giuliani Tecnologie s.r.l.) (A); Letto catalitico fisso su supporto di lana di quarzo (B)

Indice dell'attività catalitica è sicuramente la temperatura a cui si raggiunge una certa conversione. In questo caso, si è andati a determinare le temperature a cui si ottengono rispettivamente il 10%, il 50% ed il 90% di conversione del *soot* (T_{10} , T_{50} , T_{90}).

2.3.3 Prove di ossidazione di NO e particolato

Per ultimo, si è andati a valutare l'effetto della presenza degli NO_x sulla conversione del particolato.

Per questa tipologia di prove, si è scelto di operare in rampa di temperatura, con rampa di $5^\circ\text{C}/\text{min}$ a partire da 50°C fino a 700°C , o comunque fino a completa conversione del *soot*, preparando la miscela in condizioni di "loose contact" al fine di poter confrontare i risultati ottenuti con quelli precedentemente ricavati durante i test di ossidazione del particolato. La corrente gassosa utilizzata è ovviamente la stessa flussata per i test di ossidazione di NO.

In aggiunta a queste prove, per i campioni dimostratisi più performanti nelle condizioni testate si è proceduto ad effettuare dei test di conversione di NO e particolato in *tight contact*, al fine di comprendere nel dettaglio il meccanismo di ossidazione alla base dei risultati ottenuti.

3. Risultati

3.1 Caratterizzazione dei catalizzatori

Attraverso lo studio dei risultati ottenuti con le precedenti tecniche di caratterizzazione è possibile procedere all'analisi delle principali proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori sintetizzati e di conseguenza correlarle alle loro performances catalitiche.

3.1.1 Diffrazione dei raggi X su polveri (XRD)

La suddetta analisi ha permesso di ottenere i seguenti diffrattogrammi per i sei campioni oggetto di studio, riportati in figura 3.1 e 3.2. Sono riportati anche i diffrattogrammi relativi ai due ossidi non dopati sintetizzati.

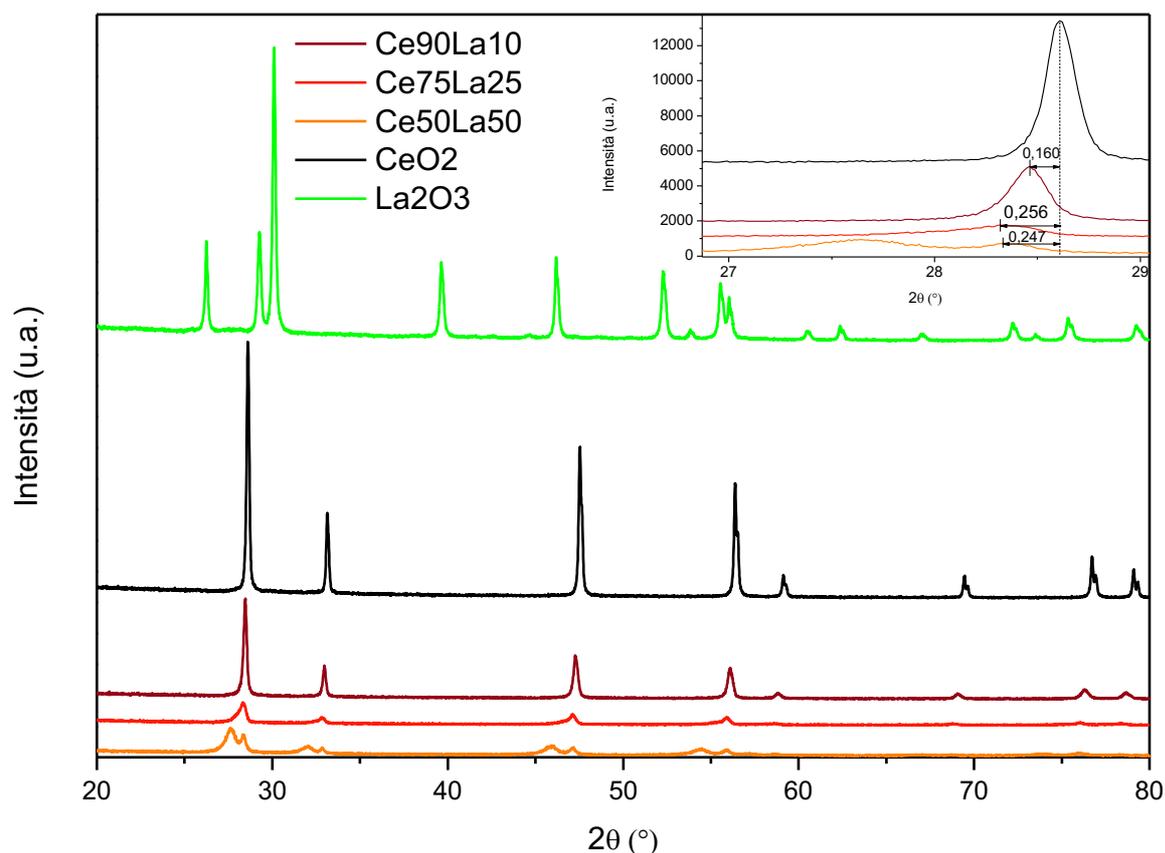


Figura 3.1 Diffrattogrammi dei campioni Ce90La10, Ce75La25, Ce50La50, CeO₂ e La₂O₃

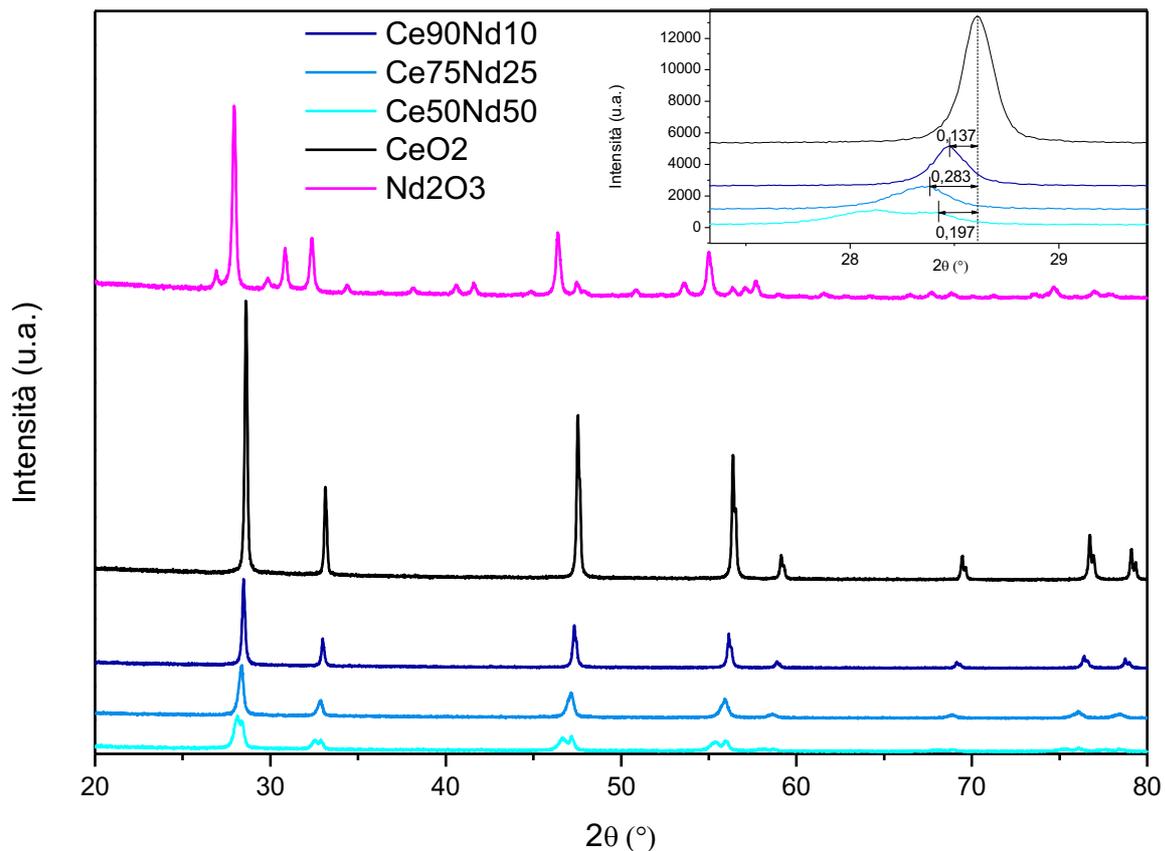


Figura 3.2 Diffratogrammi dei catalizzatori Ce90Nd10, Ce75Nd25, Ce50Nd50, CeO₂ e Nd₂O₃

Osservando tali grafici, riportati nelle figure 3.1 e 3.2, la prima cosa che balza agli occhi è la stretta corrispondenza dei picchi dei campioni in esame con i corrispettivi del CeO₂^[34], a meno di un leggero shift verso sinistra legato all'introduzione nel reticolo cristallino della ceria di cationi più grandi.

Si può anche dedurre che si tratti di una fase unica, quella della ceria, detta struttura fluorite, in cui sono stati inseriti questi atomi di lantanio/neodimio che hanno avuto l'effetto di distorcerne un po' il reticolo con la conseguente comparsa di questi shift sul grafico. A conferma di questa affermazione, è possibile escludere la segregazione di altre fasi, come gli ossidi di lantanio o di neodimio, in quanto i picchi caratteristici di questi ultimi cadono in particolari regioni dello spettro in cui, nei casi in esame, non si osserva nulla.

Per questi ultimi, è stata riscontrata una struttura cristallina basata su celle esagonali, costituenti la fase stabile a bassa temperatura, nel caso del lantanio; per quanto concerne l'ossido di neodimio, invece, la situazione è apparsa più complessa, dato l'elevato numero di picchi visualizzato. Si ha infatti la probabile comparsa di due fasi diverse, di cui una esagonale e una cubica a corpo centrato. La seconda, la quale risulterebbe stabile a temperature elevate, si è probabilmente originata durante la calcinazione, in cui si raggiungono temperature prossime a 650 °C (capitolo 2.1).

L'allargamento del reticolo cristallino è, come già affermato in precedenza, correlabile all'introduzione di cationi più grandi che vanno a sostituire degli atomi del cerio all'interno della cella elementare della ceria, la quale è del tipo cubico a facce centrate e nella quale gli atomi di ossigeno occupano gli spazi interstiziali tetraedrici, come mostrato precedentemente

in figura 1.3. A tal proposito, in tabella 3.1 si riportano i valori dei raggi ionici del cerio e dei dopanti aggiunti:

Tabella 3.1 Raggi ionici di diversi cationi di cerio, lantanio e neodimio^[35]

| | Ce ³⁺ | Ce ⁴⁺ | La ³⁺ | Nd ³⁺ | Nd ²⁺ |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Raggio ionico(Å) | 0,97 | 1,143 | 1,16 | 1,109 | 1,29 |

In aggiunta a tutto questo, è possibile notare come all'aumentare del quantitativo di dopante introdotto, lo spettro risulti essere molto più rumoroso. I picchi osservati sono pertanto molto meno definiti ma rimane comunque possibile osservarne un allargamento verso sinistra, molto significativo, in quanto rappresentativo di come la struttura reticolare diventi sempre più deformata e meno regolare delle precedenti.

Oltre a questo shift verso sinistra, il cui valore è stato quantificato e riportato negli insets dei grafici delle figure 3.1 e 3.2, è possibile osservare pure uno sdoppiamento dei picchi. Tuttavia, anche in questo caso, non si osserva alcuna corrispondenza con gli spettri tipici degli ossidi di lantanio e neodimio. Si è dunque ipotizzata una sorta di duplicità dei cristalli, con la presenza di strutture contenenti in gran parte cerio e pertanto ben ossidate, a cui si affiancano cristalli contenenti un maggior quantitativo di dopante che risulta in domini più ridotti che graficamente si presentano con uno scostamento leggermente differente. Per questi ultimi, infatti, il software ha indicato come possibile fase cristallina corrispondente un ossido di cerio, Ce₄O₇, in cui lo stato di ossidazione del cerio passa dal comune 4+ che assume in CeO₂ ad un 3,5+, valore intermedio tra gli stati di ossidazione 3+ e 4+ che si possono osservare prendendo in esame un cristallo di questo tipo. In pratica questa struttura è frutto di due differenti contributi, essendo per metà costituita da cerio avente stato di ossidazione 3+ e per l'altra metà da cerio 4+. Queste due quote corrispondono infatti a due rapporti $\frac{O}{Ce}$ pari a 1,5 nel primo caso e 2 nel secondo; pertanto la loro media corrisponderà all'incirca al rapporto $\frac{O}{Ce}$ di Ce₄O₇. Si può anche prendere atto di come l'intensità del picco di quest'ultima fase cresca molto all'aumentare del quantitativo di dopante, arrivando a superare in intensità il picco della fase in cui il cerio risulta essere più ossidato quando la concentrazione del dopante raggiunge il 50%. Considerando la natura statistica di questa tecnica di caratterizzazione, è possibile sfruttare questa osservazione a supporto della teoria che verrà ipotizzata in seguito, paragrafo 3.1.2, in cui si è tentato di associare le due particolari morfologie riscontrate al FESEM con queste due particolari fasi cristalline.

Un'ultima osservazione può essere fatta sempre per quanto concerne lo scostamento del picco principale (1 1 1) dei catalizzatori sintetizzati rispetto al corrispettivo della ceria. Infatti, in entrambi i casi, il valore massimo di questi shift viene raggiunto in concomitanza di una concentrazione del dopante pari al 25% atomico. Questo potrebbe essere legato allo sdoppiamento del picco che risulta essere molto marcato soprattutto al 50% e che potrebbe influire sul valore dello scostamento in quanto, tenendo in considerazione questa sorta di duplicità dei cristalli ipotizzata in precedenza, si assisterebbe alla ricomparsa di cristalli in cui il cerio risulta essere ben ossidato e pertanto ad una maggior similitudine con lo spettro della ceria.

Tenendo in considerazione che la presenza di ioni dopanti induce anche cambiamenti nelle quantità degli altri piani cristallini^[31], è possibile calcolare i rapporti, riferiti al picco principale (1 1 1), dei picchi aventi differenziazione spaziale (2 2 0) e (2 0 0), riportati in tabella 3.2.

Tabella 3.2 Rapporti tra i diversi piani cristallini per i catalizzatori sintetizzati e per la ceria, valutati attraverso i rapporti d'intensità dei picchi del diffrattogramma

| Campione | Rapporti tra i piani | |
|------------------|----------------------|---------|
| | (2 0 0) | (2 2 0) |
| | (1 1 1) | (1 1 1) |
| Ce90La10 | 0,339 | 0,461 |
| Ce75La25 | 0,294 | 0,597 |
| Ce50La50 | 0,322 | 0,456 |
| Ce90Nd10 | 0,338 | 0,549 |
| Ce75Nd25 | 0,306 | 0,487 |
| Ce50Nd50 | 0,398 | 0,783 |
| CeO ₂ | 0,344 | 0,685 |

Questo calcolo può essere particolarmente rilevante in quanto i piani cristallini incidono fortemente sulla reattività del catalizzatore^[17]. Nello specifico, un piano del tipo (2 0 0) risulta essere meno stabile ma allo stesso tempo più reattivo, ovvero tende a cedere ossigeno più facilmente, del (1 1 1), il quale però, a fronte di una maggiore stabilità raggiunta calcinando ad alta temperatura per lungo tempo, è estremamente meno reattivo. Inoltre, la differenza tra i vari piani cristallini influenza anche la tendenza a formare difetti; l'energia di formazione delle vacanze, infatti, è massima per il tipo (1 1 1) per il quale serve più energia, essendo più stabile e compatto e pertanto meno disposto ad accomodare delle vacanze, rispetto al (2 0 0) ed al (2 2 0) che di fatto è quello che contiene il maggior numero di difetti strutturali. La presenza di vacanze influenza la reattività essendo il luogo nel quale viene a mancare un atomo di ossigeno dal reticolo, con conseguente formazione di un possibile sito attivo catalitico, come peraltro già anticipato nel capitolo 1.

Tuttavia, come si può osservare, non si evidenzia un andamento particolare nelle due serie, in quanto nel caso di doping con lantanio il valore massimo viene raggiunto dal campione contenente il 25% atomico di lantanio, mentre con l'aggiunta di neodimio il massimale viene raggiunto in corrispondenza del 50%.

In ultima analisi, utilizzando l'equazione di Scherrer (equazione 2.2), è possibile stimare la dimensione media dei cristalliti (D_c), riportata in tabella 3.3. Di norma l'effetto che si ottiene con il doping è una diminuzione del diametro dei cristalliti perché la presenza di un dopante ostacola un po' la crescita indisturbata del cristallo e, conseguentemente, la formazione di cristalli molto grandi. Infatti, con l'introduzione di un dopante, risulta privilegiata la nucleazione di un nuovo cristallo su un cristallo antecedente rispetto alla crescita dello stesso. Di conseguenza, è possibile ottenere delle particelle più disomogenee, più irregolari, composte da cristalli differenti, al posto delle tradizionali particelle della ceria, dove un nanocubo è in realtà composto da un solo reticolo cristallino. La dimensione delle particelle che si va ad osservare al FESEM è, in generale, minore delle corrispondenti non sottoposte a dopaggio, però la grandezza del cristallo può essere ulteriormente minore di quella delle particelle stesse.

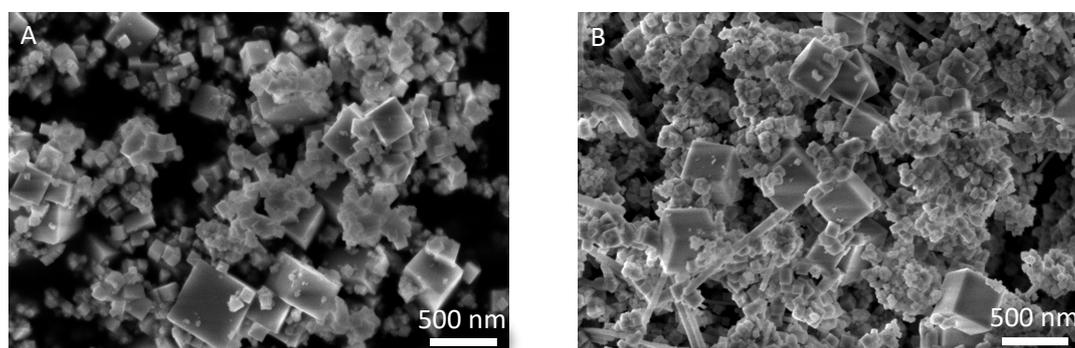
Tabella 3.3 Dimensioni medie D_c dei cristalliti, valutate applicando l'equazione di Scherrer, dei diversi catalizzatori, della ceria e degli ossidi di lantanio e neodimio

| Campione | D_c (nm) | |
|--------------------------------|-------------------|-----------------|
| | Picco di sinistra | Picco di destra |
| Ce90La10 | / | 65 |
| Ce75La25 | 11 | 40 |
| Ce50La50 | 11 | 42 |
| Ce90Nd10 | / | 110 |
| Ce75Nd25 | / | 48 |
| Ce50Nd50 | 21 | 59 |
| CeO ₂ | / | 144 |
| La ₂ O ₃ | / | 81 |
| Nd ₂ O ₃ | / | 59 |

Nel caso di sdoppiamento del picco, il calcolo del diametro medio dei cristalliti è stato svolto con entrambe le larghezze a metà altezza. Ovviamente va tenuto in considerazione che se, come ipotizzato, il picco di sinistra viene associato ai filamenti visualizzati al FESEM, che verranno mostrati in seguito (paragrafo 3.1.2), tale attribuzione risulta un po' forzata dal momento che il valore della dimensione media dei cristalliti assume un significato fisico nel caso di particelle sferiche o quantomeno approssimabili ad esse, pertanto non nel caso di *rods*. In generale, è comunque possibile verificare come a seguito dell'introduzione di lantanio/neodimio la dimensione media dei cristalliti diminuisca, aspetto peraltro verificabile anche a livello grafico, dato l'allargamento del picco all'aumentare del contenuto di dopante rispetto al caso della ceria o del 10% atomico di lantanio/neodimio, dove il picco si presenta invece molto più stretto. Tale fenomeno risulta molto evidente soprattutto nel caso del lantanio, che si stima difatti possedere un D_c inferiore rispetto al neodimio.

3.1.2 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM)

Utilizzando il FESEM si sono resi disponibili i seguenti ingrandimenti della superficie dei catalizzatori sintetizzati, riportati in figura 3.3.



