# 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

# Catalizzatori a base di La-perovskite per l'ossidazione del soot in cGPF



**Relatore** prof. Fabio Alessandro Deorsola

**Candidato** Gabriele Salsetti

Luglio 2021

## Indice

Introduzione	1
1. Inquinanti	
1.1 Inquinanti primari	
1.1.1 Monossido di carbonio (CO)	
1.1.2 Idrocarburi incombusti (HC)	
1.1.3 Ossidi di azoto (NO <sub>x</sub> )	
1.1.4 Particolato (PM)	
1.1.5 Ossidi di zolfo (SO <sub>x</sub> )	7
1.1.6 Anidride carbonica (CO <sub>2</sub> )	7
1.2 Inquinanti secondari	7
1.2.1 Smog fotochimico	7
1.2.2 Piogge acide	7
1.3 Normative Europee	7
2. Controllo delle emissioni	
2.1 Motori a combustione interna	11
2.1.1 Motori a benzina	
2.1.2. Motori diesel	14
2.1.3 Motori ibridi	
2.2 Tecnologie di controllo delle emissioni nei GDI	
2.2.1 Ruolo dei catalizzatori	
2.2.2 Three way catalyst (TWC)	
2.2.3 Gasoline particulate filter (GPF)	
2.3 Perovskite	
2.3.1 Mobilità dell'ossigeno	
2.3.2 Rigenerazione del cGPF	
2.3.3 Effetto delle sostituzioni e dell'aggiunta di dopanti	
3. Materiali e metodi	
3.1 Sintesi dei catalizzatori	
3.2 Caratterizzazione	
3.2.1 Diffrazione di raggi X (XRD)	
3.2.2 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)	
3.2.3 Fisisorbimento di N2 A -196 °C	
3.2.4 Microscopia elettronica a scansione (FE-SEM)	
3.2.5 Riduzione a temperatura programmata (H2-TPR)	

3.3 Test catalitici	
3.3.1 Setup sperimentale e preparazione del campione	
3.3.2 Prove di ossidazione a temperatura programmata (TPO)	
3.3.3 Prove di stabilità	
3.3.4 Prove TPO senza catalizzatore (SiC)	
3.3.5 Prove a space velocity (SV) differente	
3.3.6 Effetto percentuale di O2 e rampa di riscaldamento differenti	
3.3.7 CO-TPR e O <sub>2</sub> -TPO	
4. Discussione dei risultati	41
4.1 Risultati XRD	41
4.1.1 Risultati analisi XRD di LCO e LCAO	41
4.1.2 Risultati analisi XRD di LFO e LFAO	
4.1.3 Risultati analisi XRD di LMO e LMAO	
4.2 Risultati XPS	
4.2.1 Risultati analisi XPS di LCO e LCAO	
4.2.2 Risultati analisi XPS di LMO e LMAO	
4.3 Risultati fisisorbimento di N2 a -196 °C	
4.4 Risultati FE-SEM	
4.5 Risultati H <sub>2</sub> -TPR	
4.6 Risultati CO-TPR	
4.7 Risultati O <sub>2</sub> -TPO	
4.8 Prove di ossidazione in tight contact	
4.8.1 Risultati step 1, 0% O <sub>2</sub>	
4.8.2 Risultati step 2, 0,4% O <sub>2</sub>	
4.9 Prove di ossidazione in loose contact	
4.10 Risultati prova di stabilità	60
4.11 Risultati prove senza catalizzatore (SiC)	
4.12 Risultati prove a space velocity (SV) differente	64
4.13 Effetto percentuale di O2 e rampa di riscaldamento differenti	
5. Conclusioni e prospettive future	
Lista simboli	
Elenco delle figure	70
Flenco delle tabelle	70
Riferimenti hihliografici	72
NIICI IIICIICI DIDIUZI AIICI	
Kingraziamenti	····· <i>I I</i>

## Introduzione

Negli ultimi decenni l'inquinamento atmosferico è diventato uno dei problemi maggiormente discussi per il suo notevole impatto ambientale e sulla salute umana. È genericamente definito come modificazione della normale composizione o stato fisico dell'aria atmosferica dovuto alla presenza nella stessa di sostanze che possono pregiudicare la salute dell'uomo, alterare le risorse biologiche, gli ecosistemi ed i beni materiali pubblici e privati<sup>[1]</sup>.

Oltre alle grandi sorgenti stazionarie (centrali termoelettriche, inceneritori), alle piccole sorgenti fisse (impianti di riscaldamento e condizionamento) e al minimo contributo dei processi naturali, il trasporto veicolare su strada costituisce una delle principali fonti di inquinamento atmosferico legato ad attività antropogeniche <sup>[2]</sup>.

Attualmente si stima ci siano in circolazione più di 1.2 miliardi di veicoli. Numero che potrebbe superare, secondo differenti studi statistici, i 2 miliardi di unità entro il 2050. Dell'intera flotta, gli scenari più ottimistici prevedono una percentuale appena inferiore al 50% di veicoli elettrici e ibridi, ma i rimanenti continueranno ad essere motori a combustione interna alimentati a benzina o a diesel <sup>[3]</sup>. Nei gas di scarico di quest'ultimi sono contenuti diversi inquinanti:

- Ossido di carbonio (CO)
- Ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>)
- Idrocarburi incombusti (HC)
- Particelle solide carboniose (PM)
- Anidride carbonica (CO<sub>2</sub>)
- Ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>)

Il quantitativo di sostanze inquinanti emesse varia a seconda della motorizzazione (diesel o benzina), in funzione delle differenti condizioni di carico, modalità di gestione della combustione e temperatura raggiunta nei gas esausti. A partire dal 1993 l'approvazione di normative Euro con limiti sulle emissioni sempre più stringenti, in modo da contenere l'impatto ambientale causato dai motori, ha richiesto l'impiego di soluzioni innovative pre e post combustione (sistemi di conversione degli inquinanti, filtro antiparticolato) in modo da soddisfare gli standard tollerati <sup>[4]</sup>.

Il PM, tra tutti gli inquinanti, è quello a maggiore incidenza sulla salute umana, correlato a malattie cardiovascolari, cardiache, ischemiche e polmonari <sup>[5]</sup>. Il PM emesso dai motori a combustione interna non è una specie chimica ben definita, è un materiale multifase in cui si distingue una frazione solida carboniosa (soot) e una frazione organica solubile (SOF) <sup>[6]</sup>.

In genere, un alto rapporto C/H del fuel e l'instaurarsi nella camera di combustione di zone ricche di combustibile portano allo sviluppo di meccanismi pirolitici da cui si formano i precursori del soot. Al processo di pirolisi segue la nucleazione, la fase di crescita superficiale e l'agglomerazione delle particelle carboniose <sup>[6]</sup>.

In passato la produzione di particolato era una prerogativa dei motori diesel, la minore volatilità del gasolio sfavorisce infatti il mix tra combustibile e comburente con conseguente formazione di zone rich. Al contrario, nei motori a benzina PFI, la maggiore volatilità del fuel e il premix iniziale permettevano di avere nella camera di combustione una miscela omogenea e prossima allo stechiometrico con conseguente bassa produzione di PM.

Con l'introduzione dei sistemi ad iniezione diretta anche per i motori a benzina (GDI), si supera il concetto di carica omogenea in tutta la camera di combustione e si inizia a lavorare nella condizione di carica stratificata. Questo ha permesso una migliore gestione della combustione, un minore consumo di combustibile ma anche una maggiore produzione di particolato.

Per soddisfare gli standard Euro sul PM e PN si è reso necessario, anche per questa motorizzazione, l'utilizzo di un filtro antiparticolato (GPF) posizionato all'uscita della camera di combustione, in genere successivamente al convertitore catalitico (TWC).

Il filtro antiparticolato trattiene le particelle carboniose contenute nei gas di uscita evitando la loro immissione in atmosfera. L'accumulo del particolato porta alla formazione di uno strato compatto di soot con conseguente aumento dell'efficienza di filtrazione ma anche delle perdite di carico e dei consumi. In queste condizioni è quindi necessaria una rigenerazione mediante ossidazione del particolato carbonioso depositato.

L'ossidazione del PM è favorita dalle alte temperature (> 600 °C) e dalla presenza di agenti ossidanti (O<sub>2</sub>), condizioni che non sempre si ritrovano a livello del GPF. Nelle fasi di cold start o city driving le temperature sono infatti sensibilmente inferiori e l'ossigeno si trova in basse percentuali, consumato sia nella combustione che nel TWC presente a monte del filtro <sup>[7]</sup>.

L'impiego di opportuni catalizzatori depositati sui canali del filtro catalizzato (cGPF) permette di abbassare l'energia di attivazione della reazione di ossidazione e di innescare il processo di rigenerazione a temperature più basse <sup>[8]</sup>.

In alternativa ai metalli nobili (Platino, Rodio), molto efficienti ma estremamente costosi, innumerevoli studi hanno evidenziato le proprietà delle perovskiti come catalizzatori impiegati nella fase di rigenerazione in cGPF<sup>[7]</sup>.

In particolare, in questo lavoro sono studiate e confrontate le proprietà catalitiche di sei campioni a base di La-perovskite sintetizzati seguendo il metodo sol-gel con acido citrico e calcinati a 800 °C per 5 ore.

- ➤ LaFeO<sub>3</sub>
- ➤ LaMnO<sub>3</sub>
- $\succ$  La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>
- ➤ LaFe0,8Ag0,2O3
- $\succ LaMn_{0,8}Ag_{0,2}O_3$
- $\succ La_2Cu_{0,9}Ag_{0,1}O_4$

Nei test catalitici si è cercato di simulare le condizioni presenti in fase di rigenerazione in un cGPF (rapporto e contatto soot-catalizzatore, percentuale di  $O_2$ ,  $H_2O$  e  $N_2$  in fase gas, temperatura dei gas esausti) e consistono in prove di ossidazione del soot a temperatura programmata (TPO).

Tutti i campioni sono stati caratterizzati dopo sintesi ed in seguito alle varie prove mediante analisi BET, XRD, XPS e FE-SEM.

È stata inoltre valutata la riducibilità e l'oxygen storage capacity (OSC) con H<sub>2</sub>-TPR e CO-TPR e la capacità del campione di riossidarsi con  $O_2$ -TPO.

I risultati ottenuti, hanno sottolineato, fra tutti, la notevole attività di La<sub>2</sub>Cu<sub>0,9</sub>Ag<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub>.

La sua ottima riducibilità, l'elevata capacità di stoccaggio dell'ossigeno (OSC) e la considerevole mobilità degli ioni ossigeno nel bulk hanno un ruolo fondamentale nell'ossidazione delle particelle carboniose intrappolate nel cGPF.