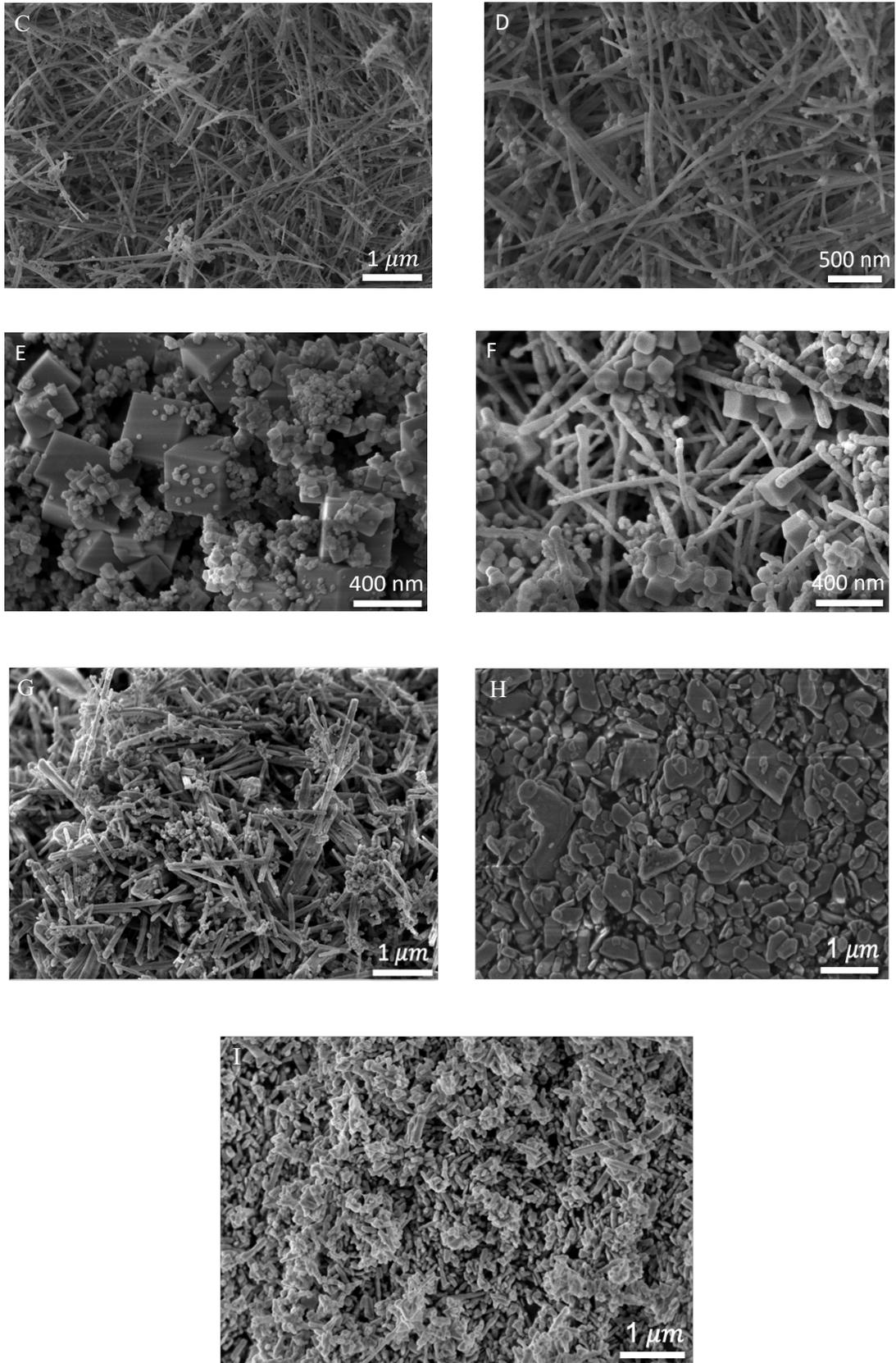


Figura 3.3 Immagini FESEM dei campioni: CeO_2 (A) (100 K X); $\text{Ce}_{90}\text{La}_{10}$ (B) (100 K X); $\text{Ce}_{75}\text{La}_{25}$ (C) (50 K X); $\text{Ce}_{50}\text{La}_{50}$ (D) (100 K X); $\text{Ce}_{90}\text{Nd}_{10}$ (E) (150 K X); $\text{Ce}_{75}\text{Nd}_{25}$ (F) (150 K X); $\text{Ce}_{50}\text{Nd}_{50}$ (G) (50 K X); La_2O_3 (H) (50 K X); Nd_2O_3 (I) (50 K X)

Si evidenzia la tendenza della ceria a formare nanocubi, di dimensioni comprese tra 100 e 500 nm, con queste condizioni di sintesi (temperatura di *aging* 180°C, concentrazione della soluzione di NaOH 8M), ma, al contempo, si denota la comparsa di strutture acicolari, conseguenza del dopaggio della ceria.

I primi, come già affermato nel paragrafo precedente (3.1.1), sono contraddistinti da piani reticolari del tipo (1 0 0)^[17], particolarmente reattivi ed adatti allo stoccaggio di ossigeno, dunque estremamente performanti nell'ossidazione catalitica del particolato.

I filamenti, al contrario, sono particolarmente ricchi di piani cristallini (1 1 0), meno reattivi ma caratterizzati da una maggiore stabilità.

In particolare, già analizzando il campione a minor contenuto di lantanio, si osserva una distribuzione meno uniforme dei cubi, con la presenza di zone contenenti cubi di dimensioni minori (tra i 50 ed i 100 nm). All'aumentare poi della frazione atomica di dopante, si denota un aumento del contenuto di fibre a discapito dei nanocubi e, conseguentemente, una struttura fortemente caotica. Inoltre, la dimensione dei nanocubi osservati diminuisce progressivamente, portando alla scomparsa dei cubi di grossa taglia (per il campione Ce50La50 i cubi osservati posseggono dimensioni inferiori ai 50 nm).

Effetti analoghi sono visibili anche osservando i campioni di ceria dopati con il neodimio, per cui si osservano strutture molto più compatte. In quest'ultimo caso, inoltre, i fili ottenuti costituiscono dei veri e propri *rods*, mentre osservando i campioni contenenti il lantanio si evidenziano strutture più lunghe e sottili.

In generale, è dunque possibile confermare quanto affermato precedentemente a proposito del diametro medio dei cristalliti valutato con Scherrer (equazione 2.2).

Per quanto concerne invece gli ossidi puri dei due dopanti, si riscontra la presenza di particelle di forma e dimensione estremamente irregolari per il campione di lantanio, mentre l'ossido di neodimio mostra particelle di forma allungata, simili a quelle riscontrate nei campioni di ceria dopata con questo metallo seppur più corte.

In virtù di quanto osservato, come già anticipato nel paragrafo precedente (3.1.1), si è pensato di attribuire lo sdoppiamento del picco osservato dalla diffrazione dei raggi X su polveri alle differenti morfologie osservate. Nello specifico, si è ipotizzato che il contributo di destra, quello più simile a quello della ceria pura, fosse legato alla presenza dei nanocubi, mentre quello di sinistra alle fibre, contenenti più dopante. Tuttavia, ulteriori analisi specifiche andrebbero effettuate per confermare questa teoria. Infatti, sfruttando solo analisi semi-quantitative ad ampio campo come, per esempio, la mappatura EDS, è possibile evidenziare soltanto la presenza di grandi zone segregate contenenti ossidi di lantanio/neodimio, dei quali però non si ha traccia osservando i picchi caratteristici dei diffrattogrammi. Gradi di segregazione a livello sub-micrometrico non sarebbero invece rilevabili con questa tecnica.

Attraverso la *Energy Dispersive X-ray Spectrometry* (EDS), è inoltre possibile andare a valutare, effettuando un'analisi su più punti della superficie del campione in esame, il rispetto dei rapporti atomici prefissati in partenza. Nel caso in studio si sono ottenuti i seguenti risultati, riportati in tabella 3.4:

Tabella 3.4 Rapporti atomici per i diversi campioni

| Campione | Rapporti | | | |
|----------|----------|-----------|---------|-----------|
| | Ce/La | | Ce/Nd | |
| | Teorici | Calcolati | Teorici | Calcolati |
| Ce90La10 | 9 | 9,095 | / | / |
| Ce75La25 | 3 | 2,842 | / | / |
| Ce50La50 | 1 | 1,001 | / | / |
| Ce90Nd10 | / | / | 9 | 9,037 |
| Ce75Nd25 | / | / | 3 | 3,145 |
| Ce50Nd50 | / | / | 1 | 1,008 |

I valori ottenuti sono risultati pertanto concordi con quelli attesi a priori.

Infine, si è cercato di investigare maggiormente nel dettaglio la composizione dei campioni provando ad effettuare su di essi una mappa al fine di evidenziare eventuali segregazioni di alcune fasi, eventuali agglomerati di cerio oppure di lantanio o di neodimio.

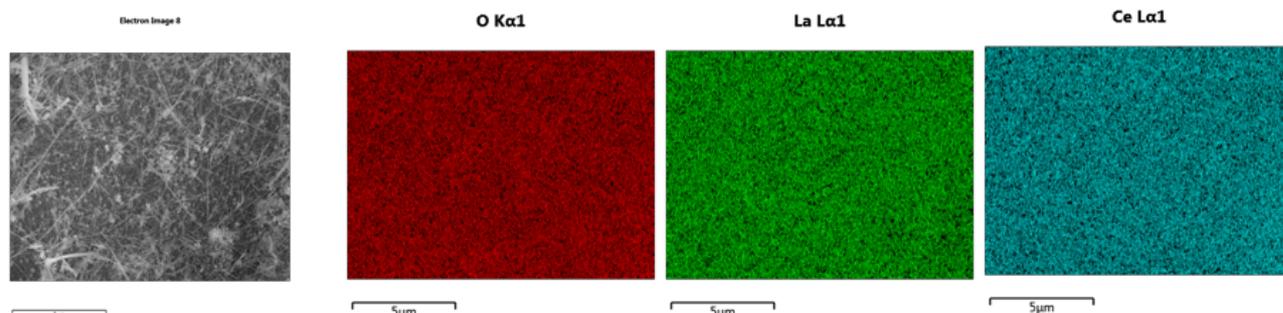


Figura 3.4 Mappa del campione Ce50La50

Tuttavia, come risulta visibile dall'osservazione della figura 3.4, si è potuto solamente confermare come il campione posseda effettivamente del dopante equidisperso a livello micrometrico. Infatti, questa tecnica non risulta molto efficace proprio per via dei suoi limiti intrinseci, che rendono difficile evidenziare zone dove il contenuto di un catione è realmente maggiore, se queste hanno dimensione molto ridotte. Sopra un certo grado di ingrandimento, infatti, una mappa non ha alcun senso. Analizzando dettagli molto piccoli non si riesce in realtà ad osservare nulla di significativo in virtù del fatto che ciascun punto sulla mappa è relativo ad un'area di estensione $3/5 \mu\text{m}$; quando le particelle da osservare sono di dimensioni molto inferiori, ad esempio 10-500 nm, si ottiene un'immagine omogenea che in realtà non restituisce alcuna informazione utile. Per queste ragioni, si è deciso di non ripetere questa prova anche per gli altri campioni.

Importante ricordare che, per questi tipi di analisi estremamente sensibili, il campione deve risultare piano, chimicamente omogeneo e privo di asperità, al fine di evitare di introdurre errori anche abbastanza grossolani.

3.1.3 Fisisorbimento di N₂ a -196°C

Mediante applicazione dell'algoritmo BET, si sono potuti ricavare i seguenti risultati relativi all'area superficiale specifica S_{BET} , al volume totale dei pori V_P e al diametro medio di questi ultimi D_P , riportati in tabella 3.5. Il volume e il diametro medio dei pori sono stati stimati con l'algoritmo BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

Tabella 3.5 Area superficiale specifica S_{BET} , volume totale dei pori V_P e diametro medio di questi ultimi D_P ricavati dal fisisorbimento di N₂ a -196°C

| Campione | S_{BET} (m ² /g) | V_P (cm ³ /g) | D_P (Å) |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------|
| Ce90La10 | 9,042 | 0,037 | 161,561 |
| Ce75La25 | 13,687 | 0,041 | 118,146 |
| Ce50La50 | 18,266 | 0,048 | 102,984 |
| Ce90Nd10 | 10,338 | 0,075 | 267,42 |
| Ce75Nd25 | 13,310 | 0,067 | 204,937 |
| Ce50Nd50 | 10,802 | 0,033 | 130,101 |
| CeO ₂ | 7,305 | 0,054 | 295,262 |
| La ₂ O ₃ | 5,297 | 0,016 | 121,699 |
| Nd ₂ O ₃ | 11,635 | 0,024 | 83,164 |

Dai valori riportati in tabella 3.5 risulta evidente come l'effetto del dopaggio sia quello di far aumentare l'area superficiale specifica S_{BET} rispetto a quella della ceria^[31].

In modo particolare, il lantanio sembra essere l'elemento con la maggiore capacità di influenzare la microstruttura della ceria, a conferma di quanto emerso con la diffrazione dei raggi X, dove si era stimato che il lantanio portasse all'ottenimento di cristalliti più piccoli (3.1.1). Proprio questo parametro potrebbe aiutare a spiegare come si possano ottenere valori di S_{BET} così elevati: diminuendo la dimensione dei cristalli, infatti, si ha un aumento degli spazi vuoti interparticellari. Si può inoltre osservare come, aumentando la percentuale atomica di lantanio nel campione, le fibre dello stesso tendano a farsi più sottili.

Nella tabella 3.5 vengono poi riportati anche altri due parametri relativi alle dimensioni dei pori dei campioni analizzati. È importante, tuttavia, tenere in considerazione che i catalizzatori sintetizzati non sono strutture particolarmente porose, come potrebbero essere le zeoliti microporose o la ceria mesoporosa ottenuta via sintesi SCS, non possedendo micropori regolari. Pertanto tali pori sono, in realtà, semplicemente degli spazi interparticellari dovuti al fatto che se si accumulano tanti cubi e tanti filamenti si formano dei pori nella struttura globale legati all'aggregazione delle particelle. Analizzandone l'andamento, per quanto riguarda il volume totale si osserva un trend crescente per la ceria dopata con il lantanio ed uno decrescente per la corrispondente dopata con il neodimio; per quanto concerne, invece, il diametro medio di questi pori esso tende a diminuire in entrambi i casi, pur rimanendo comparabile. Questo effetto può essere imputato al cambiamento di morfologia indotto dall'aggiunta dei dopanti. Di fatto tutti e sei i catalizzatori sono mesoporosi, possedendo pori di dimensioni comprese tra 10 e 27 nm.

Dall'algoritmo BET è possibile, inoltre, ricavare le curve delle isoterme di adsorbimento, le quali, come è possibile notare dalle figure 3.5 e 3.6, presentano tutte un ramo più basso correlabile alla fase di pressurizzazione ed un altro più alto relativo alla discesa, evidenziando però un'isteresi, estremamente importante in quanto correlabile alla forma dei pori.

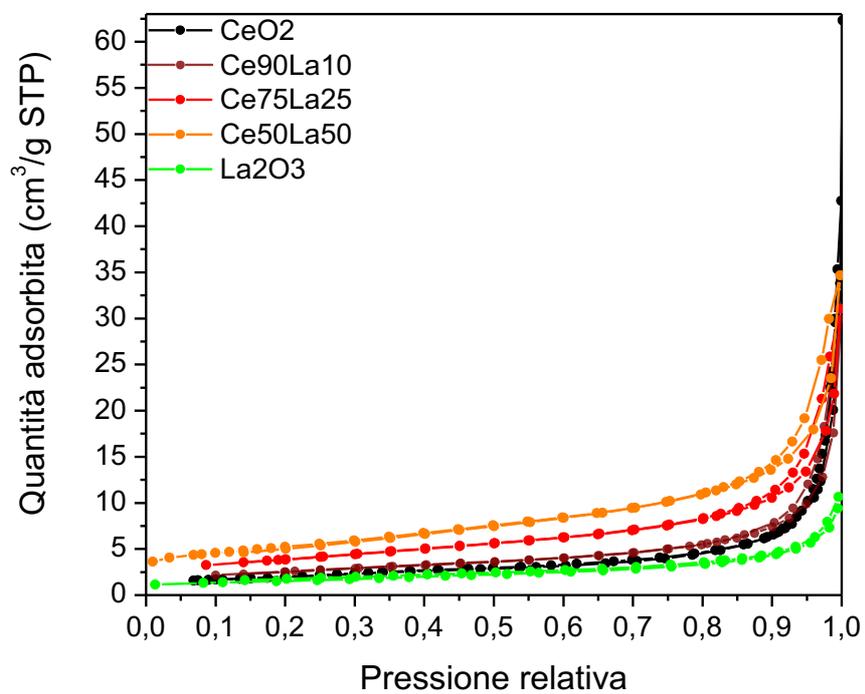


Figura 3.5 Isotherme di adsorbimento relative ai seguenti campioni: CeO_2 , $\text{Ce}_{90}\text{La}_{10}$, $\text{Ce}_{75}\text{La}_{25}$, $\text{Ce}_{50}\text{La}_{50}$ e La_2O_3

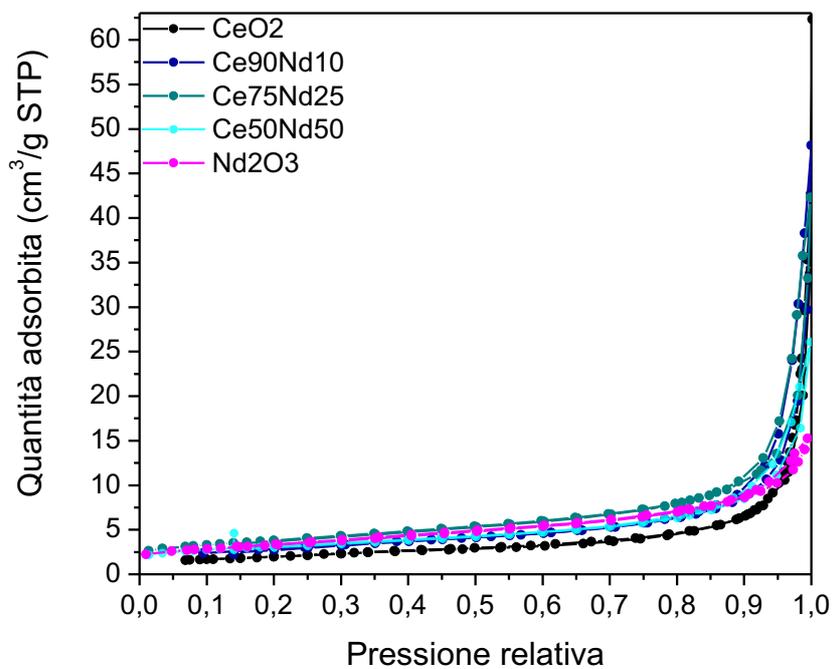


Figura 3.6 Isotherme di adsorbimento relative ai seguenti campioni: CeO_2 , $\text{Ce}_{90}\text{Nd}_{10}$, $\text{Ce}_{75}\text{Nd}_{25}$, $\text{Ce}_{50}\text{Nd}_{50}$ e Nd_2O_3

Nel caso in studio è possibile correlare l'isteresi alla forma caratteristica dei catalizzatori mesoporosi, a conferma di quanto emerso precedentemente dai valori in tabella 3.5.

È possibile confermare anche come le curve che tendono ad assumere valori più elevati siano quelle relative ai campioni aventi area superficiale specifica più elevata, rispettivamente Ce50La50 e Ce75Nd25.

3.1.4 Riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR)

Questo tipo di analisi restituisce un grafico che descrive l'andamento del segnale del TCD (espresso in millivolt) in funzione della temperatura. Di seguito vengono mostrati tali grafici riferiti ai catalizzatori sintetizzati, riportati in figura 3.7 e 3.8.

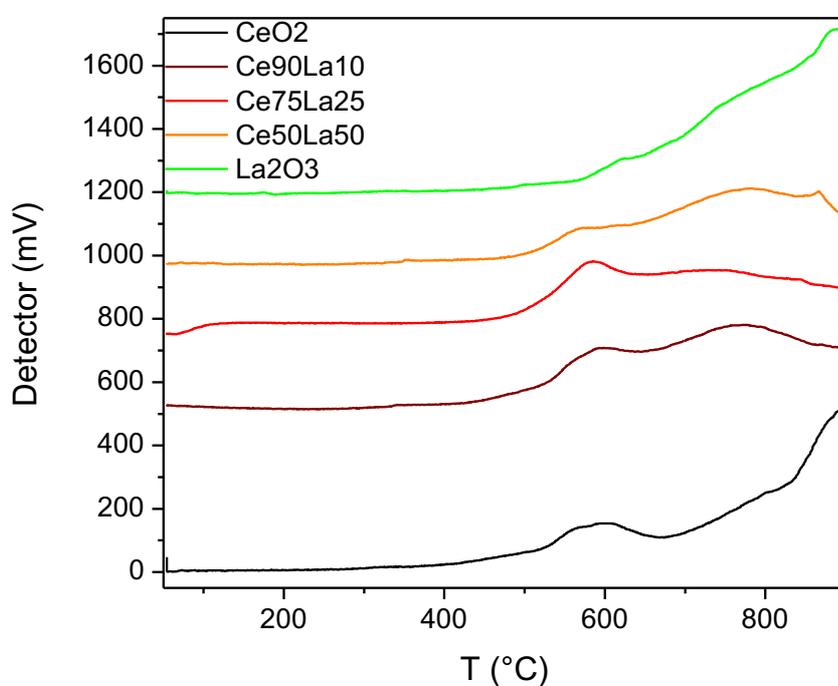


Figura 3.7 Profili H₂-TPR per i seguenti campioni, riportati in funzione della temperatura: CeO₂, Ce90La10, Ce75La25, Ce50La50 e La₂O₃

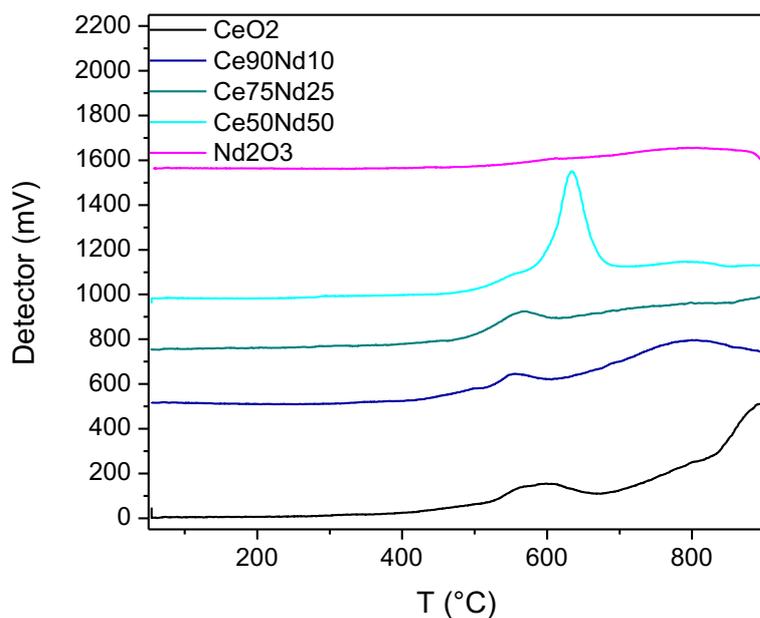


Figura 3.8 Profili H₂-TPR per i seguenti campioni, riportati in funzione della temperatura: CeO₂, Ce₉₀Nd₁₀, Ce₇₅Nd₂₅, Ce₅₀Nd₅₀ e Nd₂O₃

È possibile, tuttavia, riportare l'andamento della suddetta variabile anche rispetto al tempo, come evidenziato in figura 3.9 e 3.10.

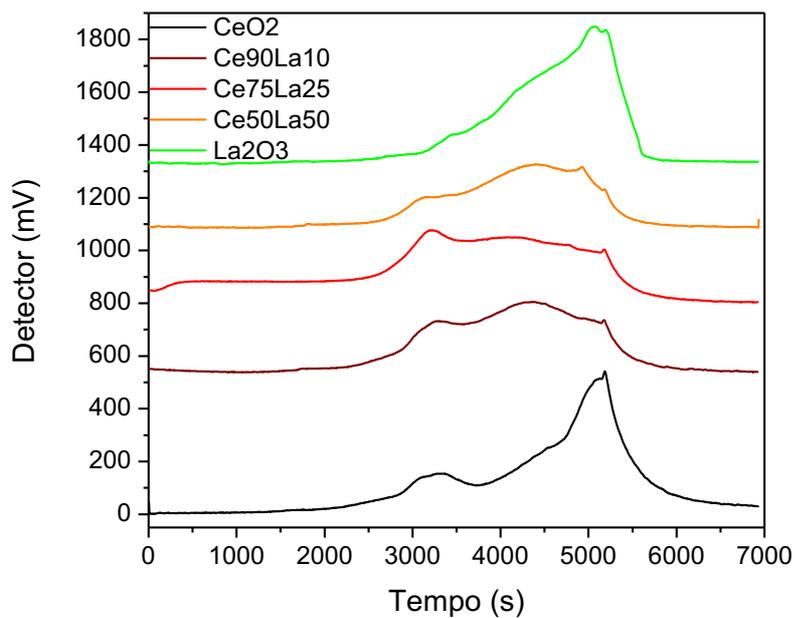


Figura 3.9 Profili H₂-TPR per i seguenti campioni, riportati in funzione del tempo: CeO₂, Ce₉₀La₁₀, Ce₇₅La₂₅, Ce₅₀La₅₀ e La₂O₃

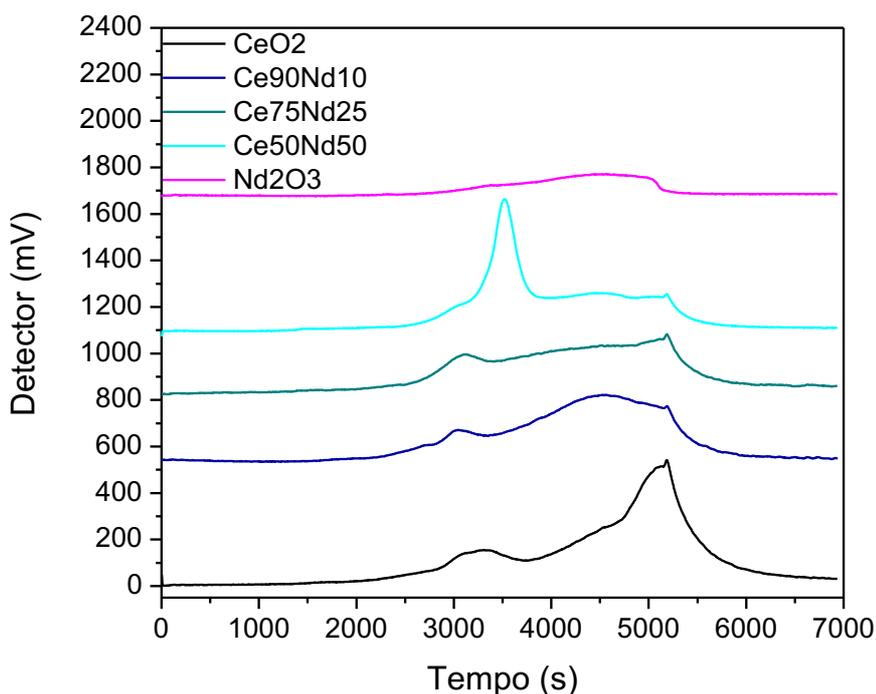


Figura 3.10 Profili H₂-TPR per i seguenti campioni, riportati in funzione del tempo: CeO₂, Ce₉₀Nd₁₀, Ce₇₅Nd₂₅, Ce₅₀Nd₅₀ e Nd₂O₃

Osservando nel dettaglio le curve di figura 3.7 e 3.8, è stato possibile ricavare alcune importanti informazioni a partire, per esempio, dalla forma e dalla posizione del picco.

In generale, per tutti i campioni, è possibile notare la presenza di un primo picco, che segnala un preliminare consumo di idrogeno, già a temperatura relativamente bassa, attorno a 600 °C circa, correlabile ad un fenomeno di riduzione strettamente superficiale.

Spostando invece l'attenzione a temperature maggiori, all'incirca 800 °C, si evidenzia un secondo picco che dovrebbe riferirsi alla struttura interna del catalizzatore e, di conseguenza, a fenomeni di riduzione relativi al bulk dei campioni in esame. Questo è legato al fatto che, se si supera una certa temperatura, l'ossigeno acquista una mobilità superiore e può quindi cominciare a saltare, migrando facilmente dal cuore del catalizzatore alla superficie dando origine ad un gradiente di ossigeno. Essendo infatti la superficie già stata ridotta il fenomeno della riduzione coinvolge zone più interne del campione dove è presente più ossigeno. Il tutto si manifesta graficamente con un nuovo picco di consumo di idrogeno.

Le curve diagrammate in figura 3.9 e 3.10 mostrano poi una tendenza più o meno evidente a scendere sul finire della prova. Questo a conferma che siamo di fronte ad una riduzione di bulk. Infatti, se si fosse trattato di una riduzione superficiale incompleta la curva avrebbe mantenuto un andamento pressochè costante una volta raggiunta la fase di *holding* ad alta temperatura (900 °C). Invece, nei casi sopra riportati, si evidenzia questo trend discendente in quanto se sta avvenendo una riduzione di bulk è probabile che essa risulti tanto più difficile tanto più si scende in profondità nel campione. I monositi soggetti a riduzione saranno infatti sempre meno riducibili in quanto il cerio si troverà ad essere più ridotto nella struttura; di conseguenza, appare normale che, dal momento in cui la temperatura non cresce più, il consumo di idrogeno non sia più costante ma tenda a diminuire.

Confrontando gli andamenti dei campioni sintetizzati con i risultati ottenuti dai test effettuati su ceria pura balza subito agli occhi un'anomalia. Solitamente, infatti, introducendo un dopante si guadagna uno spostamento della riducibilità a temperature inferiori che, tuttavia, nei catalizzatori in esame è difficile da scorgere essendo i picchi di riduzione superficiale pressochè equivalenti.

La ceria pura evidenzia un'elevata riducibilità, superiore a quella degli ossidi, legata ovviamente al suo ciclo redox, il quale permette ad una grande quantità di cerio di ridursi, variando il suo stato di ossidazione da 4+ a 3+[36].

Un'altra particolarità evidenziata soprattutto in figura 3.8 è la presenza di un picco enorme in corrispondenza della concentrazione atomica maggiore di dopante. Tale picco potrebbe risultare estremamente intenso o perché correlato alla riduzione dell'ossido del dopante, nonostante la diffrazione dei raggi X non ne abbia rivelato la presenza (paragrafo 3.1.1), con una spalla legata probabilmente al cerio situato nei pressi dell'altro catione, oppure perché riferito ai due cationi in sinergia tra di loro. Per tentare di fare luce su questo aspetto si è deciso di provare ad effettuare una prova sugli ossidi puri dei due dopanti, allo scopo di valutarne l'effettiva riducibilità.

L'andamento dei due ossidi si presenta piuttosto simile, con una spalla attorno ai 600 °C seguita da un picco di riduzione ad alta temperatura, seppur il lantanio appaia più riducibile del neodimio, arrivando addirittura ad originare un picco prossimo ai 500 mV di intensità.

Un calcolo utile ai fini della comprensione del fenomeno in atto è rappresentato dal calcolo del quantitativo di cerio ridotto durante la prova, il quale corrisponde esattamente all'ossigeno che viene consumato. Tuttavia, se si considera che ogni molecola di idrogeno consuma un atomo di ossigeno, è facile capire come il calcolo delle millimoli di ossigeno del catalizzatore consumate non sia nient'altro che l'analogo del calcolo delle millimoli di idrogeno consumate durante l'analisi, facilmente ricavabili a partire dal fattore di calibrazione (equazione 2.6).

Tabella 3.6 Percentuali di ossigeno, totale e massimo consumabile, consumato durante la riduzione dei diversi campioni sottoposti a H₂-TPR

| Campione | % di ossigeno totale consumato | % di ossigeno consumabile consumato |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Ce90La10 | 10 | 51 |
| Ce75La25 | 11 | 64 |
| Ce50La50 | 10 | 83 |
| Ce90Nd10 | 11 | 50 |
| Ce75Nd25 | 11 | 47 |
| Ce50Nd50 | 12 | 47 |
| CeO ₂ | 15 | 71 |
| La ₂ O ₃ | 17 | 58 |
| Nd ₂ O ₃ | 4 | 14 |
| Ce50Pr50 | 17 | 82 |

In tabella 3.6, sono riportati i risultati dei calcoli effettuati per i campioni oggetto di studio. Si è ricavato sia il valore di ossigeno totale consumato sia il valore di ossigeno consumato riferendosi unicamente a quello disponibile, tenendo in considerazione gli stati di ossidazione possibili.

Nel primo caso, infatti, nota la massa del campione sottoposto all'analisi e la sua composizione atomica, dopo aver calcolato i pesi molecolari degli ossidi di cerio e di

lantano/neodimio, riferendoli ad una singola mole di ossigeno, si è potuto determinare il contenuto totale di ossigeno nel catalizzatore completamente ossidato e, di conseguenza, dal rapporto con le millimoli di ossigeno consumate, la percentuale di ossigeno totale consumato.

Per la percentuale di ossigeno consumabile sfruttato nella riduzione, è stato invece determinato il contenuto totale di ossigeno nel catalizzatore completamente ridotto e, una volta calcolata la differenza col precedente, si è ricavata facilmente tale percentuale. Il tutto è stato svolto tenendo in considerazione pure l'eventuale riduzione di lantano e neodimio, sebbene questi si siano dimostrati ben poco riducibili.

Questo era però in parte pronosticabile a priori, dato che già in letteratura molteplici fonti riportano il solo stato d'ossidazione 3+ come stabile per questi due metalli, con qualche riferimento al neodimio 2+, ottenibile in presenza di condizioni estremamente riducenti. Riguardo al lantano, una sola fonte aveva riportato l'esistenza di un composto organometallico al cui interno era situata una molecola di lantano in posizione centrale avente valenza 2+[37].

Osservando meglio i risultati riportati in tabella 3.6, si può osservare come il cerio presenti elevata riducibilità, pari al 71% dell'ossigeno consumabile. Teoricamente essa potrebbe salire fino al 100% in condizioni estremamente riducenti e ad alta temperatura ma probabilmente con alcuni cubi di grosse dimensioni risulta difficile ottenere una riduzione completa.

Facendo invece riferimento all'ossido di lantano, e tenendo in considerazione quanto appreso in letteratura, è possibile ipotizzarne una sua riduzione a La^{2+} , ottenendo che circa il 58% di esso tende a ridursi, oppure, tenendo conto del fatto che tale stato di ossidazione risulta fortemente instabile, si può considerare che in parte, circa il 17%, si riduca a lantano metallico. Questo perché rimuovendo ossigeno dalla superficie potrebbero originarsi dei legami tra gli atomi di lantano anziché tra il metallo e l'ossigeno, ipotesi tuttavia molto difficili da verificare.

Lo stesso discorso è stato fatto anche per il neodimio, ottenendo un 4% circa di ossigeno consumato relativamente ad un'eventuale riduzione del Nd^{3+} a neodimio metallico ed un 13% nel caso di riduzione a Nd^{2+} , questa volta più sensato dato l'elevato numero di fonti presente in letteratura che ne hanno osservato l'esistenza.

Importante aggiungere che nel caso del neodimio si osserva, come già anticipato in precedenza, un picco in corrispondenza della percentuale atomica di dopante maggiore. Si può quindi verificare come l'aggiunta del dopante aiuti effettivamente ad anticipare la riduzione, considerando che i valori riportati in tabella 3.6 relativamente a questo campione sono circa gli stessi degli altri catalizzatori sintetizzati in virtù del fatto che, a seguito di questo picco, la curva tende ad abbassarsi più delle altre.

Relativamente ai campioni dopati con il lantano, il campione al 25% atomico di lantano è risultato il migliore in riferimento alla capacità del dopante di spostare la riducibilità a più basse temperature; questo nonostante sia il catalizzatore al 50% il migliore in ambito catalitico. Bisogna però tenere a mente che, come già anticipato precedentemente nel capitolo 1 e come verrà approfondito in seguito nei paragrafi 3.2.2 e 3.2.3, l'ossidazione del soot è una reazione piuttosto particolare, in cui entrano in gioco diverse variabili, tra cui il grado di contatto tra catalizzatore e particolato, che possono influire sulle prestazioni finali del catalizzatore^[17].

Ad ogni modo, si può osservare come comunque i campioni sintetizzati non si riducano molto prima del raggiungimento di temperature prossime ai 500 °C. Se si fa riferimento a temperature più basse, circa 350 °C, di particolare rilievo nel campo delle applicazioni catalitiche di questi catalizzatori, i valori riscontrati sono veramente bassi, correlabili ad una scarsa riducibilità, limitata esclusivamente alla superficie.

A titolo di esempio, si riporta invece l'andamento della riducibilità della ceria praseodimia in funzione della temperatura e del tempo. Questo catalizzatore, stando a quanto è possibile apprendere dalla letteratura^[38], è infatti uno dei più ricercati per via delle sue eccellenti proprietà catalitiche; rappresenta infatti uno dei motivi per cui si procede attraverso lo studio del dopaggio della ceria con altri elementi. Nelle figure 3.11 e 3.12 vengono per l'appunto riportati i risultati delle analisi effettuate su questo materiale.

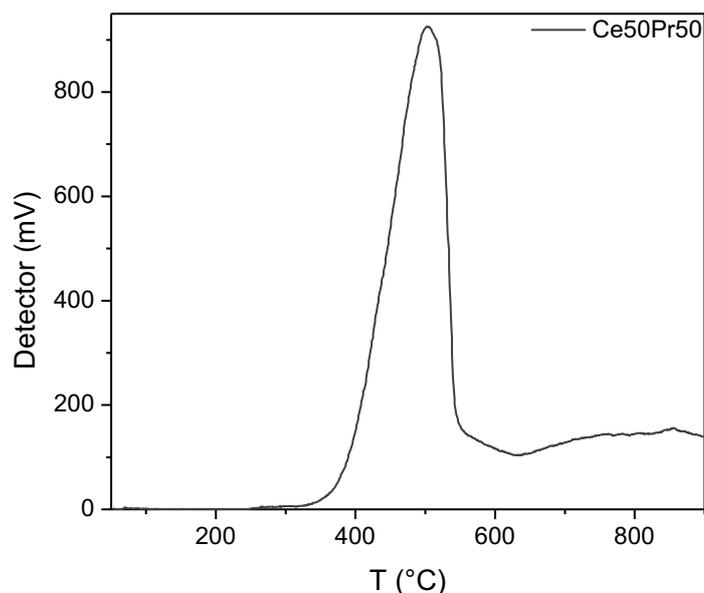


Figura 3.11 Profilo H₂-TPR per la ceria praseodimia, riportato in funzione della temperatura

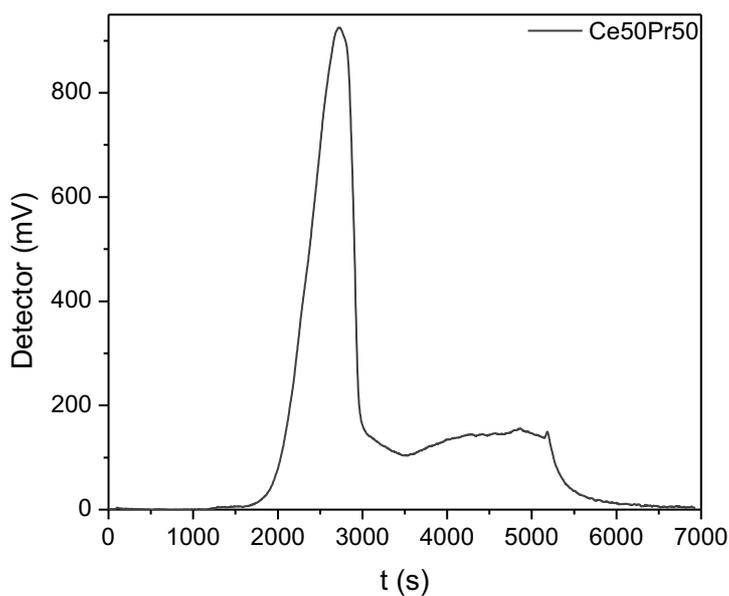


Figura 3.12 Profilo H₂-TPR per la ceria praseodimia, riportato in funzione del tempo

Si denota la presenza di un elevato picco di riduzione superficiale, non evidenziabile invece nei nostri campioni, frutto probabilmente anche della maggiore riducibilità di questo materiale, in quanto per il praseodimio si osservano come possibili stati di ossidazione 4+ e 3+.

3.1.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X permette di ottenere una serie di spettri che restituiscono molteplici informazioni.

Per prima cosa è possibile ottenere una stima della composizione superficiale del campione in studio, riportata in tabella 3.7 depurata ovviamente del contenuto di carbonio e sodio, la cui presenza è legata rispettivamente all'adsorbimento di CO₂ atmosferica e a tracce residue della sintesi.

Tabella 3.7 Composizione superficiale dei diversi campioni e verifica del rapporto atomico sulla base di tali composizioni

| Campione | Composizione superficiale | | | | Rapporti atomici | | | |
|------------------|---------------------------|--------|--------|--------|------------------|---------|-----------|---------|
| | O (%) | Ce (%) | La (%) | Nd (%) | Ce/La | | Ce/Nd | |
| | | | | | Calcolato | Teorico | Calcolato | Teorico |
| Ce90La10 | 46,6 | 9,6 | 3,1 | / | 3,097 | 9 | / | / |
| Ce75La25 | 44,1 | 6,8 | 3,8 | / | 1,79 | 3 | / | / |
| Ce50La50 | 41,8 | 6,8 | 5 | / | 1,36 | 1 | / | / |
| Ce90Nd10 | 41,8 | 9 | / | 0,5 | / | / | 18 | 9 |
| Ce75Nd25 | 48,4 | 9 | / | 3,2 | / | / | 2,813 | 3 |
| Ce50Nd50 | 48,3 | 4,9 | / | 4,1 | / | / | 1,195 | 1 |
| CeO ₂ | 42,3 | 12,7 | / | / | / | / | / | / |

In generale, osservando quanto emerso da tabella 3.7, è possibile rilevare una discrepanza tra i rapporti atomici ottenuti e quelli attesi. Si avrà infatti in taluni casi un maggior contenuto di cerio in superficie, mentre in altri prevarrà la frazione di dopante introdotto.

Ad esempio, osservando i catalizzatori contenenti il lantanio si osserva come nei primi due campioni sembrerebbe esserci una leggera prevalenza del dopante in superficie, a differenza di Ce50La50 dove invece pare essere il cerio in abbondanza, pur risultando il rapporto atomico grossomodo rispettato.

Riguardo al neodimio è possibile verificare i rapporti atomici relativi a Ce75Nd25 e Ce50Nd50 mentre per Ce90Nd10 il contenuto di neodimio risulta veramente scarso. Tuttavia, va considerato che questa analisi viene effettuata in un punto soltanto, il quale, data la non perfetta omogeneità del catalizzatore, potrebbe contenere poco dopante.

È inoltre possibile ottenere lo spettro di zone specifiche per ogni elemento.

Sarà quindi presente lo spettro del carbonio, legato alla presenza di carbonati, originatisi a partire dalla CO₂ dell'aria, adsorbitisi sulla superficie del campione. Esso risulta utile per andare a determinare lo shift che attanaglia i vari spettri. Per poterli confrontare si fa infatti riferimento ad un picco specifico, situato a 284,8 eV. Fondamentale sarà dunque determinare questo scostamento per andare a correggere i valori sulle ascisse dei nostri spettri.