## 1. Inquinanti

I motori a combustione interna utilizzano combustibili costituiti da miscele idrocarburiche che reagendo con l'aria comburente formano vapor d'acqua (H<sub>2</sub>O), anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) ma anche altri inquinanti tra l'1 e il 2% in volume <sup>[4]</sup>. La possibilità che gli inquinanti reagiscano in atmosfera permette di distinguerli tra primari e secondari. Gli inquinanti primari (CO, HC, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, particolato, CO<sub>2</sub>) sono immessi direttamente dalla sorgente mobile che li produce e possono esprimere la loro pericolosità nello stato in cui sono emessi o essere precursori di inquinanti secondari (piogge acide, ozono, smog fotochimico).

## 1.1 Inquinanti primari

## 1.1.1 Monossido di carbonio (CO)

Il monossido di carbonio è il risultato di una combustione incompleta (1.1) in cui l'ossigeno è insufficiente per consentire la totale ossidazione ad anidride carbonica (CO<sub>2</sub>).

$$C_x H_y + \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{4}\right) O_2 \to x CO + \frac{y}{2} H_2 O$$
 (1.1)

Il CO è un gas tossico, incolore, inodore, insapore e non irritante. Inalato si lega con l'emoglobina, proteina deputata al trasporto dell'ossigeno, formando la carbossiemoglobina (CO-Hb). Il legame CO-Hb è circa 250 volte più stabile di quello formato tra emoglobina e ossigeno nell'ossiemoglobina, questo va a ridurre notevolmente la capacità di trasporto dell'ossigeno ai tessuti periferici. Gli effetti sulla salute possono essere di diversa entità. Confusione mentale, alterazione della pressione sanguigna, nausea, accelerazione del battito cardiaco e per concentrazioni di inquinante particolarmente elevate coma e morte per asfissia<sup>[9]</sup>.

## 1.1.2 Idrocarburi incombusti (HC)

Le emissioni di idrocarburi incombusti sono dovute all'incompleta combustione degli idrocarburi costituenti il fuel. Questo può essere causato da:

### Overmixing.

Conseguenza di un eccessivo mixing del combustibile con l'aria comburente. In queste condizioni non si raggiungono rapporti idonei a sostenere il processo di combustione completa, con conseguente decomposizione parziale delle molecole di combustibile. L'overmixing è fortemente influenzato dal tipo di combustibile utilizzato.

### Undermixing.

Si verifica durante i transitori di accelerazione in cui la miscela presenta zone localmente ricche di combustibile o quando parte del fuel entra in camera di combustione con scarsa atomizzazione.

### Spray inpingement.

È considerata una delle cause principali di formazione degli HC. È causato dall'adesione del combustibile alle pareti della camera di combustione che si trova ad una temperatura relativamente più bassa. Ne risulta uno strato in cui non avviene una combustione completa <sup>[10]</sup>.

## 1.1.3 Ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>)

Con il termine  $NO_x$  si indica il monossido di azoto (NO), emesso per il 95% in volume, e il biossido d'azoto (NO<sub>2</sub>). I meccanismi di formazione degli  $NO_x$  sono essenzialmente tre.

### NO<sub>x</sub> termici

Sono formati da un meccanismo radicalico, noto come meccanismo di Zeldovich. La dissociazione dell'ossigeno molecolare (O<sub>2</sub>) porta alla formazione di radicali ossigeno (O•) molto reattivi. I radicali possono destabilizzare il triplo legame dell'azoto con conseguente formazione di monossido di azoto (NO) ed azoto radicalico (1.2) il quale continua il meccanismo di reazione reagendo con ossigeno atmosferico (1.3) o con gruppi ossidrilici (1.4).

$$0 \bullet + N_2 \leftrightarrow NO + N \bullet \tag{1.2}$$

$$N \bullet + O_2 \leftrightarrow NO + O \bullet \tag{1.3}$$

$$N \bullet + OH \leftrightarrow NO + H \bullet \tag{1.4}$$

Il contributo degli NO<sub>x</sub> termici è tanto maggiore quanto più è alta la temperatura raggiunta nella camera di combustione e tanto più è elevato il rapporto aria/combustibile. Quest'ultimo parametro influenza direttamente la quantità di azoto disponibile (79% dell'aria)<sup>[11]</sup>.

#### Fuel NO<sub>x</sub>

Derivano dall'ossidazione dei composti azotati presenti nel fuel. Il tenore in azoto nei combustibili idrocarburici è compreso tra lo 0,2 e il 5% in peso ed è detto FBN (Fuel-Bond Nitrogen) ovvero azoto legato al combustibile. I composti azotati vengono convertiti principalmente ad acido cianidrico, cianogeni e altri composti che in atmosfera ossidante possono facilmente formare ossidi di azoto <sup>[12]</sup>.

#### NO<sub>x</sub> veloci

La formazione di NO<sub>x</sub> veloci o "prompt" avviene attraverso una reazione di natura radicalica. La combustione può portare alla formazione di idrocarburi incombusti radicalici (HC•), i quali, reagendo con l'azoto atmosferico (1.5) formano degli intermedi azotati come l'acido cianidrico (HCN). In presenza di ossigeno possono essere ossidati a NO secondo il meccanismo di reazione (1.6).

$$\mathrm{HC} \bullet + \mathrm{N}_2 \to \mathrm{HCN} + \mathrm{N} \bullet \tag{1.5}$$

 $\mathrm{HCN} \to \mathrm{CN} \to \mathrm{NCO} \to \mathrm{NO} \tag{1.6}$ 

Questo meccanismo è estremamente rapido ma contribuisce solo in piccola parte alla produzione di  $NO_x$ .

Una volta immesso nell'atmosfera, il NO può essere ossidato a NO<sub>2</sub> secondo la reazione (1.7).

$$2 \operatorname{NO} + \operatorname{O}_2 \to 2 \operatorname{NO}_2 \tag{1.7}$$

L'NO è incolore e inodore, mentre l'NO<sub>2</sub> ha una colorazione bruno-rossastra ed un odore soffocante. L'NO<sub>2</sub> è circa 4 volte più tossico dell'NO, tuttavia, esplica un danno diretto solo se presente ad elevate concentrazioni. A livello respiratorio può causare infiammazione delle mucose, riduzione della funzionalità polmonare ed un generale aumento dell'incidenza di malattie respiratorie. In atmosfera gli ossidi di azoto possono partecipare ad una serie di reazioni responsabili della formazione di contaminanti secondari <sup>[13]</sup>.

## **1.1.4 Particolato (PM)**

Viene denominato particolato atmosferico l'insieme delle particelle presenti in atmosfera, di derivazione naturale o antropica. Il particolato emesso dai motori a combustione interna non è una specie chimica ben definita. È un materiale multifase in cui si distingue una frazione solida

carboniosa (soot) e una frazione organica solubile (SOF). La frazione organica solubile comprende specie chimiche adsorbite sulla superficie delle particelle carboniose, quali aldeidi, alcani, idrocarburi alifatici, idrocarburi policiclici aromatici (IPA) derivanti dal combustibile ed in piccola parte dall'olio lubrificante <sup>[6]</sup>. La **Figura 1.1** riporta in dettaglio la composizione del particolato emesso da un generico motore a combustione interna.



Figura 1.1 Composizione particolato emesso da un motore a combustione interna, fonte dati<sup>[6]</sup>

Il tipo di combustibile e le condizioni di esercizio (rapporto di miscela, temperatura, pressione) influenzano la formazione del particulate matter (PM). In genere, un combustibile ad elevato contenuto di carbonio ha una maggiore tendenza a formare particolato durante la combustione, al contrario l'aumento dell'ossigeno e del rapporto H/C ha un effetto opposto. Lo zolfo, se presente nel combustibile, non è direttamente correlabile alla formazione di soot, ma ossidandosi e adsorbendosi sulle particelle carboniose ne causa un aumento in massa e in dimensioni. La conversione della carica idrocarburica a soot si basa su quattro step (pirolisi, nucleazione, crescita superficiale e agglomerazione) schematizzati in **Figura 1.2**.

### Pirolisi

L'instaurarsi nella camera di combustione di zone ad alta temperatura e a bassa concentrazione di ossigeno (rich) può portare allo sviluppo di meccanismi pirolitici. Dalla decomposizione dei composti organici che costituiscono il fuel si formano i precursori del soot, principalmente idrocarburi insaturi come l'acetilene.

### Nucleazione

Il processo di nucleazione consiste nell'addizione radicalica di idrocarburi a corta catena. Permette la genesi del benzene e di altre specie poli-aromatiche che costituiscono i nuclei, siti iniziatori di crescita superficiale. La nucleazione porta alla formazione di particelle di dimensione comprese tra 1,5 e 2 nm. Spazialmente la formazione dei nuclei avviene nella regione prossima alla zona di reazione primaria dove le temperature e concentrazione di combustibile sono più elevate.

#### Crescita superficiale

Non c'è una netta distinzione tra fine della nucleazione e l'inizio della crescita superficiale, i due fenomeni possono avvenire in contemporanea. Le particelle di soot aumentano la propria massa per adsorbimento superficiale di altre specie. Il tempo di residenza nella regione di reazione primaria influenza le dimensioni e il peso raggiunto.

#### Agglomerazione

Le particelle primarie collidono formando un singolo sferoide. Si riduce la densità numerica ma si ha un aumento delle dimensioni complessive degli agglomerati <sup>[6]</sup>.



Figura 1.2 Schema meccanismo di formazione del PM<sup>[6]</sup>

A seconda di quale fase prevalga, si ottiene un PM finale di morfologia e dimensioni differenti. Le particelle emesse in atmosfera variano in un range molto ampio. In genere si classificano come polveri fini le particelle con diametro medio inferiore ai 100  $\mu$ m e polveri grossolane le particelle con diametro medio maggiore di 100  $\mu$ m. La granulometria del particolato è un fattore intrinseco di pericolosità, alcuni studi hanno infatti messo in evidenza come le conseguenze più significative siano correlabili alle particelle di dimensioni inferiori (< 2.5  $\mu$ m)<sup>[5]</sup>. Essendo queste meno soggette alla forza di gravità, possono permanere in atmosfera per lunghi periodi e sono in grado di penetrare facilmente nel sistema respiratorio. Al diminuire delle dimensioni la capacità di penetrazione nell'organismo risulterà sempre maggiore causando malattie polmonari, cardiovascolari, cardiache e ischemiche come illustrato in **Figura 1.3**.