In secondo luogo, è possibile visualizzare lo spettro dell'ossigeno, riportato in figura 3.13 per valori di binding energy compresi tra 522,5 e 545 eV, relativamente ai picchi degli elettroni nell'orbitale 1s.

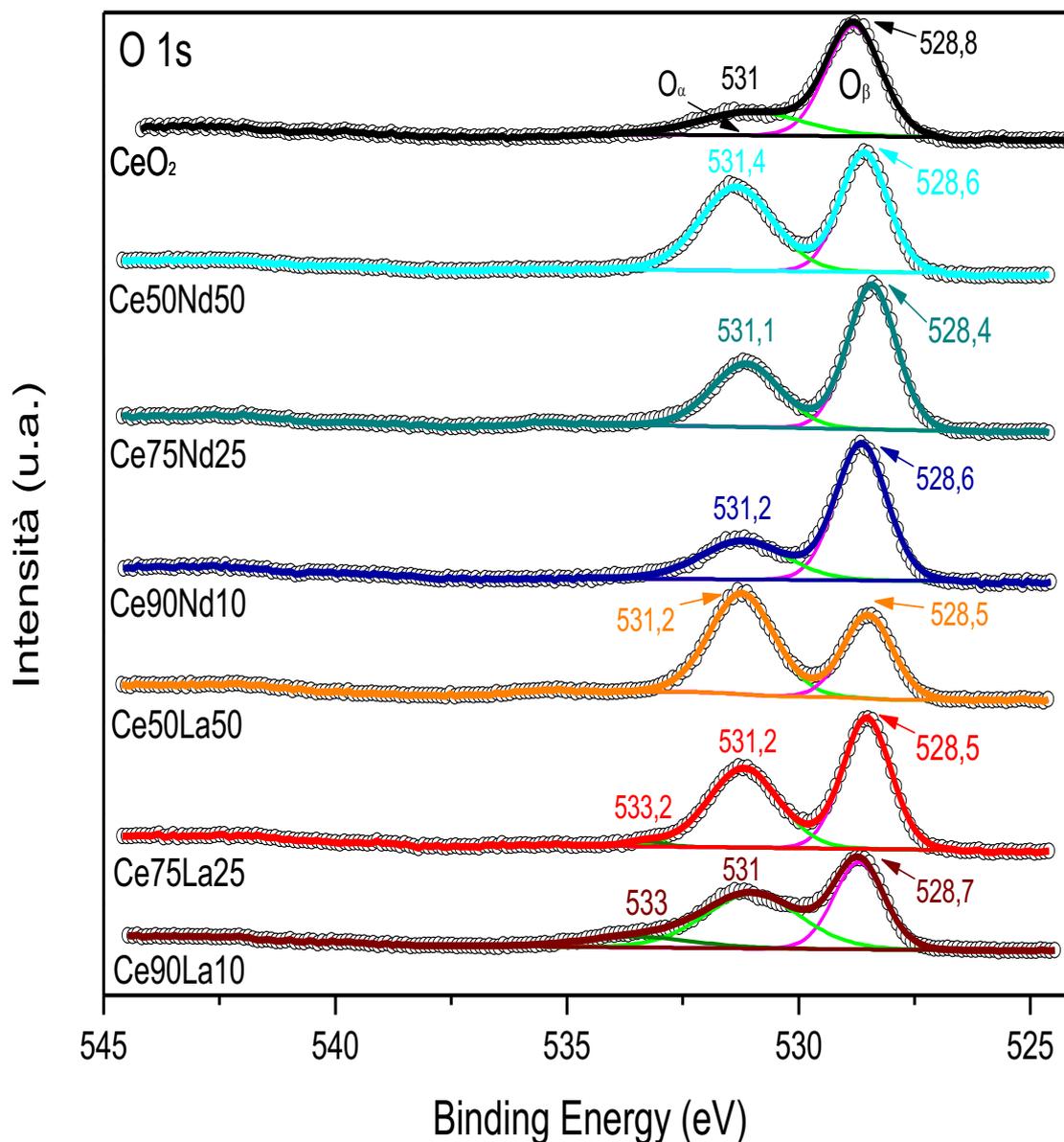


Figura 3.13 Ingrandimento dello spettro XPS relativo ai picchi 1s dell'ossigeno

La deconvoluzione dei picchi di questo spettro, solitamente due, consente di investigare due specie di ossigeno presenti sulla superficie dei campioni^[31].

La prima sono gli O_{β} , noto anche come ossigeno di reticolo, ovvero l'ossigeno tipicamente inserito nel reticolo della ceria cubico a facce centrate (paragrafo 1 e paragrafo 3.1.1), contraddistinto da un picco più intenso a valori inferiori di binding energy, di norma tra i 528,8 ed i 529,1 eV^[39].

Vi è poi l' O_{α} , ovvero l'ossigeno presente in superficie sotto forma di specie adsorbite (perossidi, superossidi, ossidrili, carbonati), contraddistinto da un picco a più elevata binding energy, circa 531,2-531,6 eV. Un elevato contenuto di quest'ultimo è da ritenersi positivo in quanto indice di un'elevata produzione e rigenerazione di queste specie superficiali che sono quelle reattive che possono dunque andare ad ossidare i vari inquinanti, incrementando l'attività catalitica dei campioni sintetizzati.

Dall'analisi di figura 3.13 si osserva come la ceria pura presenti un picco di O_{β} molto più marcato rispetto al corrispondente di O_{α} ; l'aggiunta del dopante consente di incrementare il quantitativo di quest'ultimo, come si può verificare dalla lettura dei dati di tabella 3.8, ad eccezione di un leggero decremento in corrispondenza di Ce75La25. Nel caso di Ce50La50 il picco di O_{α} arrivare addirittura a superare in altezza il picco di O_{β} .

Tabella 3.8 Contenuto di specie O_{α} e O_{β} ricavato dalla deconvoluzione dei picchi di figura 3.13

| Campione | O | | |
|------------------|--------------------|--------------------|-----------------|
| | $O_{\alpha 1}$ (%) | $O_{\alpha 2}$ (%) | O_{β} (%) |
| Ce90La10 | 48,39 | 10,90 | 40,70 |
| Ce75La25 | 46,03 | 1,54 | 52,43 |
| Ce50La50 | 61,28 | / | 38,72 |
| Ce90Nd10 | 31,98 | / | 68,02 |
| Ce75Nd25 | 38,17 | / | 61,83 |
| Ce50Nd50 | 51,71 | / | 48,29 |
| CeO ₂ | 28,70 | / | 71,30 |

Osservando lo spettro di Ce90La10 e Ce75La25 si nota la presenza di un terzo picco a più elevata binding energy, la cui comparsa è stata attribuita alla presenza di altre specie superficiali dell'ossigeno.

Un incremento di specie O_{α} può significare un incremento della mobilità elettronica sulla superficie e favorire l'adsorbimento dissociativo dell'ossigeno, con trasferimento di alcuni elettroni all'orbitale di anti-legame π^* della molecola di ossigeno e susseguente indebolimento e rottura del legame O - O^[31].

Successivamente si procede con lo studio dello spettro facente riferimento agli elettroni dell'orbitale 3d degli atomi del cerio, con binding energy compresa tra 875 e 925 eV, mostrato nelle figure 3.14 e 3.15.

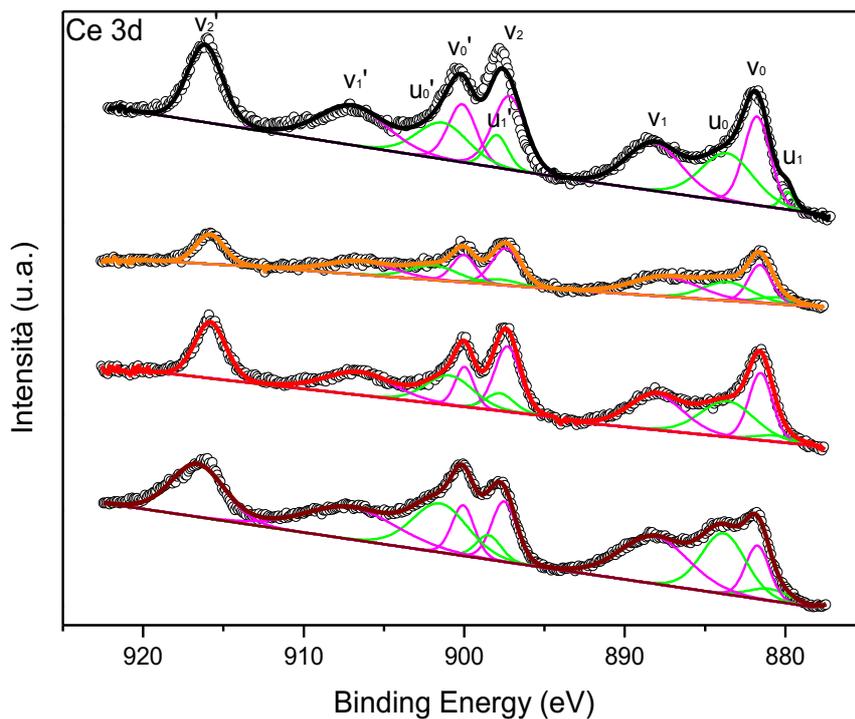


Figura 3.14 Ingrandimento dello spettro XPS relativo ai picchi 3d del cerio per i campioni contenenti lantanio

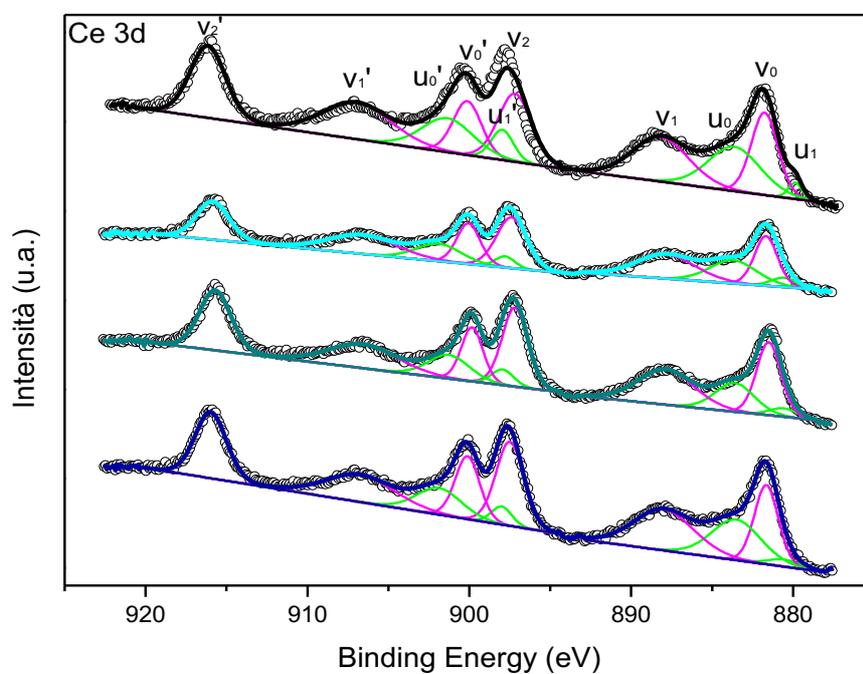


Figura 3.15 Ingrandimento dello spettro XPS relativo ai picchi 3d del cerio per i campioni contenenti neodimio

La deconvoluzione dei picchi di questo spettro è stata fatta attraverso l'ausilio di 10 picchi, di cui sei facenti riferimento all'ossido di cerio (IV) e quattro relativi all'ossido di cerio (III). Dal calcolo delle aree di questi picchi (il primo, il terzo, il sesto e l'ottavo), rapportato al totale, è possibile risalire al contenuto di Ce^{3+} , correlabile grossomodo al livello di riducibilità del campione in esame. Nel dettaglio, tanto più sarà elevato questo valore, tanto più saranno presenti delle vacanze di ossigeno nella struttura del catalizzatore, il che potrebbe essere indice di maggiore riducibilità, ovvero maggiore tendenza a perdere ossigeno più facilmente.

Il calcolo della percentuale di Ce^{3+} contenuto nei catalizzatori sottoposti a XPS è riportato in tabella 3.9. Si noti che questo valore per la ceria pura si aggira attorno ad un 20%.

Tabella 3.9 Calcolo del quantitativo di Ce^{3+} e Ce^{4+} dei campioni sottoposti a XPS

| Campione | Ce | |
|------------------|---------------|---------------|
| | Ce^{3+} (%) | Ce^{4+} (%) |
| Ce90La10 | 33,37 | 66,63 |
| Ce75La25 | 30,42 | 69,58 |
| Ce50La50 | 26,59 | 73,41 |
| Ce90Nd10 | 23,69 | 76,31 |
| Ce75Nd25 | 20,21 | 79,79 |
| Ce50Nd50 | 23,35 | 76,65 |
| CeO ₂ | 20,2 | 79,8 |

Dall'analisi di quanto emerso in tabella 3.9, si osserva un calo nel contenuto di Ce^{3+} all'aumentare del contenuto di lantanio, mentre per quanto concerne il neodimio i valori sono prossimi a quelli della ceria non dopata, specialmente nel caso di Ce75Nd25.

Per quanto concerne invece lo spettro del lantanio, raffigurato in 3.16 per binding energy comprese tra 825 e 870 eV, è possibile prendere atto della presenza di due picchi principali, uno riferito al $La_{3d_{3/2}}$ (834 eV) e l'altro relativo a $La_{3d_{5/2}}$ (851 eV). La distanza tra questi due picchi principali si aggira attorno ai 16,72 eV, in linea con quanto riportato da fonti bibliografiche^[40]; tuttavia, si denota un leggero scostamento delle posizioni dei picchi che non sono esattamente le stesse riportate in letteratura^[41], le quali fanno riferimento all'ossido di lantanio La₂O₃ che però, come verificato in 3.1.1, non è presente in forma segregata nei nostri campioni. Questo suggerisce che il lantanio si trovi in realtà incorporato all'interno della struttura della ceria.

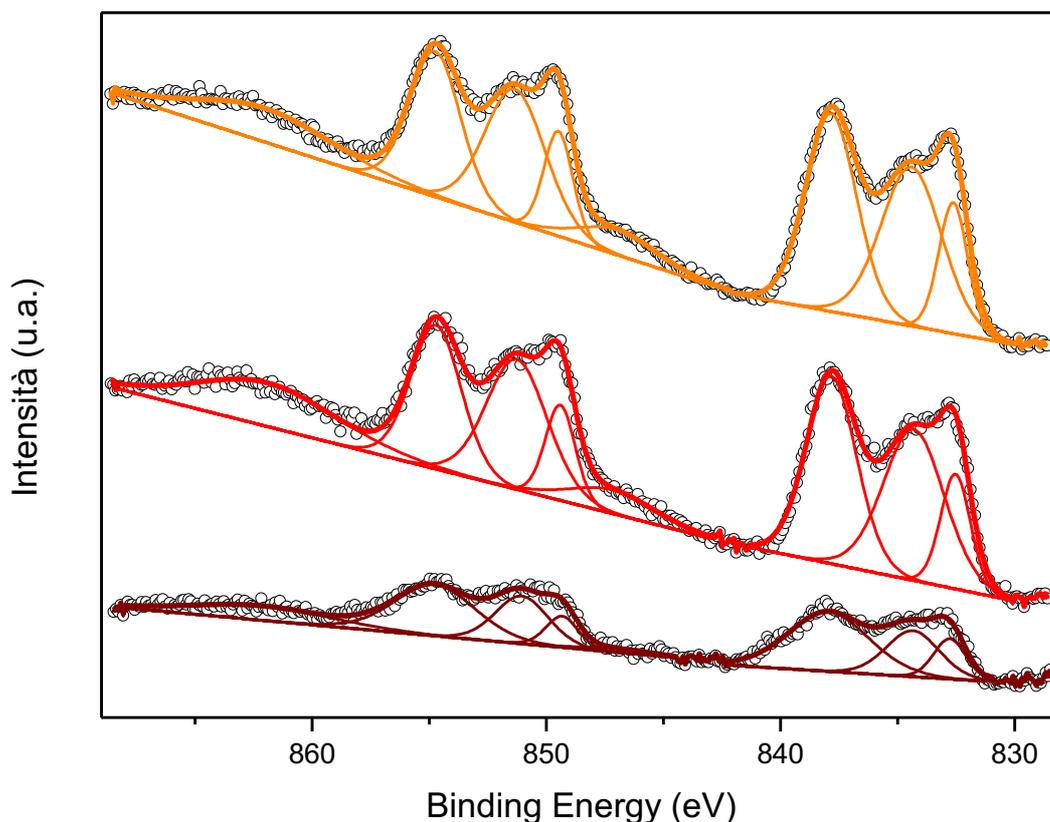


Figura 3.16 Ingrandimento dello spettro XPS relativo ai picchi 3d del lantanio

Riguardo al neodimio, riportato in figura 3.17 per binding energy comprese tra 965 e 1030 eV, si evidenzia la presenza di quattro picchi, due relativi a $Nd_{3d_{3/2}}$ (998 e 1002 eV) e due correlabili invece a $Nd_{3d_{5/2}}$ (976 e 980 eV), ed, in aggiunta ad essi, si osserva una sovrapposizione con l'O-KLL, più precisamente a destra del picco inferiore della binding energy del $Nd_{3d_{5/2}}$, dove si intravede un picco in figura 3.17. Anche il primo picco a sinistra è correlabile all'O-KLL, mentre la gobbeta centrale può essere attribuita al C-KLL^[42].

Tuttavia, l'assegnazione di questi picchi è tuttora oggetto di discussione; in letteratura è infatti possibile reperire innumerevoli fonti che attribuiscono, per esempio, i picchi minori al neodimio metallico^[43] o ad altre configurazioni elettroniche^[44].

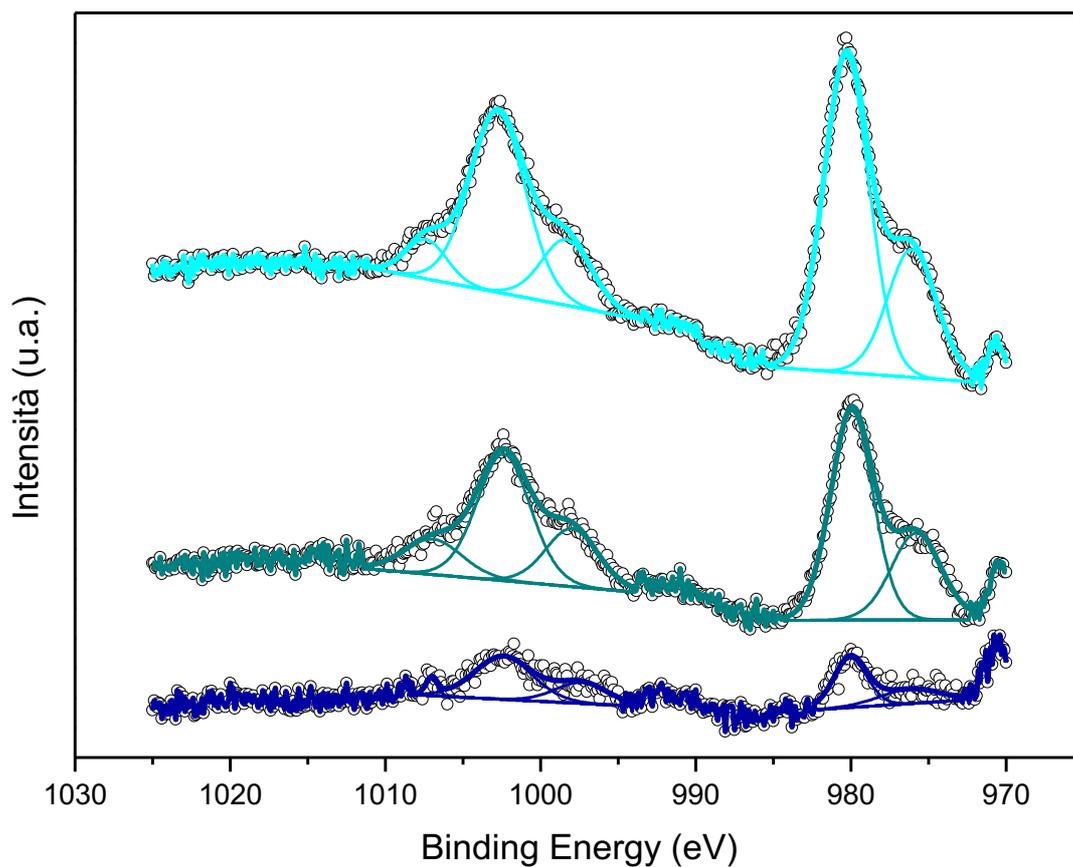


Figura 3.17 Ingrandimento dello spettro XPS relativo ai picchi 3d del neodimio

3.2 Test catalitici

3.2.1 Prove di ossidazione di NO

Si è potuto valutare in ogni istante il rapporto fra l' NO_2 prodotto e gli ossidi di azoto presenti nella miscela in uscita dal reattore dalla lettura e dall'elaborazione dei valori registrati dagli analizzatori. L'andamento di tale rapporto in funzione della temperatura è riportato nelle figure 3.18 e 3.19, in riferimento a dei test effettuati in rampa di temperatura, come esposto nel paragrafo 2.3.1.

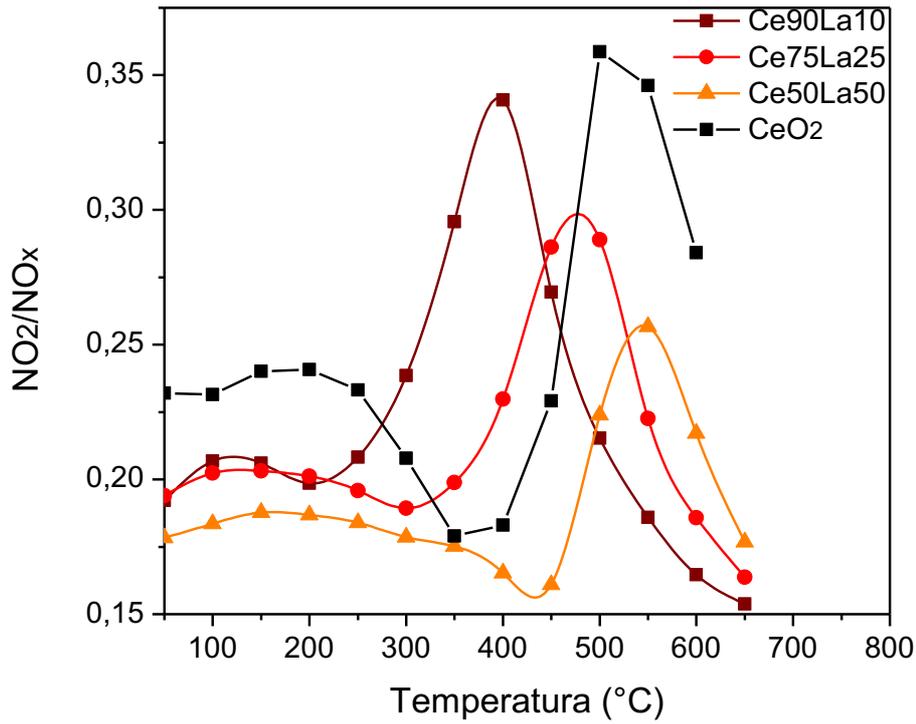


Figura 3.18 Andamento del valore del rapporto degli ossidi di azoto in funzione della temperatura durante i test in rampa per i seguenti campioni: Ce90La10, Ce75La25, Ce50La50 e CeO₂

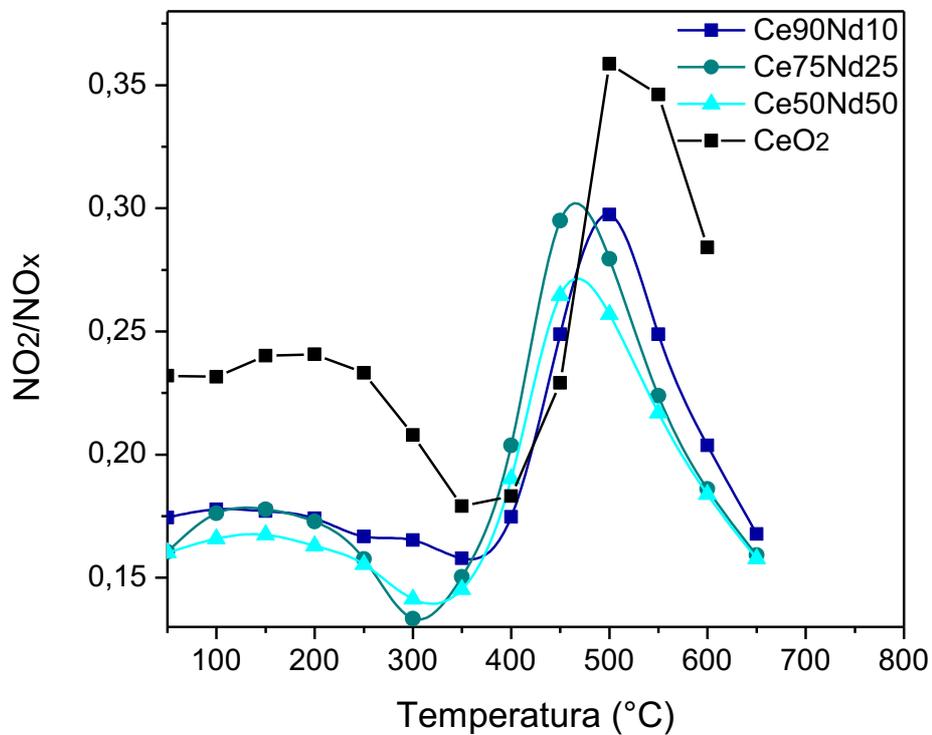


Figura 3.19 Andamento del valore del rapporto degli ossidi di azoto in funzione della temperatura durante i test in rampa per i seguenti campioni: Ce90Nd10, Ce75Nd25, Ce50Nd50 e CeO₂

Dall'osservazione dei grafici di figura 3.18 e 3.19, si osserva come i catalizzatori sintetizzati non siano molto efficaci nell'ossidare l'NO a NO₂, pur essendo i risultati ottenuti leggermente migliori rispetto a quelli ricavabili con la sola ceria non dopata^[29]. Il delta di conversione risulta tuttavia estremamente contenuto, attorno ad un 15%, se si va a considerare anche il valore di partenza della prova, probabilmente influenzato da alcune perdite nella linea. Anche le temperature a cui vengono raggiunti questi picchi di conversione sono relativamente elevate.

Si osserva un lieve miglioramento, sia come valore che come temperatura, nella conversione ottenibile al diminuire del contenuto di lantano, probabilmente correlato alla bassa riducibilità di quest'ultimo (paragrafo 3.1.4), il quale può distorcere il legame cerio-ossigeno, frapponendosi tra di essi, distorcendo il reticolo. Tuttavia, se il contenuto del dopante in questione è troppo elevato hanno probabilmente origine delle isole non reattive dovute alla difficoltà del lantano nel dar vita ad un ciclo redox, a dispetto della ceria.

Osservando invece il grafico di figura 3.18, non si osservano particolari trend per i catalizzatori dopati con il neodimio, i quali presentano tutti all'incirca lo stesso andamento, peraltro molto simile a quello della ceria pura.

I test in rampa possono tuttavia risentire di fenomeni transitori di adsorbimento e desorbimento. Per ovviare a questo problema, come annunciato nel paragrafo 2.3.1, si procede ad effettuare delle prove in isoterma, ovvero in cui si attende il raggiungimento dello stazionario al fine di rimuovere i suddetti fenomeni transitori. I risultati di questi test sono graficati in figura 3.20 e 3.21.

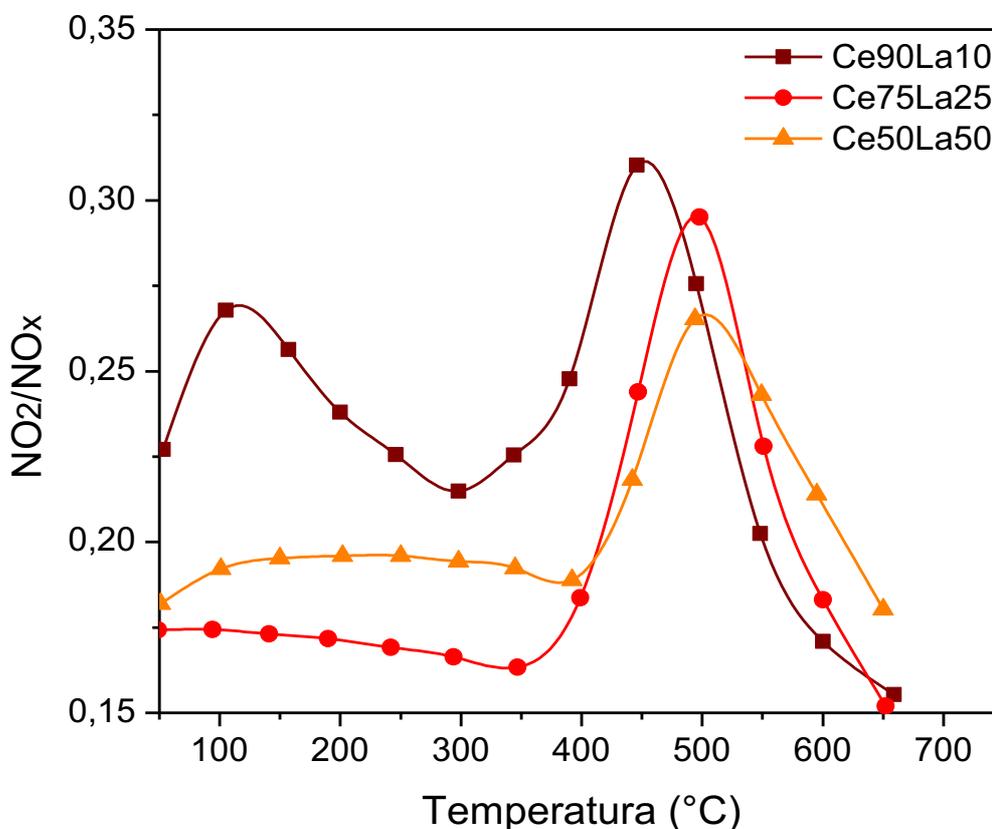


Figura 3.20 Andamento del valore del rapporto degli ossidi di azoto in funzione della temperatura durante le prove in isoterma dei campioni Ce90La10, Ce75La25 e Ce50La50

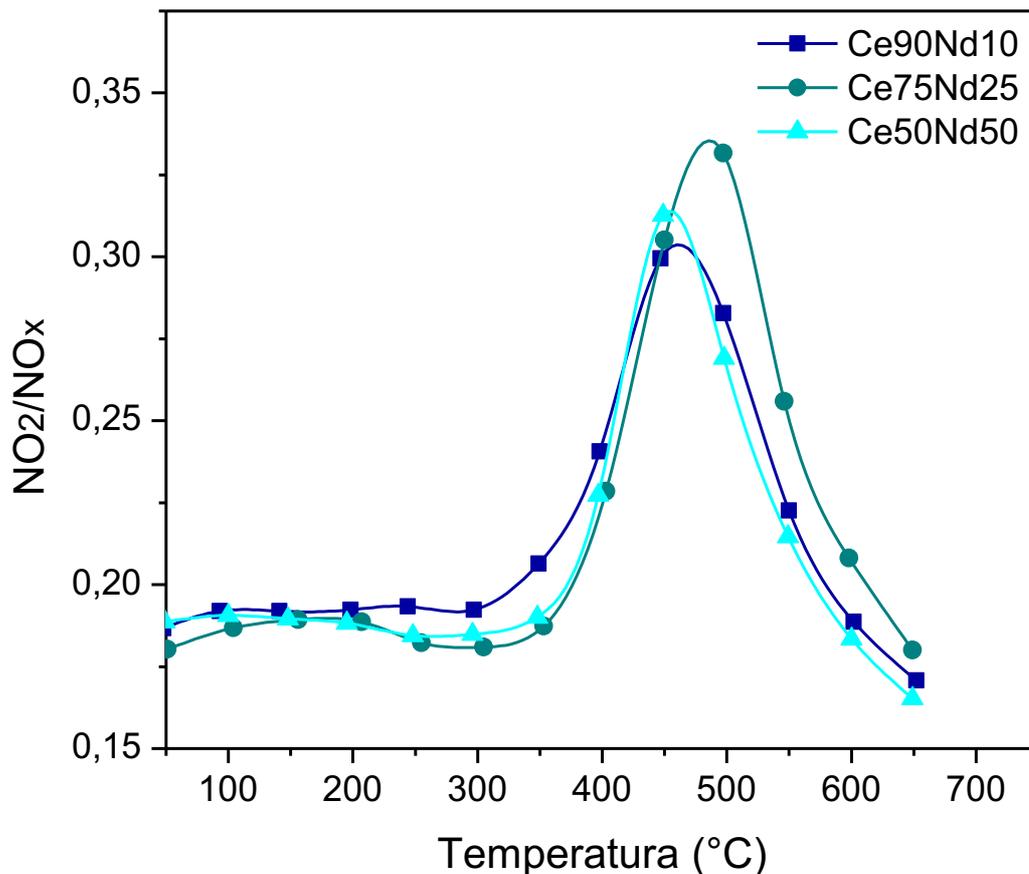


Figura 3.21 Andamento del valore del rapporto degli ossidi di azoto in funzione della temperatura durante le prove in isoterma dei campioni Ce90Nd10, Ce75Nd25 e Ce50Nd50

Osservando le figure 3.19 e 3.20, balza immediatamente agli occhi come le nostre prove risentano della conversione di parte dell'NO a NO₂ a monte del reattore, soprattutto se si considera il secondo punto della curva relativa a Ce90La10.

Inoltre, vedendo queste enormi differenze già nelle misure iniziali della prova, ci si è chiesti se i valori letti dagli analizzatori potessero essere condizionati da fenomeni di adsorbimento.

Per verificare l'effettiva bontà di questi punti, valutando dunque l'effetto dell'adsorbimento, si è scelto di procedere con un test in isoterma in cui, una volta raggiunta in rampa una certa temperatura (250°C), si è andati a stoppare la prova per alcune ore allo scopo di saturare completamente il campione, procedendo poi a flussare azoto al fine di desorbire quanto adsorbito in precedenza. Quanto ottenuto da questo test è stato riportato in tabella 3.10.

Tabella 3.10 Concentrazione degli ossidi di azoto a 250 °C durante una prova in isoterma

| Tempo di permanenza a 250 °C (h) | NO (ppm) | NO ₂ (ppm) | NO ₂ /NO _x (%) |
|----------------------------------|----------|-----------------------|--------------------------------------|
| 0 | 488 | 97 | 16,6 |
| 1 | 491 | 97 | 16,5 |
| 2 | 490 | 96 | 16,4 |

Come si evince dalla tabella 3.10, i valori di NO e NO₂ letti dagli analizzatori sono pressochè gli stessi anche a diverse ore di distanza dal raggiungimento della temperatura desiderata. Questo sta a significare uno scarso fenomeno di adsorbimento, in quanto già in breve tempo si raggiungono concentrazioni praticamente di equilibrio.

Un'altra conferma giunge poi dai valori osservati flussando azoto fino a 650 °C.

Nel momento in cui si riprende a scaldare, infatti, si denota la comparsa di un picco di desorbimento (figure 3.22 e 3.23), di grandezza comunque ridotta, a testimonianza di uno scarso fenomeno di adsorbimento.

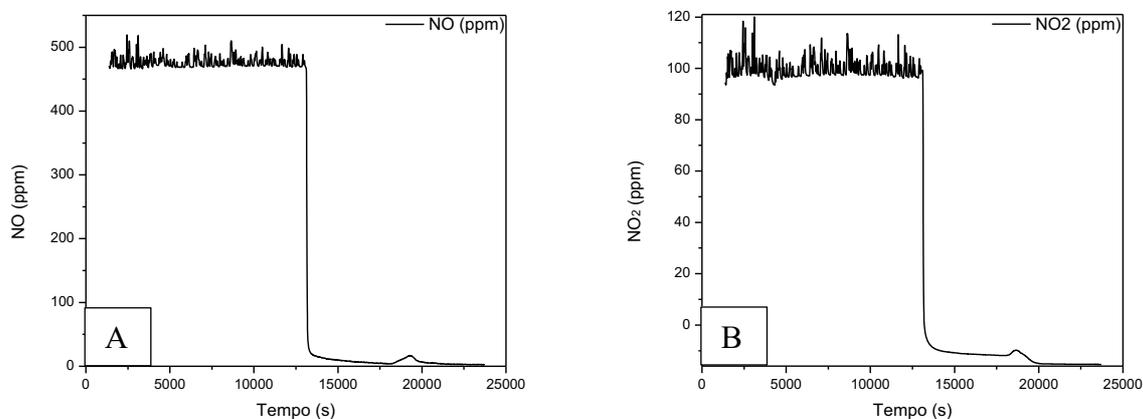


Figura 3.22 Andamento del contenuto di NO (A) e NO₂ (B) di Ce90La10 in funzione del tempo durante la prova di adsorbimento a 250 °C

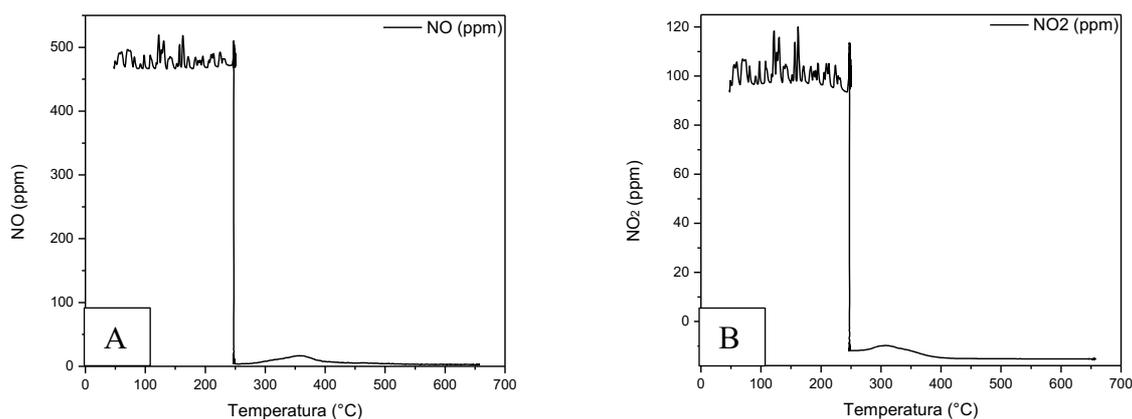


Figura 3.23 Andamento del contenuto di NO (A) e NO₂ (B) di Ce90La10 in funzione della temperatura durante la prova di adsorbimento a 250 °C

Dall'osservazione dei grafici di figura 3.22 e 3.23 è possibile anche verificare quanto emerso dai valori di tabella 3.10, ovvero la sostanziale stazionarietà di NO e NO₂ una volta interrotta la rampa a 250 °C. Le oscillazioni dei valori di NO e NO₂ osservate ad inizio prova, quando si invia la consueta portata di NO_x (paragrafo 2.3.1), sono legate ad oscillazioni del mass-flow controller.

Il valore di questo desorbimento è stato quantificato attraverso un semplice calcolo. Valutando infatti gli integrali dei picchi di desorbimento di NO e NO₂ si è risaliti ad un valore di circa 20000 ppm*s rilasciate una volta aumentata la temperatura. Da questo valore si è risaliti molto facilmente alle moli di NO_x desorbite le quali, una volta rapportate alla massa di catalizzatore usato per la prova, hanno restituito un quantitativo di 30 μmol di NO_x adsorbite per grammo di catalizzatore, un valore estremamente contenuto.

I punti da noi registrati saranno pertanto abbastanza realistici, quantomeno per quanto concerne il campione Ce90La10. Diverso potrebbe essere l'effetto per quanto concerne il catalizzatore Ce50La50 oppure per i campioni contenenti neodimio che, come riportato in seguito, evidenziano maggiori discrepanze con le corrispondenti prove in isoterma.

In conclusione, confrontando i due diversi tipi di test, si evince come questi siano sostanzialmente simili. Le isoterme, più apprezzabili in quanto più affidabili, appaiono in realtà un po' peggiori rispetto alle corrispondenti prove in rampa, come si può notare osservando i grafici di figura 3.24.

Interessante notare come, specialmente con i campioni dopati con il neodimio, si veda molto bene l'effetto della rampa, soggetta ad adsorbimento, evidenziato da quel tratto discendente della curva nella parte iniziale della prova, estremamente differente dai valori circa costanti osservati nei corrispondenti test condotti fino allo stazionario. Un effetto analogo è osservabile anche per il campione Ce50La50, come si evince da figura 3.24C. Sarebbe pertanto interessante valutare l'adsorbimento anche di questi campioni, probabilmente più cospicuo rispetto al Ce90La10 su cui era stata effettuata la prova precedente (figure 3.22 e 3.23) ma su cui era ricaduta la scelta per via del suo andamento particolare evidenziato in figura 3.20.

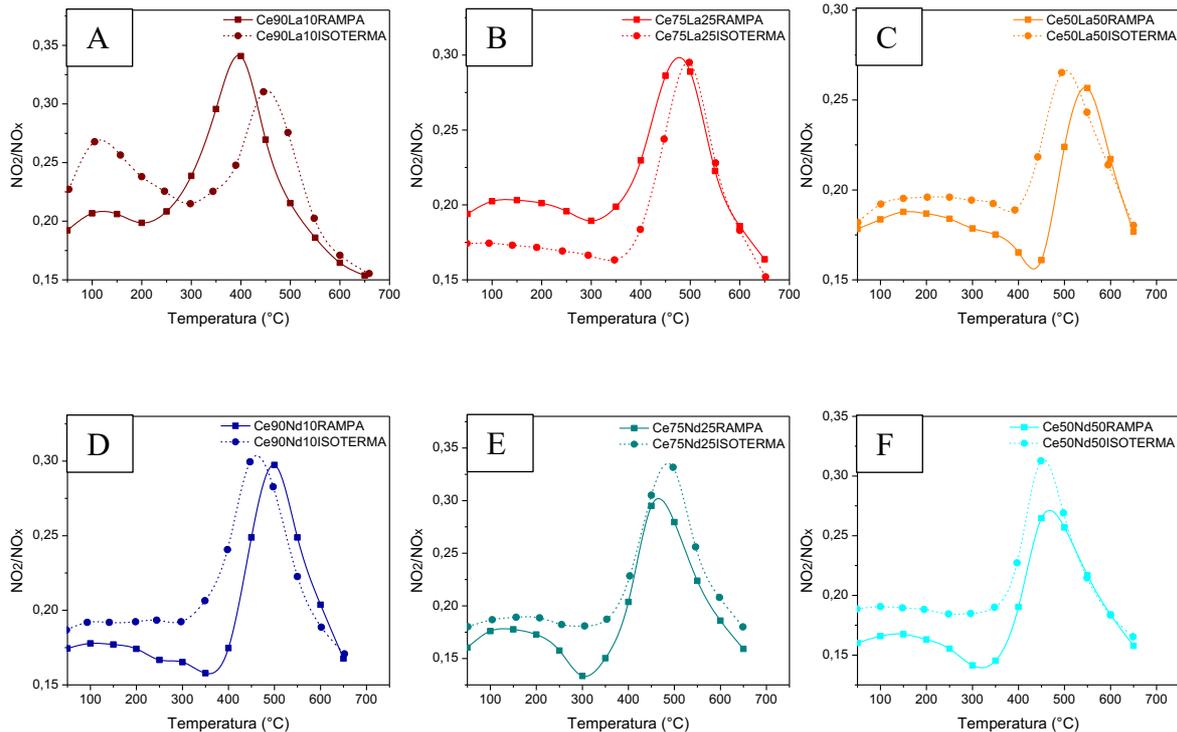


Figura 3.24 Confronto fra le prove in rampa e le corrispondenti condotte fino al raggiungimento dello stazionario per i sei diversi catalizzatori sintetizzati: Ce90La10 (A), Ce75La25 (B), Ce50La50 (C), Ce90Nd10 (D), Ce75Nd25 (E) e Ce50Nd50 (F)

Importante ricordare ancora come in tutti i casi le curve presentino questo tratto finale discendente legato al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico che non può ovviamente essere superato. La reazione risulterà pertanto termodinamicamente limitata ad alte temperature.