In atmosfera le particelle carboniose possono inoltre adsorbire sostanze chimiche cancerogene (PAH, nitro-PAH) che vanno ad accentuare gli effetti dannosi sulla salute<sup>[14]</sup>.



Figura 1.3 Effetti del PM al diminuire delle dimensioni [15]

## 1.1.5 Ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>)

L'anidride solforosa (SO<sub>2</sub>) e l'anidride solforica (SO<sub>3</sub>) possono formarsi in seguito all'ossidazione dello zolfo presente nel combustibile. Negli ultimi decenni, l'utilizzo di combustibili a basso tenore di zolfo ha ridotto drasticamente le emissioni di SO<sub>x</sub> da sorgenti mobili. Il biossido di zolfo è un gas incolore, dall'odore acre e pungente, è caratterizzato da una buona stabilità chimica salvo poi formare SO<sub>3</sub> reagendo con l'umidità atmosferica o per via fotolitica. L'esposizione ad ossidi di zolfo può causare irritazioni agli occhi, alle mucose dell'apparato respiratorio fino ad arrivare ad alte concentrazioni a provocare la morte del soggetto esposto <sup>[13]</sup>.

## 1.1.6 Anidride carbonica (CO<sub>2</sub>)

L'anidride carbonica è un gas incolore e inodore. Si forma dalla combustione completa di sostanze organiche. La  $CO_2$  non è tossica o nociva per l'uomo ma è uno dei principali responsabili dell'effetto serra.

## 1.2 Inquinanti secondari

## 1.2.1 Smog fotochimico

Ossidi di azoto e composti organici volatili (benzene, etanolo, tricloroetano) in determinate condizioni ambientali e sotto l'azione catalizzatrice delle radiazioni solari, possono essere coinvolti in una serie di reazioni fotochimiche con conseguente formazione del cosiddetto "smog fotochimico", una miscela di composti come ozono, aldeidi, perossiacetilnitrato (PAN), perossibenzoil nitrato (PBN) fortemente irritanti, con notevoli effetti sulla salute umana, sugli animali e sulle piante <sup>[13]</sup>.

## 1.2.2 Piogge acide

Le piogge acide sono causate dalla reazione degli ossidi di zolfo  $(SO_x)$  e degli ossidi di azoto  $(NO_x)$  con l'umidità atmosferica formando rispettivamente acido solforico e acido nitrico. Le piogge acide hanno notevoli effetti sull'ambiente e sulla salute umana <sup>[13]</sup>.

## **1.3 Normative Europee**

Negli ultimi decenni un'attenzione crescente è rivolta al contenimento degli inquinanti emessi dagli autoveicoli. Normative sempre più stringenti, nuovi limiti e particolari variazioni sui cicli guida sono stati introdotti in modo da abbassare i quantitativi di emissione accettabili e ridurre il divario di misura tra le condizioni operative del test e la reale conduzione su strada.

In ambito automotive gli inquinanti normati sono l'ossido di carbonio (CO), gli ossidi di azoto  $(NO_x)$ , gli idrocarburi incombusti (HC) e il particolato (PM). A questi si aggiunge l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), indicato come potente gas serra.

A partire dal 1992 l'Unione Europea ha emanato direttive identificate con la sigla Euro seguita da un numero. La sigla Euro 0 identifica i veicoli immatricolati prima del 1992. La prima direttiva (Euro 1) è entrata in vigore nel 1993 ed è seguita negli anni dalle normative Euro 2, Euro 3, Euro 4, Euro 5, fino ad arrivare all'attuale Euro 6 di cui si distinguono le versioni:

### Euro 6A

È in vigore da gennaio 2016. I limiti per le emissioni di CO sono 0,5 g/km per i diesel e 1 g/km per i motori a benzina, quelle di NO<sub>x</sub> 0,080 g/km per i diesel e 0,060 per la motorizzazione a benzina, quelle di particolato (PM) 0,005 g/km per i diesel e 0,005 g/km per i motori a benzina ad iniezione diretta (GDI).

## Euro 6B

Le emissioni di PM sono ridotte a 0,0045 g/km per entrambe le motorizzazioni, diesel e benzina. Si affianca inoltre al particulate matter (PM) il particulate number (PN), inteso come numero di particelle emesse per km percorso.

## Euro 6C

È obbligatoria per le omologazioni da settembre 2017, prevede una riduzione per le auto a benzina del PN da 6\*10<sup>12</sup> a 6\*10<sup>11</sup> particelle per Km. Con questo standard vi è l'adozione del ciclo di prova WLTP (Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle) e della prova su strada RDE (Real Driving Emission) usata solo per monitoraggio, senza prescrizioni sulle emissioni misurate.

### Euro 6D- temp

È obbligatoria per le omologazioni da settembre 2018, viene valutata anche la misurazione su strada (RDE) la quale può discostarsi dalle misurazioni in laboratorio (limite per i NO<sub>x</sub> 60 mg/km per i benzina e 80 mg/km per i diesel) del 110% (limite per i NO<sub>x</sub> 126 mg/km per i motori a benzina e 168 mg/km per i diesel).

### La Euro 6D

È in vigore dal 2020 sulle omologazioni e dal 2021 sulle immatricolazioni. Stabilisce che la differenza rilevata tra le emissioni WLTP e quelle misurate nella prova RDE non possa superare il 50% (limite per i NO<sub>x</sub> 90 mg/km per i motori a benzina e 120 mg/km per i diesel) <sup>[16]</sup>.

In **Tabella 1.1** ed in **Tabella 1.2** sono riassunti i limiti e le principali caratteristiche dalla normativa Euro 1 alla normativa Euro 6 rispettivamente per i veicoli a benzina e diesel.

Le direttive Europee vietano la vendita di veicoli aventi emissioni di inquinanti superiori ai limiti imposti. Le case automobilistiche sono quindi chiamate a studiare e applicare soluzioni innovative pre e post combustione (convertitori catalitici, filtro antiparticolato) capaci di contenere le emissioni di agenti inquinanti di un generico motore a combustione interna, benzina o diesel.

Normativa	Anno	СО	HC	NOx	$HC + NO_x$	PM	PN
		(g/km)	(g/km)	(g/km)	(g/km)	(g/km)	(#/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	2015	1	0,1	0,06	/	0,0045	/
Euro 6B	2016	1	0,1	0,06	/	0,0045	6*10 <sup>12</sup>
Euro 6C	2018	Rilevate attraverso WLTP 6*10 <sup>11</sup>					
Euro	2018	Tolleranza tra la misura nei test e quella in condizioni reali è del					
6D-Temp		110%					
Euro 6D	2020	Tolleranza tra la misura nei test e quella in condizioni reali è del					
		50%					

Tabella 1.1 Limiti Europei di emissione, per ve	icoli alimentati a benzina
---	----------------------------

<sup>\*</sup>Limite applicato solo per i veicoli a benzina ad iniezione diretta (GDI)

Normativa	Anno	СО	HC	NOx	$HC + NO_x$	PM	PN
		(g/km)	(g/km)	(g/km)	(g/km)	(g/km)	(#/km)
Euro 1	1992	2,72	/	/	0,97	0,14	/
Euro 2	1996	1	/	/	0,7	0,08	/
Euro 3	2000	0,66	/	0,5	0,56	0,05	/
Euro 4	2005	0,5	/	0,25	0,3	0,025	/
Euro 5 A	2009	0,5	/	0,18	0,23	0,005	/
Euro 5 B	2011	0,5	/	0,18	0,23	0,005	/
Euro 6 A	2015	0,5	/	0,08	0,17	0,005	6*10 <sup>11</sup>
Euro 6 B	2016	0,5	/	0,08	0,17	0,0045	6*10 <sup>11</sup>
Euro 6C	2018	Rilevate attraverso WLTP6*10 <sup>11</sup>					
Euro	2018	Tolleranza tra la misura nei test e quella in condizioni reali è del					
6D- Temp		110%					
Euro 6D	2020	Tolleranza tra la misura nei test e quella in condizioni reali è del					
		50%					

Tabella 1.2 Limiti Europei di emissione, per veicoli alimentati a diesel

## 2. Controllo delle emissioni

## 2.1 Motori a combustione interna

I motori a combustione interna sono macchine termiche che convertono energia chimica, bruciando combustibili, in lavoro meccanico. Possono essere classificati a seconda del combustibile utilizzato in:

- Motori ad accensione comandata o a benzina, nei quali una miscela di aria e di benzina viene accesa da una scintilla fatta scoccare tra gli elettrodi di una candela.
- Motori ad accensione spontanea o motori diesel, nei quali il combustibile viene iniettato finemente polverizzato in seno all'aria calda e compressa, in modo da provocarne l'autoaccensione<sup>[4]</sup>.

## 2.1.1 Motori a benzina

In base alla modalità con cui il carburante viene immesso nella camera di combustione, i motori ad accensione comandata possono essere:

- A carburazione, in cui si utilizza la depressione creata dalla portata d'aria aspirata dal motore per richiamare la quantità di combustibile necessaria.
- A iniezione, PFI o GDI, in cui il combustibile viene alimentato finemente polverizzato attraverso degli appositi iniettori.

Come illustrato in **Figura 2.1**, nei sistemi ad iniezione indiretta o Premixed Fuel Injection (PFI) il combustibile è alimentato nella corrente d'aria aspirata, prima del suo ingresso nel cilindro.



## **Premixed Fuel Injection:**

Figura 2.1 Schema PFI<sup>[17]</sup>

Nei sistemi PFI l'alta volatilità della benzina e il premix garantiscono un efficace mescolamento tra combustibile e il comburente. Questo permette di avere all'interno della camera di combustione una miscela omogenea evitando la creazione di zone denominate ricche, a maggiore concentrazione di combustibile, e zone denominate povere a basso contenuto di combustibile.

Come è possibile osservare in **Figura 2.2**, un'ottimizzazione del rapporto di combustione, inteso come massa d'aria su massa della benzina (A/C), è fondamentale per limitare la produzione ed emissione di inquinanti.

Una consistente produzione di CO ed HC, secondo i meccanismi illustrati nel precedente capitolo, si verifica in condizioni ricche. La formazione degli  $NO_x$  presenta un massimo in condizioni leggermente superiori dello stechiometrico e raggiunge il minimo lavorando in condizioni ricche o povere.

In conclusione, la gamma di funzionamento di un motore a benzina è un compromesso tra la necessità di limitare la formazione degli inquinanti, di limitare i consumi e di garantire condizioni idonee per il funzionamento dei sistemi di post trattamento dei gas di scarico, argomento trattato successivamente.