Tale curva, raffigurata in figura 3.25, è stata realizzata mediante l'utilizzo del software Aspen Plus, simulando il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico a diverse temperature mediante un reattore RGibbs, partendo da una miscela di ossidi di azoto, azoto e aria di composizione nota, pari a quella utilizzata nelle nostre prove, riportata nel paragrafo 2.3.1.

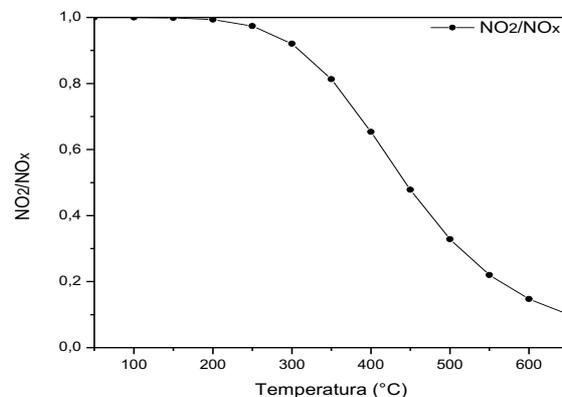


Figura 3.25 Equilibrio termodinamico relativo all'ossidazione degli ossidi di azoto

3.2.2 Prove di ossidazione del particolato

Le prove di ossidazione del particolato sono state effettuate sia in condizioni di elevato contatto, o *tight contact*, sia in condizioni di basso grado di contatto, ovvero *loose contact*, come già precedentemente esposto nel paragrafo 2.3.2. I risultati di questi test sono riportati nelle figure 3.26, 3.27, 3.28 e 3.29.

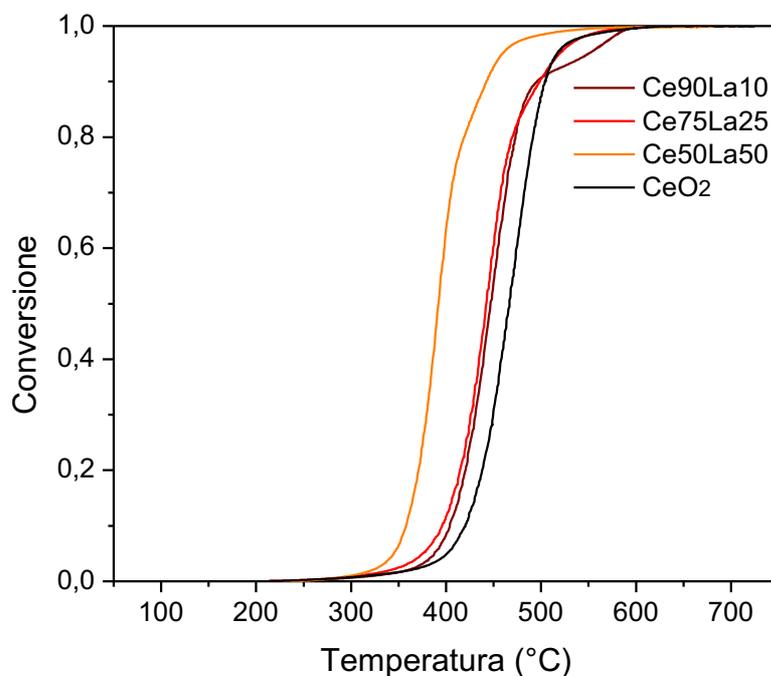


Figura 3.26 Curve relative all'ossidazione del soot in condizioni di elevato grado di contatto: Ce90La10, Ce75La25, Ce50La50 e CeO₂

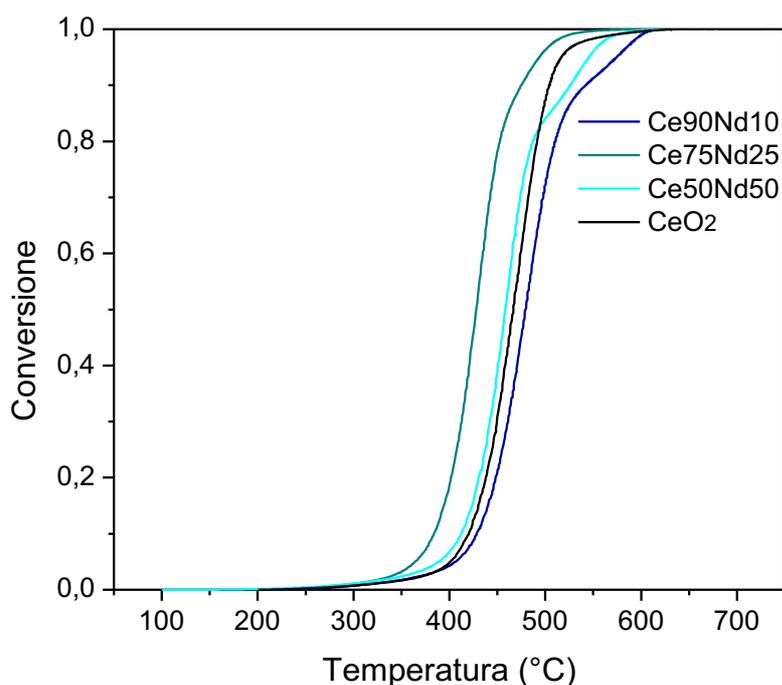


Figura 3.27 Curve relative all'ossidazione del soot in condizioni di elevato grado di contatto: Ce90Nd10, Ce75Nd25, Ce50Nd50 e CeO₂

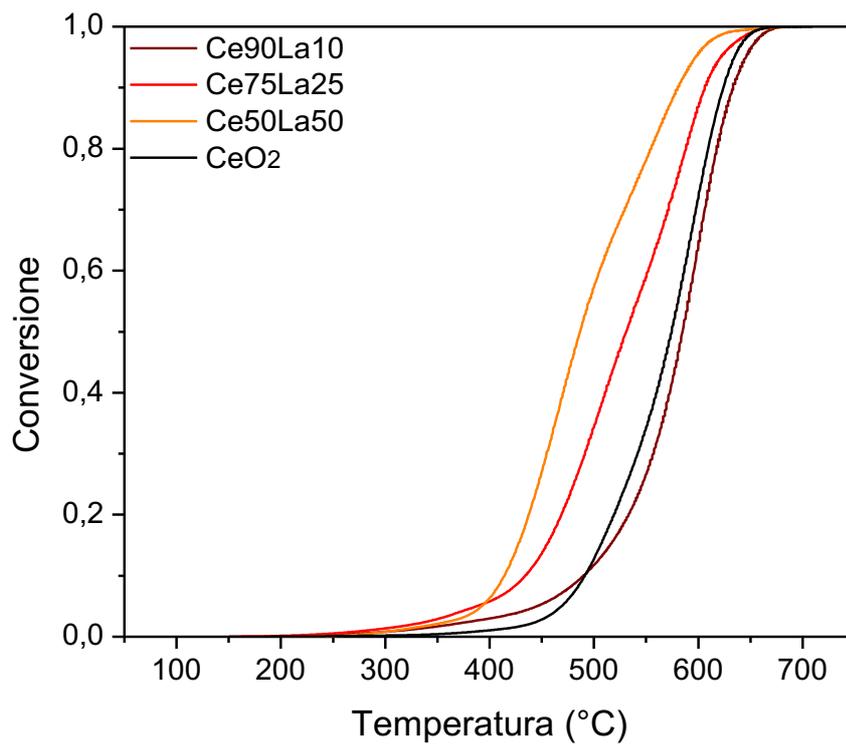


Figura 3.28 Curve relative all'ossidazione del soot in condizioni di basso grado di contatto: Ce90La10, Ce75La25, Ce50La50 e CeO₂

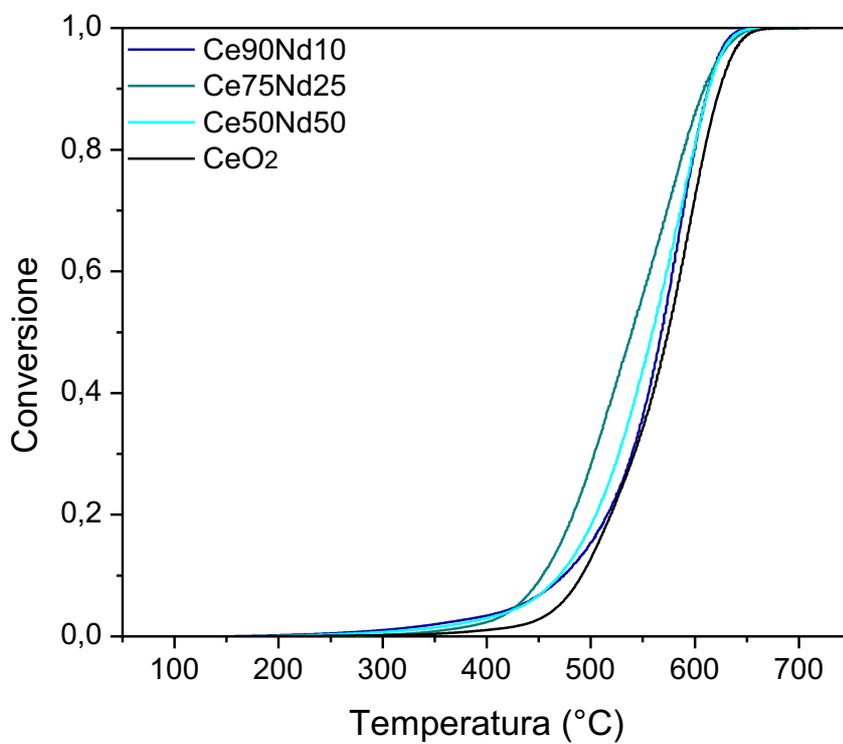


Figura 3.29 Curve relative all'ossidazione del soot in condizioni di basso grado di contatto: Ce90Nd10, Ce75Nd25, Ce50Nd50 e CeO₂

Dall'osservazione delle figure 3.26, 3.27, 3.28 e 3.29 è possibile ricavare innumerevoli informazioni.

In primo luogo, osservando quanto emerso dalle prove relative al *tight contact*, figure 3.26 e 3.27, non si osserva un vero e proprio trend correlabile alla percentuale atomica del dopante aggiunto. Si evidenzia tuttavia un netto miglioramento delle prestazioni per il campione a maggior contenuto di lantanio, mentre per i restanti due campioni i risultati ottenuti sono molto simili e di poco migliori rispetto ai corrispondenti della ceria non dopata^[29]. Riguardo al neodimio, invece, il campione più performante è risultato essere il Ce75Nd25; gli altri due catalizzatori hanno mostrato prestazioni molto simili, peraltro paragonabili a quelle della ceria non dopata. Quanto appena enunciato è in accordo con quanto emerso dall'analisi BET applicata al fisisorbimento di azoto, la quale ha evidenziato una maggiore area superficiale proprio per questi due campioni (paragrafo 3.1.3).

Riguardo ai test condotti in condizioni di *loose contact*, figure 3.28 e 3.29, i risultati ottenuti sono ovviamente peggiori rispetto ai corrispondenti ricavati in condizioni di *tight contact*. In particolar modo, si osserva un peggioramento nelle performances del Ce90La10, risultato essere il meno attivo per questo particolare tipo di reazione, peggiore addirittura della ceria non dopata ad alte temperature. È invece interessante porre in luce come a basse temperature tutti i catalizzatori sintetizzati risultino migliori della ceria non dopata, attivandosi prima di quest'ultima.

Si deve però tenere in considerazione che, a differenza delle prove condotte in condizioni di contatto elevato dove si riescono a massimizzare i punti di contatto tra *soot* e catalizzatore e per le quali dunque la morfologia possiede un'influenza pressochè nulla, in questo caso diventa di primaria importanza la capacità del campione testato di accomodare il più possibile le particelle di *soot* all'interno della sua macrostruttura. Queste prove sono peraltro di maggior rilievo data la maggiore realistica legata all'impossibilità di generare un contatto elevatissimo tra particolato e catalizzatore nelle loro normali condizioni di lavoro.

Si sono comunque mantenuti gli andamenti già riscontrati nelle prove condotte in *tight contact*, con i campioni Ce50La50, Ce75La25 e Ce75Nd25 apparsi ancora una volta come i più adatti ad ossidare il particolato in virtù della loro particolare morfologia, delineatasi in un'area superficiale superiore, come precedentemente annunciato nel paragrafo 3.1.3.

Il Ce50La50, in particolare, è apparso essere il materiale più attivo, migliore persino di quanto riscontrato in letteratura con la ceria dopata con il praseodimio^[29], nella conversione del *soot*, nonostante risultati scadenti, per quanto comunque paragonabili con gli altri catalizzatori sintetizzati, nell'ossidare gli ossidi di azoto (paragrafo 3.2.1). Interessante notare come, osservando i risultati dell'H₂-TPR (paragrafo 3.1.4), Ce75La25 sembrava poter essere il campione più adatto in ambito catalitico data la migliore capacità di spostare la riducibilità a più bassa temperatura ma nonostante questo i migliori risultati siano stati raggiunti da Ce50La50. Tuttavia, è bene ricordare come l'ossidazione del particolato sia una reazione molto particolare, influenzata da innumerevoli variabili tra cui il grado di contatto tra *soot* e catalizzatore^[17] (capitolo 1). Perfino in condizioni di *tight contact* un contatto tra particelle di dimensioni simili consente una migliore miscelazione delle stesse.

Per confermare quanto appena enunciato due test sono stati effettuati su di un campione di Ce50Pr50, uno in condizioni di *tight contact* e uno in *loose contact*, ottenendo quanto mostrato in figura 3.30.

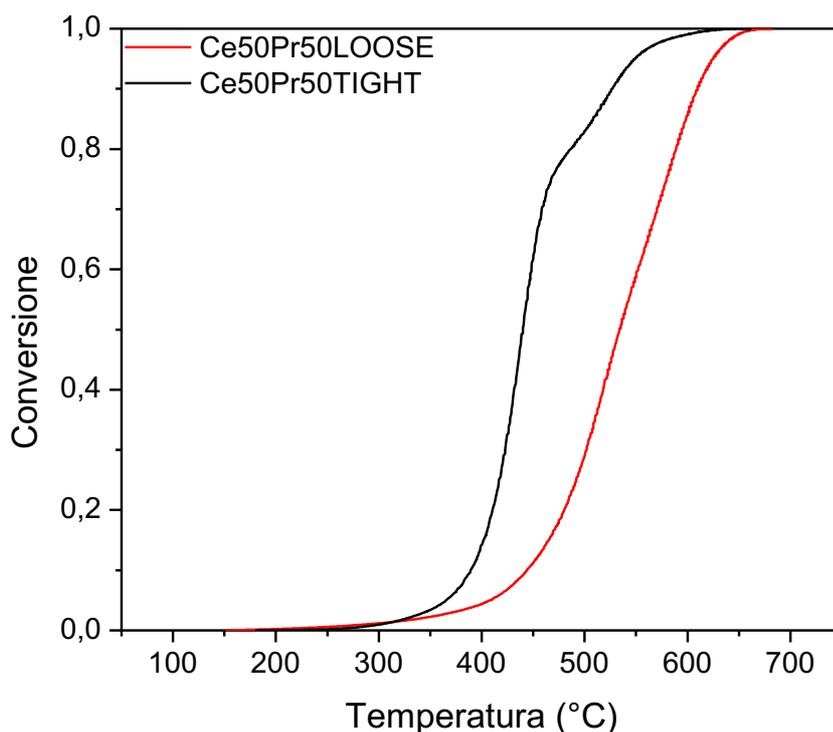


Figura 3.30 Curve relative all'ossidazione del soot in condizioni di elevato e basso grado di contatto relativamente ad un campione di Ce50Pr50

Al fine di valutare l'attività catalitica di questi campioni risulta di particolare interesse anche l'analisi delle temperature a cui si raggiungono certe percentuali di conversione (paragrafo 2.3.2), come, ad esempio, il 10 % piuttosto che il 50 % o il 90 %. Questi valori sono stati osservati sui catalizzatori oggetto della tesi riscontrando quanto emerso in tabella 3.11.

Tabella 3.11 Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione per i sei campioni sintetizzati, per la ceria non dopata e per Ce50Pr50

| Campione | Tight Contact | | | Loose Contact | | |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | T ₁₀ (°C) | T ₅₀ (°C) | T ₉₀ (°C) | T ₁₀ (°C) | T ₅₀ (°C) | T ₉₀ (°C) |
| Ce90La10 | 404 | 448 | 496 | 489 | 585 | 633 |
| Ce75La25 | 395 | 442 | 499 | 434 | 531 | 606 |
| Ce50La50 | 358 | 393 | 442 | 414 | 487 | 581 |
| Ce90Nd10 | 428 | 479 | 542 | 474 | 568 | 612 |
| Ce75Nd25 | 384 | 428 | 475 | 453 | 539 | 609 |
| Ce50Nd50 | 412 | 459 | 526 | 470 | 559 | 613 |
| CeO ₂ | 420 | 467 | 504 | 491 | 574 | 624 |
| Ce50Pr50 | 390 | 439 | 528 | 446 | 535 | 611 |

Dall'osservazione dei valori di tabella 3.11, si può verificare come, relativamente alla sola ossidazione del particolato, i catalizzatori si comportino meglio nel convertire il soot rispetto alla ceria non dopata, risultando in temperature inferiori a pari grado di conversione. Si può poi anche confermare quanto affermato in precedenza a proposito del campione Ce50La50, risultato più efficiente persino di Ce50Pr50. Anche il catalizzatore Ce75Nd25 appare

comportarsi leggermente meglio rispetto a Ce50Pr50 relativamente all'ossidazione del particolato, quantomeno in condizioni di *tight contact*, mentre la ceria praseodimia presenta un andamento simile a quello di Ce75La25 in entrambe le prove.

Nel dettaglio, le performances catalitiche appaiono superiori non tanto in condizioni di elevato grado di contatto quanto soprattutto in condizioni di contatto blando. I catalizzatori sintetizzati saranno pertanto paragonabili dal punto di vista dell'attività catalitica intrinseca, ma risultano migliori della ceria pura per quanto concerne la morfologia, evidentemente più adatta nell'accomodare e nell'attaccare il particolato.

3.2.3 Prove di ossidazione di NO e particolato

In ultima analisi, le prove di ossidazione del particolato in condizioni di *loose contact* sono state ripetute in presenza degli ossidi di azoto, e i risultati sono raffigurati in 3.31, 3.32 e 3.33.