Per tali motivi, in un motore a benzina PFI genericamente si lavora con una miscela omogenea prossima alla condizione stechiometrica (rapporto A/C circa pari a 14,7).

Una dosatura omogenea in condizioni stechiometriche riduce così l'emissione di monossido di carbonio, di idrocarburi incombusti e soprattutto evita condizioni che favoriscono la formazione dei precursori del soot.



Figura 2.2 Relazione tra condizioni di funzionamento ed emissioni di inquinanti<sup>[18]</sup>

Differentemente dai PFI, nei motori a benzina ad iniezioni diretta (GDI), come schematizzato in **Figura 2.3**, gli iniettori sono posti sulla testa di ciascun cilindro ed il combustibile è iniettato ad una certa pressione direttamente nella camera di combustione <sup>[4]</sup>.

L'introduzione dei sistemi ad iniezione diretta anche per i motori a benzina permette di superare il concetto di carica omogenea e dosatura stechiometrica in tutta la camera di combustione che contraddistingueva i motori PFI.

I GDI rappresentano quindi una evoluzione dei precedenti. In questo caso, il meccanismo prevede che all'interno della camera di combustione allo scoccare della scintilla ci sia una carica con rapporti di miscela diversi da zona a zona. Questa condizione è detta a carica stratificata e consiste nella creazione di una miscela ricca localmente, in prossimità della candela e sempre più povera negli strati via via più esterni.

La combustione partirà nella zona più ricca con un'inerzia inferiore e si propagherà nei vari strati di miscela sempre più magri, rendendo il processo più agevole. È quindi possibile iniettare

un quantitativo di combustibile inferiore senza che la velocità del fronte di fiamma crolli con il calo di combustibile. Il risultato è di avere maggiori rendimenti e una diminuzione dei consumi, fino ad ora notevole svantaggio della motorizzazione a benzina <sup>[19]</sup>. Per contro però, nei GDI, la creazione di sacche ricche di combustibile favorisce i meccanismi di formazione dei precursori del soot, di conseguenza si ha una maggiore produzione di PM rispetto ai corrispettivi motori a benzina con tecnologia PFI <sup>[4]</sup>.



## **Gasoline Direct Injection:**

Figura 2.3 Schema GDI<sup>[17]</sup>

Allo scopo di soddisfare gli standard Euro 6 sul PM e PN si è reso quindi necessario l'adozione anche per i motori a benzina GDI di un filtro antiparticolato (GPF) posizionato all'uscita della camera di combustione in genere dopo il convertitore catalitico TWC<sup>[20]</sup>.

La motorizzazione GDI risulta attualmente il sistema più utilizzato. Per i suoi notevoli vantaggi e la sua maggiore applicabilità sulla motorizzazione ibrida ci si aspetta nei prossimi anni un trend in crescita nel mercato dei light duty vehicle. **Figura 2.4** 



### 2.1.2. Motori diesel

I motori diesel attuali sono ad iniezione diretta. Il combustibile viene iniettato ad altissima pressione sotto forma di goccioline finissime che devono evaporare, diffondere e bruciare. La **Figura 2.5** illustra lo schema di un generico motore diesel.



Figura 2.5 Schema motore diesel<sup>[18]</sup>

Per questa motorizzazione si lavora in eccesso di aria, in condizioni mediamente povere. Tuttavia, la minore volatilità del gasolio rispetto alla benzina, sfavorisce il miscelamento fra combustibile e comburente con conseguente formazione nella camera di combustione di zone ricche e zone povere. Come è illustrato in **Figura 2.6** la formazione di inquinanti è fortemente influenzata da questa differente distribuzione. Allo scarico si avranno basse percentuali di HC e CO, ma un'alta concentrazione di NO<sub>x</sub> e soprattutto di PM, il principale problema e limite di questa motorizzazione <sup>[4]</sup>.



Figura 2.6 Schema della fiamma e formazione degli inquinanti<sup>[21]</sup>

Per limitare l'emissione di PM in atmosfera è impiegato un diesel particulate filter (DPF). Il GPF introdotto per i motori GDI riprende le funzionalità del DPF, tecnologia decisamente più matura e sviluppata, ma con opportune variazioni per far fronte alle differenti condizioni presenti allo scarico tra le due motorizzazioni (temperatura dei gas esausti e percentuale di ossigeno residuo).

## 2.1.3 Motori ibridi

Sui veicoli ibridi, il motore a benzina (in genere GDI) o diesel viene affiancato da uno o più motori elettrici. Il motore elettrico accumula energia per poi riutilizzarla in modo da, a seconda del grado di ibridazione, supportare o escludere completamente il propulsore termico. I motori ibridi si distinguono in:

### Micro-hybrid

Le autovetture micro ibride non hanno un motore elettrico adibito alla trazione ma solo un impianto elettrico più efficiente dotato di sistema Stop & Start. L'unico vantaggio è un minor consumo di fuel sfruttando questa nuova funzionalità.

### Mild-hybrid

Il propulsore termico è supportato dalla batteria elettrica in fase di accelerazione. In fase di decelerazione l'energia viene recuperata e utilizzata per ricaricare le batterie.

### **Full-hybrid**

Il motore elettrico può funzionare sia in autonomia che in sinergia con quello termico. La batteria si ricarica sfruttando l'energia prodotta dal motore termico e dalle decelerazioni.

### Plug-in

Come per i full-hybrid, il motore elettrico può funzionare sia in autonomia che in sinergia con quello termico. I plug-in si differenziano però per la possibilità di ricarica con collegamento alla rete elettrica domestica o ad apposite centraline.

L'ibridazione nasce dall'esigenza di coniugare i vantaggi delle due motorizzazioni (termica ed elettrica) con l'obiettivo di ridurre il consumo di combustibile e limitare le emissioni di inquinanti <sup>[22]</sup>.

Tuttavia, i veicoli ibridi possono essere considerati una soluzione alle emissioni di inquinanti solo in determinati contesti di utilizzo (bassi andamenti, city driving) al contrario per lunghi spostamenti non si rilevano sensibili vantaggi nell'utilizzo di questa motorizzazione.

È necessario infatti considerare alcuni aspetti che contraddistinguono l'ibridazione e che influenzano sia la produzione di inquinanti che l'efficienza dei sistemi di trattamento dei gas esausti in uscita dalla camera di combustione.

Differenti studi sulla motorizzazione ibrida hanno evidenziato il legame tra quantitativo di inquinanti prodotti, stato di carica della batteria (SOC) e periodo di engine-off, ovvero il periodo in cui si ha la completa conduzione elettrica e il motore termico è spento.

In particolare, per periodi di engine-off più lunghi di 30 s, l'indici di emissione (EI) di CO e NO<sub>x</sub> riferiti al consumo di combustibile risultano aumentati rispettivamente fino al 63% e 73%.

Questo è correlato ad un rapido raffreddamento dei sistemi catalitici impiegati nel post trattamento dei gas esausti, le basse temperature riducono drasticamente l'efficacia di conversione degli inquinanti.

Come per gli inquinanti gassosi, numerose sono inoltre le evidenze di una superiore formazione di particolato (PM), sia nelle fasi di avvio (cold-start) che sull'intero ciclo di test con alternanza motore termico ed elettrico.

In particolare, nelle prove in cui il GDI lavora solo per il 28% dell'intero ciclo si registra una produzione di soot 4,5 superiore rispetto alla conduzione interamente a motore termico.

Questa problematica è ulteriormente accentuata quando il turn da motore elettrico a motore termico avviene ad alto regime di conduzione o nella fase di carica della batteria.

In base alle precedenti considerazioni, per rispettare i limiti delle normative vigenti, è quindi necessario l'impiego di un filtro anti particolato e degli opportuni sistemi di trattamento anche per la motorizzazione ibrida <sup>[23]</sup>.

## 2.2 Tecnologie di controllo delle emissioni nei GDI

Nonostante gli sforzi fatti per limitare la formazione di inquinanti attraverso una migliore gestione della combustione (iniezione diretta, carica stratificata), allo scopo di soddisfare le normative sull'emissioni sempre più stringenti è necessario, anche per i motori GDI, l'utilizzo di opportuni sistemi di post trattamento (TWC, cGPF) dei gas di scarico.

In Figura 2.7, Figura 2.8 e Figura 2.9 sono riportate schematicamente tre differenti configurazioni utilizzate per i sistemi di after treatment di un generico GDI.



Figura 2.7 Schema sistema di post trattamento per un generico GDI, combinazione di TWC e cGPF underfloor<sup>[24]</sup>



Figura 2.8 Schema sistema di post trattamento per un generico GDI, combinazione di TWC e cGPF closed coupled <sup>[24]</sup>



**Figura 2.9** Schema sistema di post trattamento per un generico GDI, combinazione di TWC e cGPF all-in-one<sup>[24]</sup>

## 2.2.1 Ruolo dei catalizzatori

Un catalizzatore:

- È una sostanza che incrementa la velocità con cui una reazione chimica raggiunge il suo equilibrio senza essere consumata in modo apprezzabile.
- Abbassa l'energia di attivazione della reazione.
- > Incrementa la velocità di quei soli processi favoriti termodinamicamente.
- Non può dare corso a reazioni che non siano termodinamicamente fattibili.
- Velocizza allo stesso modo sia la reazione diretta che la reazione inversa.
- Può velocizzare alcuni cammini di reazione con un conseguente incremento della selettività verso prodotti desiderati.

In catalisi omogenea il catalizzatore è nella stessa fase dei reagenti e dei prodotti. In catalisi eterogenea, differentemente, il catalizzatore è genericamente solido e i reagenti possono essere liquidi, gassosi o solidi. L'attività catalitica è strettamente correlata al quantitativo di catalizzatore, al numero di siti attivi accessibili e al tipo di contatto tra reagente e catalizzatore. Incrementando l'area superficiale, aumenta in genere il numero di siti attivi esposti e l'attività del catalizzatore. Per ottenere questo, soprattutto in ambito automotive si può disperdere il catalizzatore su un washcoat, supporto poroso con elevata area superficiale.

Nella scelta e impiego di un catalizzatore è necessario considerare alcuni aspetti discriminanti, primi fra tutti la sua attività, stabilità, selettività e costo di produzione.

L'attività catalitica è intesa come la capacità del catalizzatore di accelerare la reazione a cui è preposto. Per valutare l'attività si considera la temperatura necessaria per ottenere una data conversione. In genere si confronta la T<sub>50</sub>, temperatura per ottenere il 50% di conversione. Uno dei problemi legati alla catalisi eterogenea è la disattivazione del catalizzatore con parziale o totale perdita dell'attività catalitica iniziale. La disattivazione è inevitabile e dipende dalla caratteristica intrinseca di stabilità del catalizzatore ma anche dalle condizioni di reazione. I siti attivi possono infatti essere soggetti ad:

#### Avvelenamento.

Alcune molecole possono reagire con i siti attivi del catalizzatore non rendendoli più disponibili, in via temporanea o in modo definitivo, per la reazione desiderata.

#### Sinterizzazione.

Ad alte temperature si può avere la coalescenza dei cristalli con conseguente perdita di superficie specifica e una considerevole diminuzione del numero di siti attivi disponibili.

#### Fouling.

Particolari specie presenti nell'ambiente di reazione (i.e. ceneri) possono ricoprire i siti attivi del catalizzatore impedendo il contatto tra i reagenti e i siti necessari a promuovere la reazione.

Di fondamentale importanza è inoltre la selettività di un catalizzatore. La selettività è una misura del grado con cui il catalizzatore accelera la/le reazioni che portano alla formazione di prodotti desiderati.

Infine, a parità delle precedenti proprietà illustrate, per ragioni puramente economiche è preferibile un catalizzatore con minore costo <sup>[25]</sup>. Sulla base di questi aspetti discriminanti, nei capitoli successivi di questo lavoro di tesi sono valutate e confrontate le attività di sei campioni a base di La-perovskite impiegati come catalizzatori per l'ossidazione del soot in un cGPF.

## 2.2.2 Three way catalyst (TWC)

Il TWC rappresenta il sistema più efficiente per il trattamento dei gas di scarico nei motori a benzina. Il nome ne indica l'azione su tre tipologie di inquinanti. Promuove l'ossidazione degli idrocarburi incombusti, del monossido di carbonio e la riduzione degli ossidi di azoto convertendoli in prodotti meno dannosi alla salute umana secondo le reazioni (2.1), (2.2) e (2.3).

$2 C_2 H_6 + 7 O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 6 H_2 O_2$	(2.1)
--	-------

$$2 \operatorname{CO} + \operatorname{O}_2 \to 2 \operatorname{CO}_2 \tag{2.2}$$

$$2 \text{ NO} + 2 \text{ CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{ CO}_2$$
 (2.3)

Come è illustrato in **Figura 2.10**, un controllo sul rapporto di combustione è fondamentale per garantire un funzionamento ottimale del TWC<sup>[24]</sup>.

Le condizioni di funzionamento di un motore a benzina sono infatti un compromesso con lo scopo di limitare la formazione di inquinanti, avere bassi consumi ma anche di ottimizzare il funzionamento dei sistemi di post trattamento. Un rapporto di combustione prossimo allo stechiometrico ( $\lambda$ =1) garantisce conversioni superiori al 98% per tutte le reazioni coinvolte <sup>[24]</sup>. Il catalizzatore a tre vie è posizionato in genere immediatamente all'uscita della camera di combustione in modo da raggiungere velocemente (meno di un minuto) le alte temperature necessarie per la conversione degli inquinanti. Questo è particolarmente importante per la guida in città, caratterizzata da frequenti start e stop.

Come illustrato nello schema in **Figura 2.11** il TWC è costituito da un involucro in acciaio inox contenente all'interno un blocco in ceramica solcato da piccoli canali con peculiare forma a nido d'ape. Sulla superficie delle canalizzazioni viene depositato uno strato di washcoat di

spessore compreso tra 30 e 50  $\mu$ m. Il washcoat è in genere costituito da Allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zirconia (ZrO<sub>2</sub>) o Titania (TiO<sub>2</sub>), a cui possono essere aggiunti degli ossidi come promotori strutturali (BaO) e come promotori chimici della reazione (CeO<sub>2</sub>) <sup>[26]</sup>.

Il washcoat è usato come supporto di catalizzatori, in genere metalli del gruppo PGM (Platino e Rodio) finemente dispersi su di esso. I metalli costituiscono solo una piccola frazione e sono generalmente depositati per post-impregnazione o inseriti direttamente nella fase di sintesi del supporto stesso.



Figura 2.10 Conversione inquinanti TWC in funzione del rapporto lambda<sup>[24]</sup>



Figura 2.11 Schema convertitore TWC<sup>[27]</sup>

La composizione del catalizzatore a tre vie ha avuto negli anni modifiche considerevoli in modo da fronteggiare i limiti delle nuove normative ed in base al costo e disponibilità dei metalli impiegati. Inizialmente la funzionalità richiesta al catalizzatore era principalmente ossidante per convertire CO e HC. A tale scopo si utilizzava un sistema a base di Pt-Pd.

Con l'introduzione dei limiti sugli NO<sub>x</sub>, si iniziò ad utilizzare, data la sua notevole attività riduttiva, anche il Rh. Successivamente, per ragioni economiche, si ritorna all'utilizzo di Pd a parziale sostituzione del Rh, ma resta comunque frequente il sistema Pd-Pt-Rh e Pd-Rh<sup>[25]</sup>.

Sono attualmente testati nuovi catalizzatori e washcoat a base di Ba/Zn/CeO<sub>2</sub> o Fe/CeO<sub>2</sub> allo scopo di ridurre i costi legati all'impiego di PGM<sup>[26]</sup>.

Dopo questa prima fase di abbattimento degli inquinanti, i gas in uscita dal TWC contengono principalmente N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, una bassa percentuale di O<sub>2</sub> residuo, inquinanti non convertiti e particelle carboniose trasportate dal flusso gassoso. Il PM come detto, ha notevoli effetti sulla salute, è quindi necessario prevedere un sistema capace di limitarne l'immissione in atmosfera.

## 2.2.3 Gasoline particulate filter (GPF)

I motori GDI permettono una migliore gestione della combustione, riducono i consumi di fuel (dal 7-5%), abbassano le emissioni di  $CO_2$  ma hanno anche una notevole produzione di PM, 10-31 volte maggiore rispetto ai PFI.

Per soddisfare i limiti su PM e PN è quindi necessario l'impiego del filtro antiparticolato posizionato a valle del TWC. Il gasoline particulate filter è il sistema di abbattimento più efficace (efficienza dal 76-82%)<sup>[28]</sup> per limitare l'immissione del particolato in atmosfera, anche per particelle inferiori ai 23 nm<sup>[29]</sup>.

Con l'introduzione del GPF l'emissione di PM di un GDI si riduce notevolmente ma resta comunque maggiore dei corrispettivi PFI (dalle 2-8 volte)<sup>[28]</sup>.

Il GPF riprende le funzionalità del diesel particulate filter (DPF), tecnologia più matura utilizzata nei motori diesel, ma con opportune variazioni per far fronte alle differenti condizioni allo scarico tra le due motorizzazioni (temperatura e percentuale di O<sub>2</sub>) e tenendo conto della diversa morfologia e reattività del PM stesso<sup>[28]</sup>.

L'elemento filtrante è costituito da canali paralleli alternativamente chiusi nella sezione di ingresso o di uscita. I canali sono generalmente in cordierite o in carburo di silicio (SiC), materiali molto stabili termicamente in modo da resistere alle alte temperature, stabili meccanicamente in modo da resistere alle vibrazioni in fase di conduzione del veicolo e caratterizzati da una elevata conducibilità termica in modo da limitare l'inerzia termica del GPF e permettere di raggiungere alte temperature in breve tempo. I gas che attraversano i canali ciechi del filtro sono forzati, come illustrato in **Figura 2.12**, a fluire nei canali adiacenti attraversando le pareti porose che permettono di trattenere le particelle di soot.



Figura 2.12 Schema GPF, tratta da <sup>[30]</sup> con modifiche

Diametro del filtro, design, dimensioni delle celle, sono tutti parametri che è necessario ottimizzare per contenere la back pressure dovuta all'aggiunta del GPF.

Le particelle carboniose intrappolate si accumulano formando uno strato compatto (soot cake) che aumenta l'efficienza filtrante ma proporzionalmente anche le perdite di carico all'interno del filtro, è quindi necessario un periodico ripristino delle condizioni iniziali attraverso l'ossidazione del soot depositato (fase di rigenerazione).

Il processo di rigenerazione è favorito ad alte temperature (> 600 °C) e dalla presenza di agenti ossidanti (O<sub>2</sub>), condizioni che non sempre si ritrovano a livello del GPF. Nelle fasi di cold-start o city driving le temperature sono infatti sensibilmente inferiori e l'O<sub>2</sub> si trova a basse percentuali (tra 0,25 e 0,4%) consumato sia nella combustione che nel TWC. Per far fronte a queste problematiche si utilizzano differenti strategie:

- ▶ Iniezione di O<sub>2</sub> per alcuni minuti a livello del GPF.
- > Utilizzo di un catalizzatore disperso all'interno delle porosità del GPF.
- Effettuare la rigenerazione nella fase di fuel cut in cui solo aria è introdotta nel cilindro e la concentrazione di ossigeno nei gas esausti è nettamente superiore <sup>[31]</sup>.

L'impiego di opportuni catalizzatori depositati sui canali del filtro (cGPF) permette di abbassare l'energia di attivazione della reazione di ossidazione e di innescare il processo di rigenerazione a temperature più basse.

In particolare, al catalizzatore è richiesto che sia attivo rispetto all'ossidazione del soot, che permetta di massimizzare l'utilizzo dell'O<sub>2</sub> se presente nell'ambiente di reazione, che sia capace di stoccarlo (OSC) e renderlo disponibile per la reazione.

In alternativa ai metalli nobili (Pt, Pd su  $\gamma$ -Allumina), catalizzatori molto efficienti ma estremamente costosi, innumerevoli studi hanno evidenziato le proprietà delle perovskiti, materiali indicati in letteratura come oxygen storage e donation materials, caratterizzati da una grande capacità di accomodare specie ossigeno al di sopra della condizione stechiometrica.

## 2.3 Perovskite

Le perovskiti possono essere descritte dalle formule generiche ABO<sub>3</sub> o A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>. L'elemento B è un catione a piccolo raggio posizionato al centro di un ottaedro di coordinazione di cui gli anioni O occupano i vertici. Ciascun catione A, a raggio maggiore, è circondato da otto di questi ottaedri. La **Figura 2.13** riporta la struttura di una generica perovskite con formula chimica ABO<sub>3</sub>. Il catione A può essere un lantanide, alcalino o alcalino terroso mentre B è costituito genericamente da un metallo di transizione <sup>[32]</sup>.