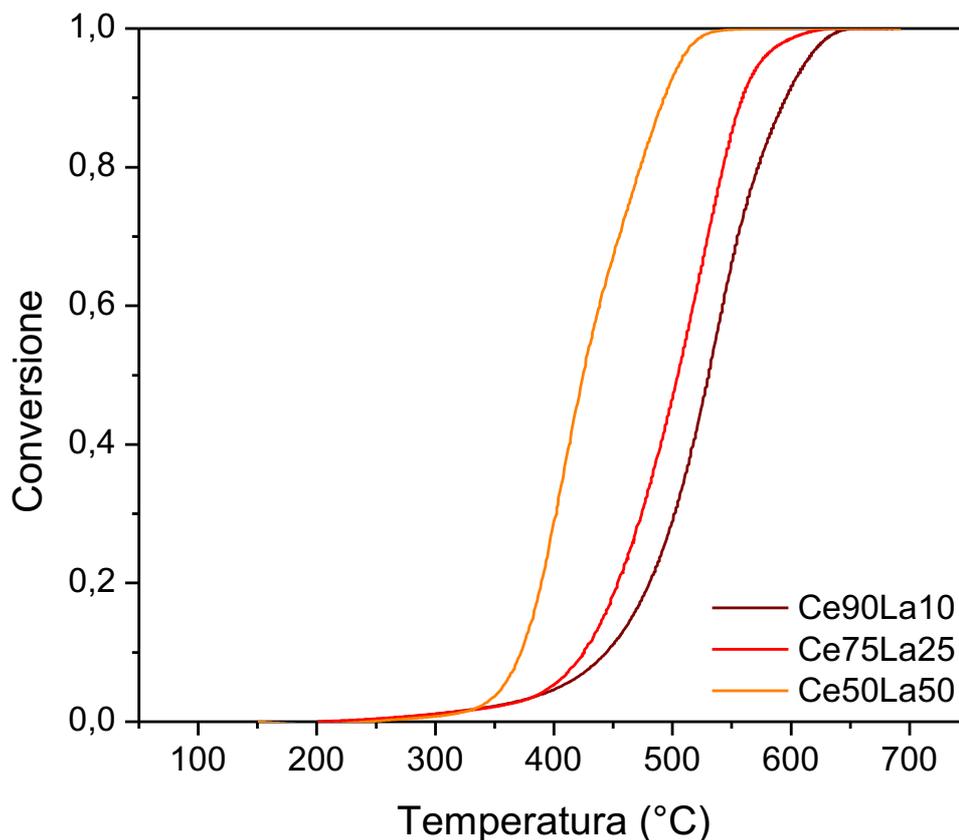


Figura 3.31 Curve relative all'ossidazione del soot, in condizioni di basso grado di contatto ed in presenza di NO_x: Ce90La10, Ce75La25 e Ce50La50

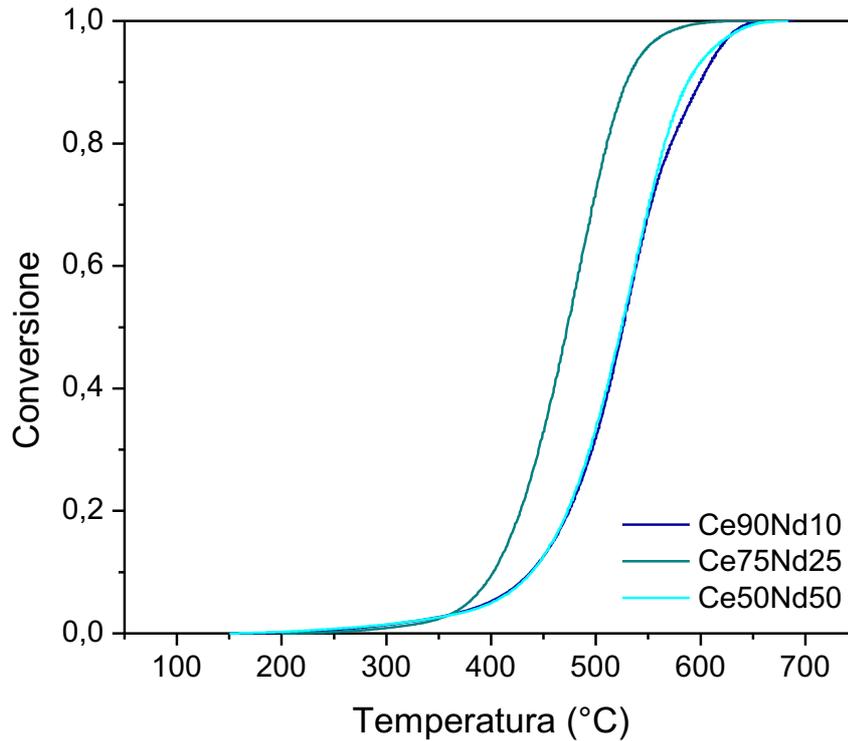


Figura 3.32 Curve relative all'ossidazione del soot, in condizioni di basso grado di contatto ed in presenza di NO_x: Ce90Nd10, Ce75Nd25 e Ce50Nd50

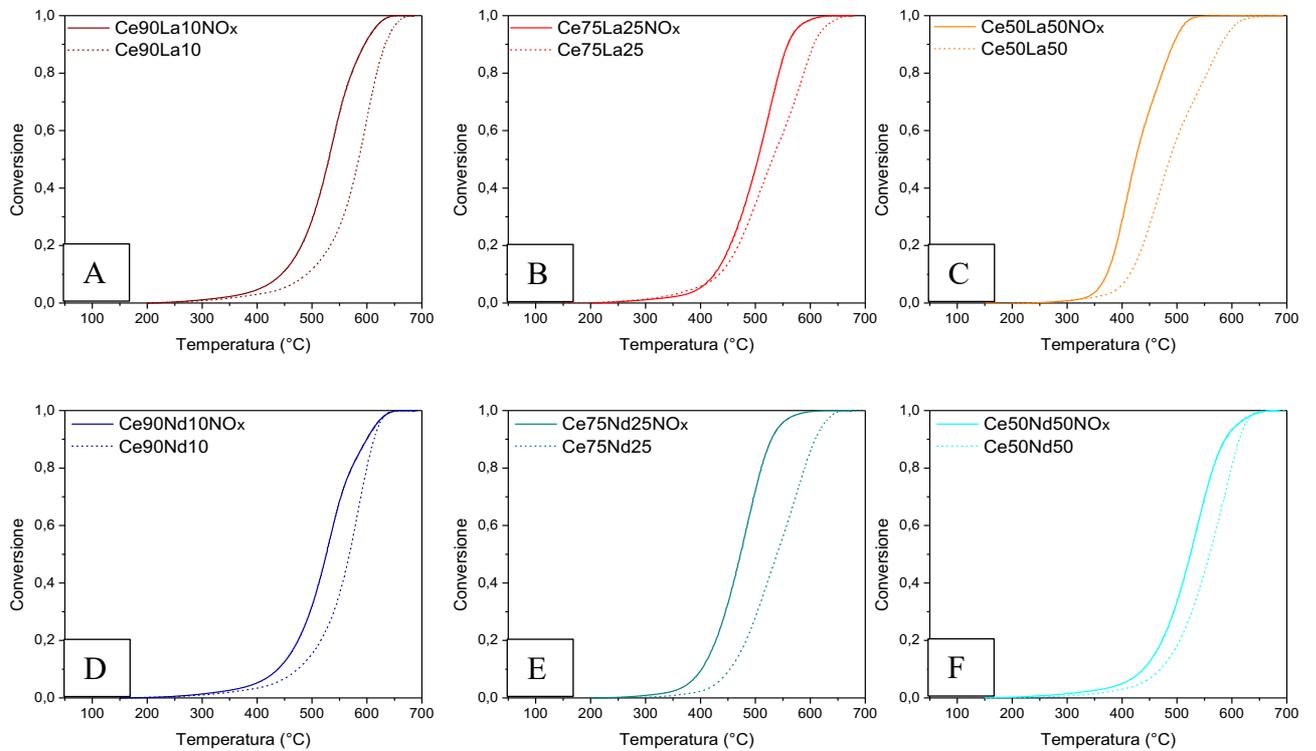


Figura 3.33 Confronto, per tutti i catalizzatori sintetizzati, fra le curve di ossidazione del particolato in presenza di NO_x o in loro assenza: Ce90La10 (A), Ce75La25 (B), Ce50La50 (C), Ce90Nd10 (D), Ce75Nd25 (E) e Ce50Nd50 (F)

Questi test aggiuntivi sono stati svolti allo scopo di tenere in considerazione un altro parametro di grande rilevanza nello studio dell'ossidazione del particolato, ovvero la composizione dei gas esausti.

Nello specifico, la presenza di NO₂, che si rivela essere un agente ossidante molto più incisivo dell'ossigeno^[45], agevola l'ossidazione del soot permettendo l'ottenimento di una data conversione dello stesso già a temperature inferiori alle precedenti, andando a sommare questo ulteriore vantaggio a quanto già osservato in precedenza.

Anche in questo caso, come si evince dalle figure 3.31 e 3.32, il miglior risultato è stato raggiunto dal Ce50La50, dimostratosi estremamente più reattivo degli altri campioni, sempre seguito dal Ce75Nd25 e dal Ce75La25 (trend già osservati in 3.2.2), a cui hanno poi fatto seguito via via tutti gli altri, risultati molto più scadenti come temperature di conversione già al 10%. Le temperature di conversione estratte a partire dalle curve di ossidazione del soot in presenza di NO_x sono riportate in tabella 3.12.

Tabella 3.12 Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione per i sei campioni sintetizzati relative all'ossidazione del soot, in condizioni di basso grado di contatto ed in presenza di NO_x

| Campione | T ₁₀ | T ₅₀ | T ₉₀ |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ce90La10 | 444 | 531 | 596 |
| Ce75La25 | 426 | 504 | 558 |
| Ce50La50 | 372 | 424 | 493 |
| Ce90Nd10 | 438 | 525 | 599 |
| Ce75Nd25 | 402 | 472 | 529 |
| Ce50Nd50 | 439 | 524 | 588 |
| Ce50Pr50 | 391 | 462 | 523 |

La maggiore reattività del catalizzatore Ce50La50 può essere correlata all'elevato grado di contatto che questi riesce a realizzare con il particolato^[17]. Potrebbe avere particolare rilevanza, di conseguenza, andare a miscelare questo campione con il soot e successivamente andare ad osservarlo al FESEM al fine di evidenziare meglio le differenze che si mettono in luce comparandolo con la ceria non dopata. Infatti, la morfologia gioca un ruolo di estrema importanza nell'attività catalitica. Se due campioni presentano morfologie diverse essi daranno affinità differenti verso il particolato, specialmente se il soot dovesse mostrare su di un catalizzatore particolare tendenza ad aggregare con conseguente grado di contatto molto scarso. Tutto ciò porta, per campioni che pure presentano attività catalitiche intrinseche simili, evidenziabili attraverso prove in *tight contact*, ad ottenere valori anche molto diversi nelle prove in *loose contact*.

Un'altra motivazione potrebbe essere correlata alla capacità dei campioni più reattivi di stoccare meglio l'NO₂ formatosi, come avviene per esempio con la ceria dopata con il prasodimio. Infatti, esso mostra una spiccata tendenza ad adsorbire i nitrati, proprio come i campioni contenenti il neodimio o il campione avente il 50 % atomico di lantanio (paragrafo 3.2.1), e sfrutta tali nitrati proprio per ossidare direttamente il particolato, a differenza di quanto previsto dal meccanismo tradizionale di generazione degli NO₂ in fase gas, il quale prevede che siano proprio quelli contenuti nella corrente gassosa a convertire il soot. Ad esempio, dalla letteratura si evince come per la ceria dopata con il prasodimio ottenuta via sintesi SCS, la quale non mostra una spiccata tendenza ad adsorbire i nitrati, l'attività catalitica relativa all'ossidazione degli NO_x sia superiore alla corrispondente della ceria-prasodimia sintetizzata

in via idrotermale, risultando in una maggiore produzione di NO_2 da fase gassosa utile ad attaccare il particolato. Tuttavia, i nanocubi tipici della struttura cristallina della ceria idrotermale agevolano l'adsorbimento di nitrati e carbonati molto più delle superfici curve consentendo una migliore ossidazione del particolato^[29].

Per verificare l'effettiva portata di questo fenomeno si è proceduto a svolgere due prove di ossidazione del particolato in presenza di NO_x , condotte questa volta in condizioni di *tight contact*, una per il Ce50La50 e l'altra per il Ce75Nd25, risultati, come già affermato precedentemente, i due campioni più performanti per questa tipologia di test. In aggiunta a queste due prove, si è proceduto ad effettuare due test, di cui uno in condizioni di contatto elevato e l'altro in contatto blando, riguardanti Ce50Pr50, a scopo di confronto. I risultati di queste prove sono stati comparati con i precedenti; i grafici corrispondenti sono riportati nelle figure 3.34, 3.35 e 3.36.

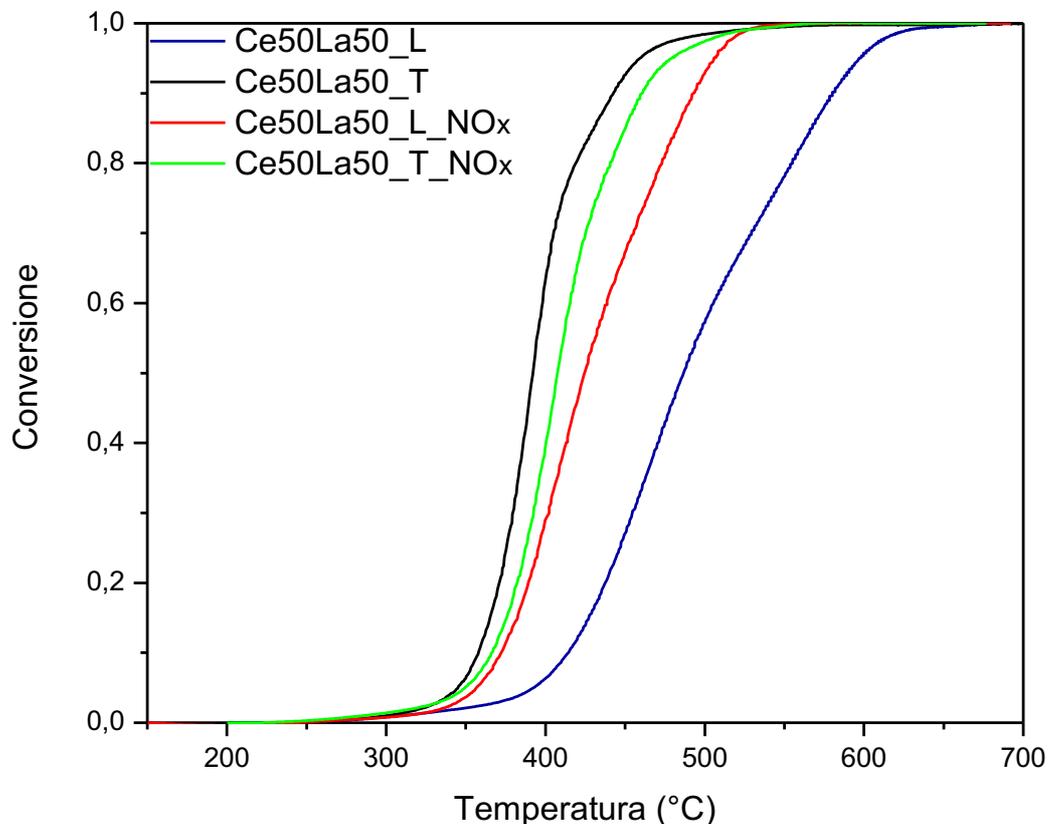


Figura 3.34 Curve relative all'ossidazione del soot per il campione Ce50La50, in condizioni di elevato (T)/scarso (L) grado di contatto ed in presenza/assenza di NO_x

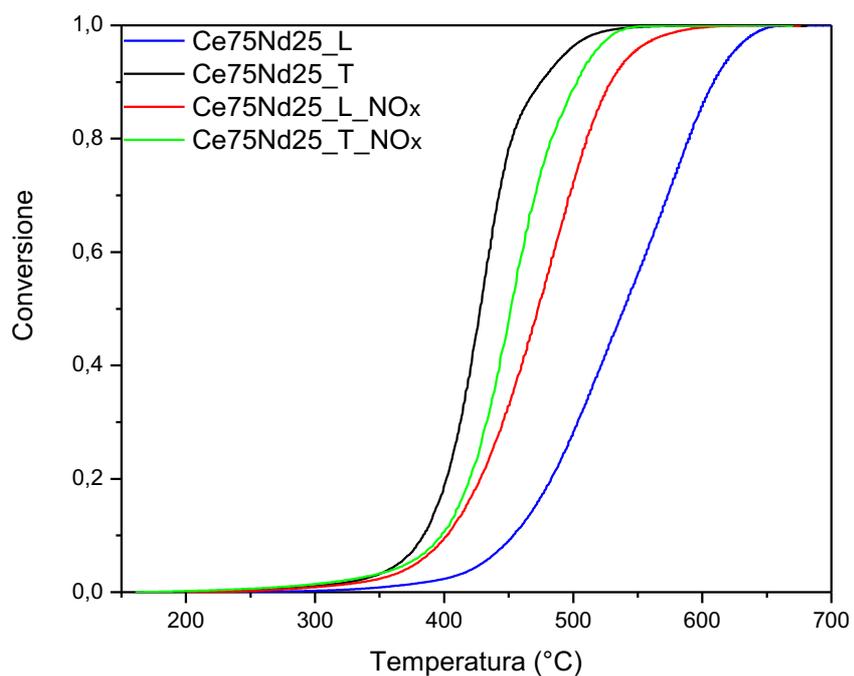


Figura 3.35 Curve relative all'ossidazione del soot per il campione Ce75Nd25, in condizioni di elevato (T)/scarso (L) grado di contatto ed in presenza/assenza di NO_x

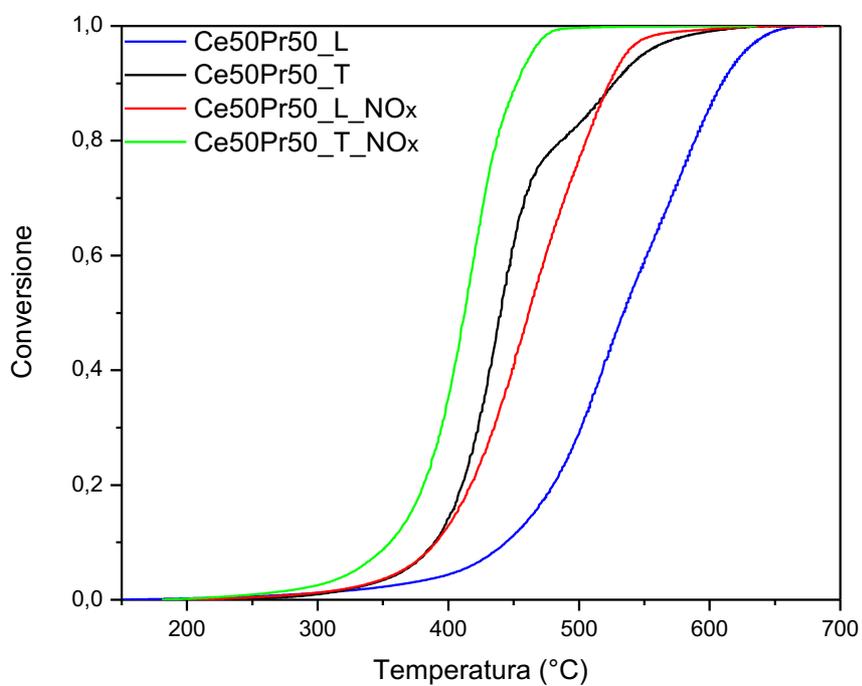


Figura 3.36 Curve relative all'ossidazione del soot per il campione Ce50Pr50, in condizioni di elevato (T)/scarso (L) grado di contatto ed in presenza/assenza di NO_x

In tabella 3.13 vengono invece riportate le temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione per i tre campioni analizzati in *tight contact* in presenza di NO_x.

Tabella 3.13 Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione per i tre campioni testati per l'ossidazione del soot in condizioni di elevato grado di contatto ed in presenza di NO_x

| Campione | T ₁₀ | T ₅₀ | T ₉₀ |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ce50La50 | 367 | 408 | 460 |
| Ce75Nd25 | 398 | 452 | 503 |
| Ce50Pr50 | 355 | 412 | 452 |

I test riportati nelle figure 3.34, 3.35 e 3.36 confermano quanto affermato in precedenza a proposito della ceria dopata con il praseodimio, mentre si osserva una strana inversione, in condizioni di grado di contatto elevato, nell'andamento della conversione del soot assistita da NO_x per i campioni dopati con lantanio e neodimio rispetto a quanto ci si sarebbe potuto aspettare a priori.

A tal proposito, si suggerisce come a bassa temperatura, nella zona contraddistinta da tassi di conversione minori, sia possibile la formazione dei nitrati ma l'ossidazione del particolato sia probabilmente un fenomeno per lo più dominato dalla fase gassosa, tant'è che le curve raffigurate in 3.34 e 3.35 sono piuttosto simili in questo range di temperatura (vi è uno scarto di temperatura estremamente ridotto, attorno ai 5 °C circa). Di conseguenza, il fatto che sia presente un buon contatto tra catalizzatore e particolato è sostanzialmente irrilevante in questa fase.

Tuttavia, man mano che la temperatura aumenta, è possibile che si verifichi un aumento della mobilità di queste specie formatesi che permette loro di reagire anche dalla fase adsorbita, prima del loro desorbimento.

Ad ogni modo, dagli andamenti di figura 3.34 e 3.35 è possibile prendere atto di come le specie superficiali di ossigeno siano sicuramente più abbondanti di questi nitrati, dato che di fatto non tutto l'NO si converte a NO₂, ma anche estremamente più reattive. Questo in virtù del fatto che l'andamento della conversione del particolato in presenza di questi nitrati in condizioni di elevato grado di contatto tende a peggiorare rispetto al caso in cui essi sono assenti; tutto ciò non sarebbe infatti possibile se si considerasse l'eventualità che essi siano reattivi tanto quanto le specie di ossigeno che vanno a sostituire o ad affiancare.

C'è però da dire che queste specie sono molto reattive ma vengono a trovarsi ben a contatto col particolato solo in condizioni di elevato grado di contatto, non in *loose contact*.

È comunque bene tenere a mente che quanto si vede in condizioni di *tight contact* è in realtà meno realistico rispetto all'analogo in *loose* data l'impossibilità di massimizzare così tanto i punti di contatto tra particolato e catalizzatore. Pertanto, l'aggiunta di NO_x appare comunque favorevole se si va a considerare che attraverso questi ultimi è possibile raggiungere risultati circa analoghi se si considerano le prove in *tight/loose* più NO_x ma nettamente superiori rispetto al solo *loose contact*, risultato di gran lunga il peggiore tra i quattro.

A scopo di completezza, si riporta anche l'andamento del rapporto fra l'NO₂ prodotto e gli ossidi di azoto presenti nella miscela in uscita dal reattore per i test di figura 3.31 e 3.32. Quest'ultimi sono riportati in figura 3.37, 3.38 e 3.39.