Figura 2.13 Struttura cristallina di una generica perovskite dalla formula chimica ABO3<sup>[32]</sup>

La perovskite è tra gli ossidi misti il materiale più studiato nel campo della catalisi eterogenea. Il primo studio catalitico venne pubblicato agli inizi del 1970 e ne sottolineava le principali proprietà. È un materiale molto versatile, le proprietà chimico-fisiche possono essere modulate attraverso l'aggiunta di elementi dopanti e mediante la sostituzione di A o B con altri cationi metallici. Più del 90% degli elementi metallici della tabella periodica possono essere sostituiti nella struttura della perovskite ottenendo configurazioni più o meno stabili a seconda dei vincoli geometrici ed in base al raggio dei cationi sostituenti.

In accordo a diversi studi, la cella cubica risulterebbe stabile fin quando, il fattore di tolleranza, definito dalla relazione di Goldschmidt (2.4) è compreso tra 0,8 e 1. Per valori fuori da questo range si hanno delle distorsioni della struttura cristallina cubica, assumendo una struttura romboedrica per t maggiori di 1 e ortorombica per valori t inferiori al range <sup>[33]</sup>.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)}$$

$$(2.4)$$

Grazie al basso costo, facilità di sintesi, stabilità termica, resistenza ad inibitori, ottime proprietà redox, alla capacità di accumulare ossigeno (OSC) e donare ossigeno (donation material) le perovskiti sono attualmente considerate le principali alternative ai metalli del gruppo PGM impiegati come catalizzatori nel cGPF.

#### 2.3.1 Mobilità dell'ossigeno

Le perovskiti sono classificate come storage e donation oxygen material. Possono cioè adsorbire e accumulare una certa quantità di ossigeno, anche al di sopra della condizione stechiometrica, e sotto particolari condizioni sono in grado di metterlo a disposizione rilasciandolo. Questa caratteristica gioca un ruolo fondamentale nelle reazioni di ossidazione catalitica. La mobilità e disponibilità dell'ossigeno può essere studiata da prove di desorbimento a temperatura programmata (TPD). In un profilo TPD a temperature inferiori a 500 °C si osserva un primo picco, riferito al desorbimento di specie ossigeno denominate  $\alpha$ -O<sub>2</sub>.

A queste temperature si ha solo un meccanismo superficiale (suprafacial mechanism) che coinvolge le specie ossigeno che sono debolmente legate alla superficie.

A temperature superiori si registra un secondo picco di desorbimento corrispondente al desorbimento dell'ossigeno denominato  $\beta$ -O<sub>2</sub> che dal bulk (intrafacial mechanism) migra verso la superficie ed occupa le vacanze di ossigeno lasciate vuote dal contemporaneo meccanismo superficiale. Generalmente, il rate-determining nel processo di scambio è la diffusione delle specie ossigeno nel bulk (O<sup>2-</sup>). La velocità di diffusione è infatti lenta e dipende dalle condizioni esterne, dalla struttura cristallina, densità delle vacanze, riducibilità dei metalli di transizione e dalla microstruttura del materiale (superfici accessibili e densità dei bordi di grano) <sup>[34]</sup>.

#### 2.3.2 Rigenerazione del cGPF

L'ossidazione del soot in presenza di  $O_2$  in fase gas può portare alla formazione di  $CO_2$  secondo la reazione (2.5) o di CO per ossidazione incompleta secondo la reazione (2.6).

$$C + O_2 \to CO_2 \tag{2.5}$$

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO \tag{2.6}$$

Oltre all'O<sub>2</sub>, altri componenti presenti nei gas di scarico possono comportarsi da ossidanti. In presenza di H<sub>2</sub>O in fase vapore può avvenire la reazione di gassificazione (2.7) e solo a temperature superiori a 700 °C, difficilmente raggiungibili nei gas di scarico (400-700 °C), può verificarsi la reazione di Boudouard (2.8).

$$C + 2 H_2 O \to CO_2 + 2 H_2$$
 (2.7)

$$C + CO_2 \to 2CO \tag{2.8}$$

Nel caso di un cGPF l'agente ossidante può inoltre essere messo a disposizione direttamente dal catalizzatore. La capacità di stoccaggio, la mobilità e disponibilità delle specie ossigeno nelle perovskiti può infatti compensare la bassa percentuale di O<sub>2</sub> che caratterizza i gas di scarico di un generico motore a benzina. Le perovskiti permettono di abbassare la temperatura di rigenerazione del filtro accelerando la reazione di ossidazione del soot trattenuto.

L'ossidazione catalitica del particolato è una reazione solido-solido che avviene all'interfaccia tra soot, catalizzatore e fase gas. Può avvenire attraverso due meccanismi:

#### Meccanismo redox.

In questo caso l'ossidazione del soot è permessa dall'ossigeno fornito direttamente dal catalizzatore che a sua volta si riduce (reduction step) per mantenere la sua elettroneutralità. In presenza di ossigeno in fase gas segue la riossidazione del catalizzatore (oxidation step).

#### Meccanismo spill-over.

Permette di massimizzare l'utilizzo dell'ossigeno presente in fase gas. Si ha la dissociazione dell'ossigeno adsorbito sulla superficie del catalizzatore a cui segue, come illustrato in **Figura 2.14**, la diffusione delle specie attive sulle particelle di soot in contatto <sup>[35]</sup>.



Figura 2.14 Meccanismo di spill-over

Infine, potrebbe essere considerato l'effetto degli  $NO_x$  sulla reazione di ossidazione del soot. Da diversi studi specifici è emerso che gli  $NO_x$  si comportano da agente ossidante. Agevolano l'ossidazione e permettono di ottenere una data conversione a temperature ulteriormente inferiori <sup>[36]</sup>. Tuttavia, a scopo conservativo, nei test catalitici riportati nei successivi capitoli si è deciso di lavorare in assenza di  $NO_x$  in fase gas, supponendo la totale riduzione di queste specie all'interno del TWC, presente a monte del cGPF.

In presenza del catalizzatore e degli altri componenti ossidanti in fase gassosa, le reazioni descritte in precedenza potrebbero avvenire contemporaneamente dando effetti sovrapposti e difficilmente identificabili.

## 2.3.3 Effetto delle sostituzioni e dell'aggiunta di dopanti

Le proprietà della perovskite possono essere modulate da una opportuna sostituzione dei cationi A e B o dall'aggiunta di dopanti. La sostituzione di A e/o di B può variare l'attività catalitica attraverso la formazione di difetti strutturali, vacanze anioniche e cationiche, e per variazione dello stato di ossidazione del metallo di transizione <sup>[35]</sup>.

Nei capitoli successivi sono confrontate le proprietà catalitiche di La-perovskiti in cui A è sempre costituito dal lantanio e il sito B è occupato rispettivamente da metalli con stati di ossidazione differenti: Fe, Mn e Cu. La **Figura 2.15** riporta le strutture perovskitiche dei campioni sintetizzati.

L'attività catalitica delle perovskiti può inoltre essere modulata dall'aggiunta di elementi dopanti. L'Ag è individuato come potente attivatore della reazione di ossidazione. In questo lavoro si è voluto testare il suo effetto rispetto all'ossidazione del soot.

Le medesime perovskiti elencate in precedenza sono sintetizzate con l'aggiunta dell'Ag dopante. L'aggiunta del dopante modifica la struttura perovskitica, porta alla formazione di vacanze, distorsioni del reticolo e alla creazione di difetti strutturali.

Queste modifiche sono correlate ad una maggiore generazione, disponibilità e mobilità di specie ossigeno attive (radicali e perossidi) che contribuiscono alla reazione.

La maggiore attività può essere inoltre correlata alla presenza in superficie di specie Ag considerate specie attive rispetto alla reazione di ossidazione del soot <sup>[37]</sup>.



**Figura 2.15** A) Struttura perovskite LaFeO<sub>3</sub><sup>[38]</sup>; B) Struttura perovskite La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub><sup>[39]</sup>; C) Struttura perovskite LaMnO<sub>3</sub><sup>[40]</sup>.

## 3. Materiali e metodi

## 3.1 Sintesi dei catalizzatori

Sono stati sintetizzati sei differenti catalizzatori a base di La-perovskite, i quali si differenziano, oltre che per la presenza o meno dell'elemento dopante (Ag), per il differente catione metallico che occupa il sito B. I campioni sintetizzati sono:

1. LaFeO <sub>3</sub>	(LFO)
2. LaFe0,8Ag0,2O3	(LFAO)
3. LaMnO <sub>3</sub>	(LMO)
4. $LaMn_{0,8}Ag_{0,2}O_3$	(LMAO)
5. La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	(LCO)
6. La <sub>2</sub> Cu <sub>0,9</sub> Ag <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	(LCAO)

Per la preparazione dei catalizzatori si segue il metodo sol-gel con acido citrico <sup>[41]</sup>.

Un quantitativo stechiometrico di precursori nitrati idrati La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O e AgNO<sub>3</sub> vengono disciolti in circa 80 mL di acqua distillata. Si utilizza dell'acqua distillata per evitare di introdurre impurezze e contaminare il campione sintetizzato.

In seguito alla dissoluzione si aggiunge acido citrico monoidrato, usato come agente chelante. Si lavora con rapporto molare ioni metallici/acido pari a 1/2.

Mediante l'utilizzo di una piastra con agitatore magnetico si miscela continuamente la soluzione e si porta il tutto a 120 °C.

Dopo circa 4 ore, parte della soluzione è evaporata, si ha un aumento della viscosità per effetto chelante dell'acido e l'ottenimento di un gel.

Si procede con il processo di disidratazione, in forno, a temperatura di 110 °C per 24 ore. In **Figura 3.1** sono riportate le immagini dei campioni sintetizzati relativi a questa fase, post disidratazione.

Infine, dopo rottura nel mortaio per ottenere un materiale a granulometria più fine, si prosegue con la calcinazione. In una prima fase si lavora con rampa di 3 °C/min da temperatura ambiente fino a 350 °C, a cui segue un hold di 1 ora a questa temperatura.

Nella seconda fase si riscalda il campione da 350 °C a 800 °C con rampa di 5 °C/min a cui segue un hold a 800 °C per 5 ore.

Nella fase di calcinazione vengono eliminati i componenti volatili ancora presenti e si ottiene il catalizzatore attivo che sarà utilizzato nei test successivi.

Temperatura e durata della calcinazione influenzano le proprietà catalitiche, l'area superficiale specifica e soprattutto la stabilità termica del catalizzatore.

In genere la temperatura di calcinazione viene scelta tenendo conto delle condizioni di lavoro a cui il catalizzatore dovrà essere esposto, in modo tale da non avere, durante il test o nelle reali applicazioni, significative variazioni della struttura iniziale per effetto termico.

In questo caso la temperatura di calcinazione è stata scelta di 100 °C superiore rispetto alla massima temperatura raggiunta nei test catalitici presentati successivamente (700 °C).