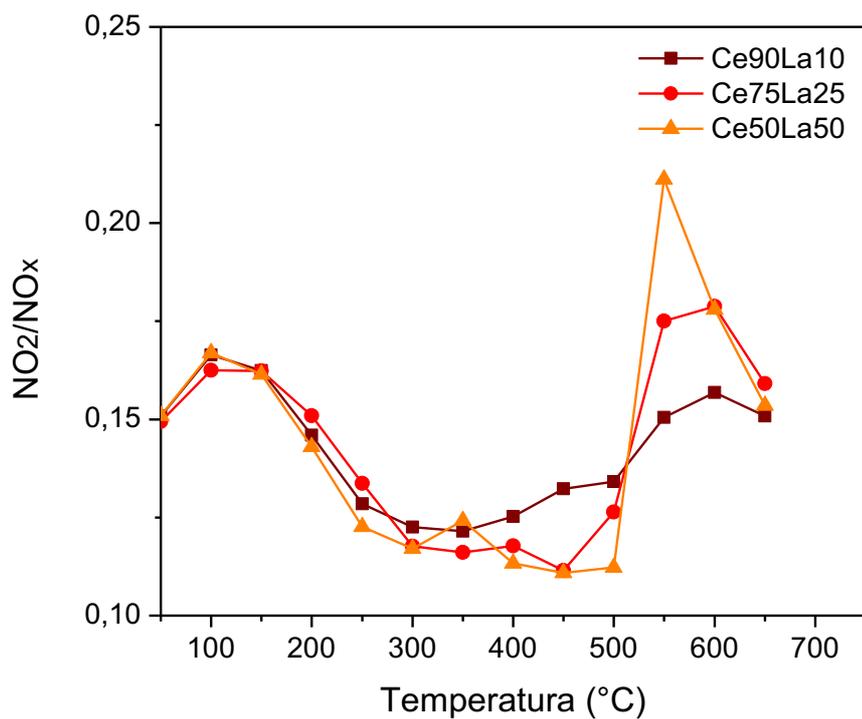


Figura 3.37 Andamento del valore del rapporto degli ossidi di azoto in funzione della temperatura durante le prove in rampa in presenza di soot dei campioni Ce90La10, Ce75La25 e Ce50La50

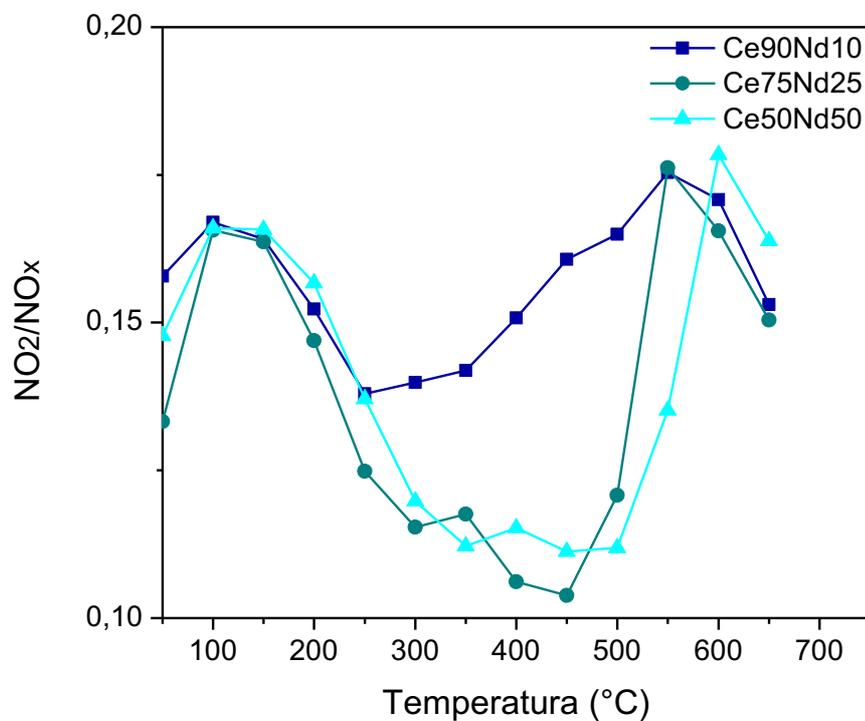


Figura 3.38 Andamento del valore del rapporto degli ossidi di azoto in funzione della temperatura durante le prove in rampa in presenza di soot dei campioni Ce90Nd10, Ce75Nd25 e Ce50Nd50

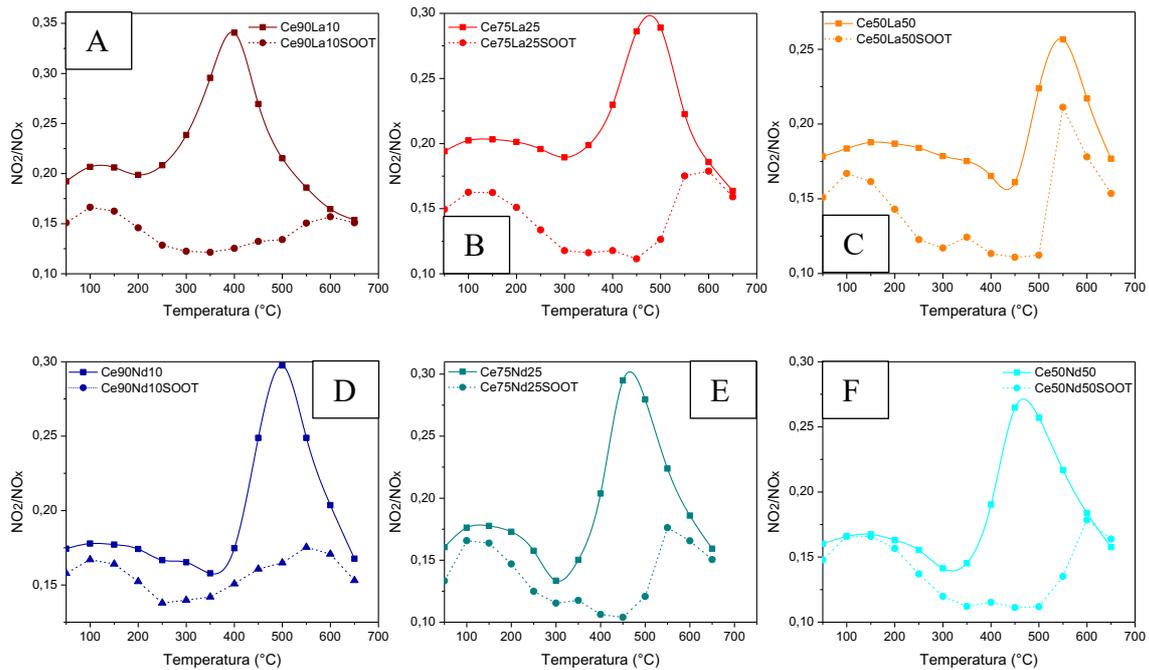


Figura 3.39 Confronto fra le prove in rampa in presenza/assenza di soot per i sei diversi catalizzatori sintetizzati: Ce90La10 (A), Ce75La25 (B), Ce50La50 (C), Ce90Nd10 (D), Ce75Nd25 (E) e Ce50Nd50 (F)

4. Conclusioni

Nell'ambito di questa tesi sei diversi catalizzatori sono stati sintetizzati per via idrotermale (180 °C, 8 M) allo scopo di preparare dei nanocristalli di forma controllata. Essi sono poi stati sottoposti a una serie di caratterizzazioni complementari al fine di identificare correttamente le loro proprietà strutturali, la loro morfologia e la loro riducibilità. Infine, si sono svolti dei test catalitici allo scopo di andare a studiare le loro performances nell'ambito dell'ossidazione di NO_x e particolato, e i risultati sono stati discussi sulla base di quanto appreso dalle analisi precedenti.

I catalizzatori nanostrutturati sintetizzati sono basati sulla ceria, nota in ambito catalitico per via della sua eccellente capacità di stoccaggio dell'ossigeno (OSC). Infatti questo materiale è in grado di liberare ossigeno se sottoposto ad atmosfere strettamente riducenti, originando ceria sottostechiometrica CeO_{2-x}; le vacanze di ossigeno che si creano in fase di riduzione possono poi essere colmate in modo reversibile in seguito ad esposizione ad ossigeno. La ceria, in questo lavoro, è stata sottoposta a dopaggio, in particolar modo le sono stati aggiunti del lantanio e del neodimio, a differenti percentuali atomiche. Due ossidi puri di questi due metalli sono poi stati sintetizzati a scopo di confronto, sempre per via idrotermale.

Attraverso la diffrazione dei raggi X su polveri (XRD) è stato possibile osservare come in realtà sia presente una fase unica, quella tipica della ceria, con una struttura cubica a facce centrate, in cui atomi di lantanio e di neodimio vanno a sostituire degli atomi di cerio nel suo reticolo, distorcendolo un po'. Non sono presenti però segregazioni di ossidi di lantanio o neodimio, in quanto non si osservano i picchi caratteristici di questi ossidi puri, che si presentano con celle esagonali e cubiche a corpo centrato. Dall'analisi al FESEM si è potuto osservare come all'aumentare del quantitativo di dopante si abbia un incremento del contenuto di strutture allungate a discapito dei nanocubi con cui è solita cristallizzare a queste condizioni la ceria non dopata. Inoltre, l'aggiunta di La e Nd ha permesso di ottenere particelle più piccole, inducendo un aumento dell'area superficiale specifica.

Dalla riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR) si è ricavato che il dopaggio non ha consentito di migliorare la riducibilità della ceria alle temperature di interesse della catalisi. Infatti i campioni esaminati hanno iniziato a ridursi in maniera cospicua solo al di sopra dei 500 °C, in modo molto simile a quanto accade per la ceria e per gli altri ossidi puri.

In ambito catalitico, i campioni esaminati non hanno esibito grande attività per quanto riguarda l'ossidazione degli NO_x, con performances risultate appena superiori a quelle della ceria non dopata. Tuttavia, buoni risultati sono stati ottenuti relativamente alla conversione del particolato; in particolare, i tre campioni Ce50La50, Ce75La25 e Ce75Nd25 sono risultati estremamente attivi, in entrambe le condizioni di contatto indagate.

Particolarmente interessante si è rivelato quanto appreso dai test di ossidazione del particolato in presenza di NO_x. Infatti, la presenza degli NO_x agevola la conversione del soot, spostandola a temperature inferiori a pari grado di conversione. Tuttavia, se si vanno a massimizzare i punti di contatto tra catalizzatore e particolato, si osserva un effetto contrario; questo suggerisce che in realtà gli NO_x si possano in parte adsorbire sulla superficie del catalizzatore sotto forma di nitrati, che però presentano un'attività inferiore rispetto alle specie reattive di ossigeno superficiale.

Possibili sviluppi futuri nello studio di questi materiali potrebbero riguardare un'analisi più approfondita del contatto tra particolato e catalizzatore per i campioni dimostratisi più efficienti in ambito catalitico, magari attraverso osservazioni al FESEM, al fine di verificare l'effettiva influenza di questa variabile così importante nell'ossidazione del particolato. Inoltre, sarebbe

utile analizzare tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) sugli ossidi puri dei due metalli, ossidati e ridotti, allo scopo di studiare eventuali variazioni nell'intensità dei loro picchi caratteristici.

5. Bibliografia

- [1] G. Grieb, D. Simons, L. Schmitz, A. Piatkowski, O. Grottke, and N. Pallua, “Glasgow Coma Scale and laboratory markers are superior to COHb in predicting CO intoxication severity,” *Burns*, vol. 37, no. 4, pp. 610–615, 2011.
- [2] J. Boasberg *et al.*, “No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析Title,” *Duke Law J.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–13, 2019.
- [3] R. Becher, J. K. Honglo, M. J. Jantunen, and E. Dybing, “Environmental chemicals relevant for respiratory hypersensitivity: The indoor environment,” *Toxicol. Lett.*, vol. 86, no. 2–3, pp. 155–162, 1996.
- [4] B. Groneberg-Kloft, T. Kraus, A. Van Mark, U. Wagner, and A. Fischer, “Analysing the causes of chronic cough: Relation to diesel exhaust, ozone, nitrogen oxides, sulphur oxides and other environmental factors,” *J. Occup. Med. Toxicol.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–8, 2006.
- [5] O. Competencies, K. Topics, and K. Terms, “Toxicology of Particulate Toxicology of Particulate Matter.”
- [6] M. A. Edalatmanesh, F. Ketabchi, and S. Malekzadeh, “Report of Health Care The Effect of Air- Polluting Particles on Cardiovascular Disease : A Review,” vol. 4, no. 2, pp. 60–67, 2018.
- [7] F. Sapio *et al.*, “Experimental and Numerical Analysis of Latest Generation Diesel Aftertreatment Systems,” *SAE Tech. Pap.*, vol. 2019-Septe, no. September, 2019.
- [8] D. Rašić *et al.*, “RDE-based assessment of a factory bi-fuel CNG/gasoline light-duty vehicle,” *Atmos. Environ.*, vol. 167, pp. 523–541, 2017.
- [9] H. S. Chong, Y. Park, S. Kwon, and Y. Hong, “Analysis of real driving gaseous emissions from light-duty diesel vehicles,” *Transp. Res. Part D Transp. Environ.*, vol. 65, no. October, pp. 485–499, 2018.
- [10] Z. Noralm, “Implementing a method for conducting Real Driving Emission (RDE),” 2018.
- [11] M. Haneda, M. Sasaki, H. Hamada, and M. Ozawa, “Platinum-based catalyst for diesel hydrocarbon oxidation,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 32, no. 5, pp. 777–781, 2011.
- [12] P. A. Kumar, M. D. Tanwar, S. Bensaid, N. Russo, and D. Fino, “Soot combustion improvement in diesel particulate filters catalyzed with ceria nanofibers,” *Chem. Eng. J.*, vol. 207–208, pp. 258–266, 2012.
- [13] E. Jiaqiang, L. Xie, Q. Zuo, and G. Zhang, “Effect analysis on regeneration speed of continuous regeneration-diesel particulate filter based on NO₂-assisted regeneration,” *Atmos. Pollut. Res.*, vol. 7, no. 1, pp. 9–17, 2016.
- [14] S. aus der Wiesche, “Numerical heat transfer and thermal engineering of AdBlue (SCR) tanks for combustion engine emission reduction,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, no. 11–12, pp. 1790–1798, 2007.
- [15] A. Sultana, M. Sasaki, K. Suzuki, and H. Hamada, “Tuning the NO_x conversion of Cu-Fe/ZSM-5 catalyst in NH₃-SCR,” *Catal. Commun.*, vol. 41, pp. 21–25, 2013.
- [16] B. Pereda-Ayo, J. R. González-Velasco, R. Burch, C. Hardacre, and S. Chansai, “Regeneration mechanism of a Lean NO_x Trap (LNT) catalyst in the presence of NO investigated using isotope labelling techniques,” *J. Catal.*, vol. 285, no. 1, pp. 177–186, 2012.
- [17] A. Trovarelli and J. Llorca, “Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 7, pp. 4716–4735, 2017.
- [18] G. Preda, A. Migani, K. M. Neyman, S. T. Bromley, F. Illas, and G. Pacchioni, “Formation of superoxide anions on ceria nanoparticles by interaction of molecular

- oxygen with Ce³⁺ sites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 13, pp. 5817–5822, 2011.
- [19] M. Piumetti *et al.*, “Nanostructured ceria-based materials: Effect of the hydrothermal synthesis conditions on the structural properties and catalytic activity,” *Catalysts*, vol. 7, no. 6, 2017.
- [20] E. Sartoretti *et al.*, “In situ Raman analyses of the soot oxidation reaction over nanostructured ceria-based catalysts,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 9–13, 2019.
- [21] D. Mukherjee, B. G. Rao, and B. M. Reddy, “Characterization of Ceria-Based Nano-Oxide Catalysts by Raman Spectroscopy,” *Top. Catal.*, vol. 60, no. 19–20, pp. 1673–1681, 2017.
- [22] A. Trovarelli, “Catalytic properties of ceria and CeO₂-Containing materials,” *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 38, no. 4, pp. 439–520, 1996.
- [23] Z. Wu, M. Li, and S. H. Overbury, “On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes,” *J. Catal.*, vol. 285, no. 1, pp. 61–73, 2012.
- [24] A. Bueno-López, “Diesel soot combustion ceria catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 146, pp. 1–11, 2014.
- [25] M. Piumetti *et al.*, “Contact dynamics for a solid-solid reaction mediated by gas-phase oxygen: Study on the soot oxidation over ceria-based catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 199, pp. 96–107, 2016.
- [26] E. Aneggi, C. De Leitenburg, and A. Trovarelli, “On the role of lattice/surface oxygen in ceria-zirconia catalysts for diesel soot combustion,” *Catal. Today*, vol. 181, no. 1, pp. 108–115, 2012.
- [27] P. Miceli, S. Bensaid, N. Russo, and D. Fino, “CeO₂-based catalysts with engineered morphologies for soot oxidation to enhance soot-catalyst contact,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2014.
- [28] N. J. Lawrence *et al.*, “Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 7, pp. 2666–2671, 2011.
- [29] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, and R. Pirone, “Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 197, pp. 125–137, 2016.
- [30] O. H. Laguna, M. A. Centeno, M. Boutonnet, and J. A. Odriozola, “Au-supported on Fe-doped ceria solids prepared in water-in-oil microemulsions: Catalysts for CO oxidation,” *Catal. Today*, vol. 278, pp. 140–149, 2016.
- [31] M. Dosa *et al.*, “Novel Mn–Cu-Containing CeO₂Nanopolyhedra for the Oxidation of CO and Diesel Soot: Effect of Dopants on the Nanostructure and Catalytic Activity,” *Catal. Letters*, vol. 148, no. 1, pp. 298–311, 2018.
- [32] Z. P. Li *et al.*, “Cerium-reduction-induced defects clustering, ordering, and associated microstructure evolution in yttrium-doped ceria,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 9, pp. 5435–5443, 2012.
- [33] G.-J. Janssen, “1.1. What does the word FESEM mean?,” *Scanning*, 2005.
- [34] O. S. Bezkrivnyi, P. Kraszkiewicz, M. Ptak, and L. Kepinski, “Thermally induced reconstruction of ceria nanocubes into zigzag {111}-nanofaceted structures and its influence on catalytic activity in CO oxidation,” *Catal. Commun.*, vol. 117, no. July, pp. 94–98, 2018.
- [35] P. Hartman and H. K. Chan, “Application of the Periodic Bond Chain (PBC) Theory and Attachment Energy Consideration to Derive the Crystal Morphology of Hexamethylmelamine,” *Pharm. Res. An Off. J. Am. Assoc. Pharm. Sci.*, vol. 10, no. 7, pp. 1052–1058, 1993.
- [36] A. Tschöpe and R. Birringer, “Oxyreduction studies on nanostructured cerium oxide,” *Nanostructured Mater.*, vol. 9, no. 1–8, pp. 591–594, 1997.

- [37] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. Maron, and A. V. Protchenko, "Lanthanum does form stable molecular compounds in the +2 oxidation state," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 8, pp. 1488–1491, 2008.
- [38] W. Chun, G. W. Graham, J. A. Lupescu, R. W. McCabe, M. M. Koranne, and R. Brezny, "Reducibility of catalyzed cerium-praseodymium mixed oxides," *Catal. Letters*, vol. 106, no. 3–4, pp. 95–100, 2006.
- [39] M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, and D. Fino, "Investigations into nanostructured ceria-zirconia catalysts for soot combustion," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 271–282, 2016.
- [40] M. Uma *et al.*, "Structural, Chemical and Electrical Properties of Au/La₂O₃/n-GaN MIS Junction with a High-k Lanthanum Oxide Insulating Layer," *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 7, pp. 4217–4225, 2019.
- [41] C. Suzuki, J. Kawai, M. Takahashi, A. M. Vlaicu, H. Adachi, and T. Mukoyama, "The electronic structure of rare-earth oxides in the creation of the core hole," *Chem. Phys.*, vol. 253, no. 1, pp. 27–40, 2000.
- [42] E. Talik, M. Kruczek, H. Sakowska, Z. Ujma, M. Gała, and M. Neumann, "XPS characterisation of neodymium gallate wafers," *J. Alloys Compd.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 259–267, 2004.
- [43] M. Ying *et al.*, "Synthesis, semiconductor characteristics and gas-sensing selectivity for cerium-doped neodymium vanadate nanorods," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 260, pp. 125–133, 2018.
- [44] R. Yao *et al.*, "High-performance thin film transistor with an neodymium-doped indium zinc oxide/Al₂O₃ nanolaminate structure processed at room temperature," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 10, 2018.
- [45] D. Fino, S. Bensaid, M. Piumetti, and N. Russo, "A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: From powder catalysts to structured reactors," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 509, pp. 75–96, 2016.

6. Ringraziamenti

Per prima cosa vorrei ringraziare i relatori di questa tesi, per l'opportunità concessami e per l'aiuto e i consigli utili alla realizzazione di questo elaborato. Allo stesso modo ci tengo a ringraziare Enrico per avermi insegnato moltissime cose e per avermi trasmesso interesse verso il mio lavoro in laboratorio.

Un ringraziamento speciale va poi alla mia famiglia, in particolar modo ai miei genitori, per il loro sostegno, fondamentale affinché raggiungessi questo traguardo.

Infine, vorrei ringraziare i miei amici, specialmente quelli con cui ho condiviso questi cinque anni, per aver reso un po' più semplice questo percorso che ha richiesto impegno e grande applicazione.