In **Tabella 3.1, Tabella 3.2** e **Tabella 3.3** sono riportati in dettaglio i quantitativi in grammi dei precursori nitrati, del nitrato d'argento e dell'acido citrico utilizzati nella sintesi rispettivamente dei campioni LFO e LFAO, LMO e LMAO, LCO e LCAO.

	LFO	LFAO
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4,33 g	4,33 g
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	4,04 g	3,23 g
AgNO <sub>3</sub>	/	0,34 g
Acido citrico	4,2 g	4,2 g

Tabella 3.1 Quantitativo di precursori usati per la sintesi di LFO e LFAO

Tabella 3.2 Quantitativo di precursori usati per la sintesi di LMO e LMAO

	LMO	LMAO
La(NO3)3·6H2O	4,33 g	4,33 g
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2,51 g	2,01 g
AgNO <sub>3</sub>	/	0,34 g
Acido citrico	4,2 g	4,2 g

**Tabella 3.3** Quantitativo di precursori usati per la sintesi di LCO e LCAO

	LCO	LCAO
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8,66 g	8,66 g
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	2,42 g	2,17 g
AgNO <sub>3</sub>	/	0,17 g
Acido citrico	6,3 g	6,3 g



**Figura 3.1** Foto relative ai campioni sintetizzati dopo la fase di disidratazione 1) LFO; 2) LFAO; 3) LMO; 4) LMAO; 5) LCO; 6) LCAO.

## 3.2 Caratterizzazione

La caratterizzazione chimico-fisica dei campioni sintetizzati viene effettuata mediante le seguenti tecniche di analisi: XRD, XPS, fisisorbimento di N<sub>2</sub> a -196 °C, FE-SEM e H<sub>2</sub>-TPR.

## 3.2.1 Diffrazione di raggi X (XRD)

La diffrazione di raggi X è una tecnica analitica utilizzata per la caratterizzazione di un solido ridotto in polvere ed omogenizzato. Permette l'identificazione delle fasi cristalline presenti, la determinazione della grandezza dei micro-cristalli e la presenza di difetti cristallini.

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche ad alta energia. Nello strumento vengono prodotti dalla collisione di un fascio di elettroni che vengono accelerati applicando un alto voltaggio, generalmente compreso tra 15-60 kV e fatti collidere su un lamina target in rame (Cu).

Il fascio incidente provoca l'espulsione di elettroni dagli atomi di rame e un riarrangiamento degli elettroni dai livelli più esterni a quelli più interni.

Dal momento che i livelli differiscono per un corrispettivo di energia, quando l'elettrone passa da un guscio più esterno ad uno più interno emette l'energia sotto forma di raggi X. La lunghezza d'onda caratteristica di questi raggi X è tipica del materiale target utilizzato.

I raggi vengono filtrati per produrre radiazioni monocromatiche ed indirizzati sul campione da analizzare. Quando un fascio di raggi X va ad incidere sul campione in esame viene diffratto.

L'analisi XRD si basa su un'interferenza costruttiva. L'interazione dei raggi incidenti con il campione produce un'interferenza costruttiva quando le condizioni e geometria soddisfano l'equazione di Bragg (3.1).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{3.1}$$

Dove n è un numero intero maggiore di 0, d la distanza tra piani cristallini adiacenti,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del fascio e  $\theta$  è il corrispondente angolo di diffrazione <sup>[25]</sup>. In **Figura 3.2** è riportata una rappresentazione schematica del reticolo cristallino e dell'incidenza dei raggi X.



Figura 3.2 Rappresentazione schematica del reticolo cristallino e dell'incidenza dei raggi X<sup>[42]</sup>

Considerando due piani reticolari adiacenti, posti ad una distanza d e raggi X con lunghezza d'onda  $\lambda$  e incidenti con angolo  $\theta$ , si ha quindi interferenza di tipo costruttivo se la differenza di cammino tra raggi riflessi dai due piani è un multiplo intero della lunghezza d'onda. I raggi X collidono con un angolo  $\theta$ , angolo che varia al ruotare del campione. Il rilevatore è invece montato su un braccio che ruota con un angolo di 2 $\theta$ . **Figura 3.3** 

Ad una interferenza di tipo costruttivo corrisponde un picco di intensità nel diffrattogramma, ne risulta uno spettro costituito da picchi di diffrazione e spaziature che è possibile confrontare con modelli in letteratura in modo da identificare il campione in osservazione <sup>[25]</sup>.



Figura 3.3 Schema strumentazione XRD<sup>[43]</sup>

È inoltre possibile valutare la dimensione dei cristalliti D<sub>c</sub> utilizzando la relazione di Scherrer (3.2) che mette in relazione la lunghezza d'onda della radiazione ( $\lambda$ ), la larghezza del picco a metà altezza ( $\beta$ ) e l'angolo di diffrazione ( $\theta$ ). 0,9 è invece un fattore di forma, che tiene conto della non perfetta sfericità <sup>[25]</sup>.

$$D_{c} = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos(\theta)}$$
(3.2)

Nello specifico, l'analisi XRD è stata effettuata mediante diffrattometro Philips X'Pert PW 3040, usando radiazioni Cu-K $\alpha$ . I dati sono registrati nel range tra 10-80° (2 $\theta$ ).

## 3.2.2 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

La caratterizzazione della superficie dei campioni viene effettuata mediante spettroscopia fotoelettronica a raggi X, comunemente indicata come XPS. La superficie di un materiale è il punto di interazione con l'ambiente esterno e le sue caratteristiche ne determinano molte delle proprietà, tra cui la sua attività catalitica.

In particolare, l'analisi permette di valutare la composizione chimica elementare della superficie e determinare gli stati di legame degli elementi presenti su di essa.

L'analisi è condotta sotto vuoto e si effettua irradiando la superficie solida del campione con un fascio di raggi X. I raggi X incidenti provocano, per effetto fotoelettrico, l'emissione di elettroni della parte più esterna del materiale (strato tra 1-10 nm). Gli elettroni emessi vengono rilevati da un detector che ne misura l'energia cinetica. Lo schema di funzionamento è illustrato in **Figura 3.4**.

L'energia cinetica ( $E_k$ ) degli elettroni è uguale all'energia della radiazione incidente (hv) a cui è sottratta l'energia di legame (binding energy,  $E_b$ ), cioè l'energia necessaria per strappare gli elettroni dalla superficie, relazione (3.3).

$$E_{K} = hv - E_{b}$$
 h: costante di Planck

(3.3)

La differente binding energy dipende dall'elemento dal quale gli elettroni sono emessi, dal corrispondente orbitale, dallo stato di ossidazione e in generale dall'ambiente che circonda l'atomo in questione. Si registra uno spettro fotoelettrico, in funzione dell' $E_k$  e della  $E_b$ .

I picchi ad energia ed intensità differente permettono di identificare gli elementi superficiali, presenti con concentrazione atomica superiore allo 0,1%, limite di questa tecnica.

Dall'area dei picchi è inoltre possibile ottenere informazioni semi-quantitative tra cui la concentrazione atomica<sup>[25]</sup>.

Lo strumento utilizzato per l'analisi è PHI Versaprobe II, dotato di un monocromatore e un anodo in Al per la generazione di k $\alpha$  (hv=1486,6 eV).



Figura 3.4 Schema apparecchiatura XPS<sup>[44]</sup>

### 3.2.3 Fisisorbimento di N<sub>2</sub> A -196 °C

L'analisi dell'area superficiale specifica e del volume dei pori di solidi viene effettuata mediante fisisorbimento di N<sub>2</sub>. Quando un solido è esposto ad un flusso gassoso, le molecole di gas possono adsorbirsi sulla superficie. L'adsorbimento può essere fisico o chimico.

Il primo è un processo esotermico, avviene a temperature basse, è reversibile, non specifico, può formare più strati di adsorbimento ed è dovuto alla formazione di legami deboli (Van der Waals). L'adsorbimento chimico al contrario implica la formazione di veri e propri legami chimici, presenta calori di adsorbimento paragonabili a quelli delle reazioni chimiche, è generalmente esotermico, specifico e non può portare alla formazione di più strati. Il volume di gas adsorbito è funzione delle caratteristiche fisico-chimiche del solido e del gas, della pressione e temperatura. Poiché l'analisi viene condotta a temperatura costante ( $T_{liquefazione}$  dell'N<sub>2</sub>), si può graficare il volume adsorbito (V<sub>a</sub>) in funzione del rapporto p/p°, in cui p è la pressione dell'assorbato e p° è la pressione di saturazione. Le curve ottenute sono chiamate isoterme di adsorbimento. La IUPAC ha classificato tali curve in sei tipologie illustrate in **Figura 3.5**.

 L'isoterma di tipo I o isoterma di Langmuir, è tipica dei solidi microporosi (< 2 nm). Per rapporti p/p° prossimi all'unità il V<sub>a</sub> raggiunge un valore asintotico, si arriva al totale ricoprimento con la formazione di un unico strato.

- L'isoterma di tipo II è caratteristica di materiali non porosi o macroporosi (> 50 nm) e nel caso in cui l'affinità tra adsorbato e adsorbente è forte. Il raggiungimento del plateau corrisponde alla formazione di un monostrato a cui segue la possibile formazione di multilayer di adsorbimento.
- L'isoterma di tipo III è caratteristica di solidi non porosi in cui l'interazione tra adsorbato e adsorbente risulta debole. Non si raggiunge la formazione di un monolayer.
- L'isoterma IV è tipica di materiali mesoporosi (2-50 nm), inizialmente si ha la formazione di un monolayer fino ad arrivare ad una sorta di condensazione capillare per p inferiori a p°. Un'altra caratteristica fondamentale è il fenomeno di isteresi, caratterizzato da cammini differenti nella fase di adsorbimento e desorbimento. L'isteresi da informazioni sulla forma dei pori.
- L'isoterma V si ha per materiali mesoporosi con bassa affinità tra adsorbato ed adsorbente. In questo caso non si ha la formazione di un monolayer ma è comunque presente il fenomeno dell'isteresi.
- L'isotema VI è caratteristica di materiali con legami tra adsorbato e adsorbente relativamente forti. Si ha la formazione di più strati di adsorbimento <sup>[25]</sup>.



Figura 3.5 Classificazione delle isoterme di adsorbimento secondo IUPAC<sup>[25]</sup>

Prima di effettuare la prova di fisisorbimento vera e propria, il campione viene sottoposto ad un pretrattamento flussando azoto a 200 °C per circa due ore in modo da eliminare eventuali impurezze sulla superficie che comprometterebbero l'analisi.

Successivamente, il campione viene investito dal flusso di adsorbato a temperatura prossima a quella di liquefazione (-196 °C) e lavorando con un incremento graduale della pressione. L'apparecchiatura fornisce un output grafico dell'isoterma di adsorbimento e dei valori di superficie specifica calcolati dal software utilizzando il modello BET (Brunauer-Emmett-Teller) riportato in (3.4).

$$\frac{p}{v_{t}(p^{0}-p)} = \frac{c-1}{v_{m}c} \left(\frac{p}{p^{0}}\right) + \frac{1}{v_{m}c}$$
(3.4)

Dove p e  $p^0$  sono rispettivamente la pressione e la pressione di saturazione del gas,  $v_t$  è la quantità di gas adsorbita,  $v_m$  la quantità di gas adsorbita per formare un monostrato e c è una costante data dalla relazione (3.5) in cui  $E_1$  ed  $E_L$  sono rispettivamente i calori di adsorbimento del primo e degli strati successivi ed R è la costante universale dei gas.

$$c = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$$
(3.5)

Il modello BET può essere ricondotto in forma grafica come illustrato in Figura 3.6.



Figura 3.6 Forma grafica del modello BET<sup>[25]</sup>

Dal valore dell'intercetta e dalla pendenza della retta ottenuta si può valutare  $v_m$ , necessario poi per calcolare la superficie specifica (S<sub>BET</sub>) utilizzando la relazione (3.6) in cui N è il numero di Avogadro, s è la superficie occupata da una molecola, V è il volume molare del gas e m è la massa del solido.

$$S_{BET} = \frac{v_m N s}{m V}$$
(3.6)

In Figura 3.7 sono riportati gli strumenti di laboratorio utilizzati per l'analisi dei campioni.



Figura 3.7 1) Strumentazione per il pretrattamento della polvere in esame 2) Micrometrics Tristar II per analisi BET
#### 3.2.4 Microscopia elettronica a scansione (FE-SEM)

La FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) fornisce un'analisi morfologica di superficie del campione solido analizzato. Sfrutta un fascio di elettroni primario (PE) generato dal riscaldamento di un filamento di tungsteno, concentrato da una serie di lenti elettromagnetiche e indirizzato direttamente sulla superficie del campione.

Il fascio di PE ad alta energia nell'interazione con la superficie del campione può provocare l'emissione di elettroni secondari (SE) e di elettroni retrodiffusi (BSE). Lo schema di funzionemento dello strumento viene illustrato in **Figura 3.8**.

In base alla velocità e l'angolo di emissione degli elettroni secondari è possibile ricavare informazioni sulla struttura del campione e sulle caratteristiche superficiali.

Un detector cattura gli elettroni secondari e produce un segnale elettronico che viene amplificato e trasformato in tempo reale in immagine visibile a monitor.

Le immagini ottenute sono ad alta risoluzione e di facile interpretazione. È necessario lavorare in condizioni di vuoto per prevenire la collisione degli elettroni primari o secondari con le molecole di gas. Inoltre, per evitare nella zona di analisi l'accumulo di carica, che influirebbe sull'analisi, il campione deve essere conduttivo e messo a terra <sup>[25]</sup>.



Figura 3.8 Schema strumento microscopia elettronica a scansione<sup>[45]</sup>

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

#### 3.2.5 Riduzione a temperatura programmata (H<sub>2</sub>-TPR)

Un'analisi di particolare rilievo nella caratterizzazione di un catalizzatore è la riduzione a temperatura programmata (H<sub>2</sub>-TPR). Questa analisi permette di valutare la riducibilità del campione e di conseguenza la sua reattività in funzione della temperatura, fatta variare secondo un programma predefinito.

Il campione da analizzare (100 mg) viene posto nel reattore e inserito nell'opportuna sezione dello strumento di analisi. Una prima fase di pretrattamento con He a temperatura di 250 °C e una durata di 30 min è necessaria per liberare il materiale da possibili impurità e per pulire le

linee. Segue l'analisi vera e propria in cui il catalizzatore è investito da un flusso di argon, utilizzato come carrier, al 5% di H<sub>2</sub>, il gas riducente utilizzato.

Nella prova si controlla la partata del gas (20 mL/min) e il riscaldamento. Si riscalda con rampa di 5 °C/min fino a 800 °C. Segue un hold di 30 minuti a questa temperatura prima del raffreddamento finale.

In uscita, si ritrova un gas costituito dal carrier (Ar) e un quantitativo di idrogeno residuo che dipende dalla reazione di riduzione del campione che è avvenuta.

La misura del contenuto di H<sub>2</sub> nella corrente viene effettuata attraverso un'analisi di conducibilità termica utilizzando un TCD (Thermal conductivity detector).

Nel detector, un ponte di Wheatstone ha alcune spire investite dal flusso in entrata e altre in corrispondenza del flusso di uscita. La variazione in termini di composizione del flusso in uscita rispetto al flusso in entrata si traduce in una variazione di conducibilità termica e dunque in una alterazione temporanea nel flusso di corrente, misura correlata alla composizione <sup>[25]</sup>.

Al termine della prova, lo strumento TPD/R/O 1100 ThermoQuest (**Figura 3.9**) restituisce un profilo con una serie di picchi correlabili agli step di riduzione del campione riportati in funzione della temperatura esplorata durante la prova.

A partire dal grafico è inoltre possibile correlare il segnale con il consumo di agente riducente (H<sub>2</sub>), questo è stato utilizzato per valutare la capacità di stoccaggio dell'ossigeno (OSC) dei campioni di perovskiti analizzati.



Figura 3.9 Strumentazione analisi H2-TPR, TPD/R/O 1100 Thermoquest

## 3.3 Test catalitici

#### 3.3.1 Setup sperimentale e preparazione del campione

I test catalitici sono effettuati mediante l'utilizzo di un reattore di vetro di quarzo con diametro interno di 10 mm che può essere alloggiato all'interno di una fornace verticale a riscaldamento programmabile (Figura 3.10).

Il campione di catalizzatore da testare è alloggiato nella parte interna del reattore su una apposita griglia porosa. La temperatura del letto catalitico può essere direttamente misurata da una termocoppia di tipo K che è inserita all'interno del reattore. Ogni termocoppia è formata da due fili di metallo differenti (conduttori) che uniti insieme formano un circuito. Il punto in cui i due fili si incontrano è chiamato giunto caldo e corrisponde al punto in cui si vuole conoscere la temperatura. Nell'estremità opposta, chiamata giunto freddo, a temperatura nota, si hanno i due conduttori liberi. La differenza di temperatura tra i due giunti crea un delta di potenziale

proporzionale tra le estremità libere (effetto Sebek). Da questa misura si può risalire indirettamente al valore di temperatura nel punto desiderato <sup>[46]</sup>. Nello specifico, la temocoppia K è costituita da una combinazione di fili a base di nichel (chromelP-alumel), è tra le termocoppie più economiche, è sensibile e permette un ampio range di misura <sup>[47]</sup>.



Figura 3.10 1) Fornace verticale a temperatura programmabile; 2) Reattore a vetro di quarzo

Nei test catalitici si vuole simulare le condizioni di rigenerazione del cGPF (temperatura, composizione dei gas esausti, rapporto e contatto soot-catalizzatore). La composizione e portata del flusso entrante nel reattore (H2O, N2, O2) sono settate mediante opportuni sistemi di controllo connessi ad un'unica centralina.

I gas in uscita dal reattore, in seguito all'ossidazione del soot, sono analizzati da ABB AO 2020. In **Figura 3.11** è riportato lo schema completo del setup sperimentale utilizzato nei test catalitici.



Figura 3.11 Schema setup sperimentale, tratta da <sup>[48]</sup> con modifiche

Il soot usato nelle prove è il Printex-U mescolato ai campioni di catalizzatore da testare in rapporto costante mg<sub>catalizzatore</sub>/mg<sub>soot</sub> pari a 10. Questo rapporto è circa pari alla condizione di inizio rigenerazione attiva in un filtro antiparticolato reale.

Il Printex-U utilizzato per i test non riproduce perfettamente la composizione del soot reale prodotto da un motore a benzina, contiene in genere percentuali più elevate di carbonio e più basso contenuto di materia volatile, ceneri e umidità.

Il vantaggio risiede però nel fatto di ottenere risultati conservativi, l'ossidazione del soot reale avverrà cioè a temperature inferiori <sup>[49]</sup>.

L'attività catalitica dipende dall'interazione tra i due solidi (soot e catalizzatore) ed è fortemente influenzata dal tipo di contatto che sussiste tra essi, per tenere conto di questo nelle prove si lavora in differenti condizioni, loose contact (LC) o tight contact (TC).

#### Loose contact

Le condizioni di loose contact sono ottenute mescolando il soot e il catalizzatore con una semplice spatola. Sono caratterizzate da un contatto blando tra le particelle solide e una scarsa omogenizzazione della miscela inserita nel reattore.

#### **Tight contact**

Le condizioni di tight contact sono invece ottenute utilizzando un mulino planetario a sfere.

Un mulino a sfere è costituito da un contenitore (jar) all'interno del quale viene posta la miscela soot-catalizzatore. Il contenitore è disposto eccentricamente su una cosiddetta ruota solare.

All'interno del contenitore sono poste delle sferette soggette a movimenti rotazionali sovrapposti. La differenza di velocità tra le sferette e i contenitori produce delle forze di attrito e di impatto che hanno un'azione meccanica sul catalizzatore e soot.

Dopo circa 15 minuti di lavoro si ottiene un materiale più fine e uno stretto contatto tra soot e catalizzatore. Le condizioni di tight contact permettono di studiare e confrontare le proprietà intrinseche dei differenti materiali, tuttavia, sono meno rappresentative di quello che si ha realmente all'interno di un cGPF durante l'accumulo di soot.

In seguito all'utilizzo del mulino, nell'ultimo step della fase di preparazione, il campione viene passato sotto pressa (100 bar per qualche secondo).

La pressa permette di ottenere un materiale a granulometria leggermente superiore in modo da limitare l'eccessive perdite di carico che la polvere fine provocherebbe all'interno del reattore. In **Figura 3.12** è illustrata la strumentazione utilizzata per la preparazione dei campioni.



Figura 3.12 1) Mulino a sfere; 2) Pressa

### 3.3.2 Prove di ossidazione a temperatura programmata (TPO)

Nelle prove TPO in tight/loose contact si utilizza 200 mg di catalizzatore e una portata totale di gas pari a 400 mL/min in STP. Eventuali perdite di catalizzatore nella fase di preparazione sono compensate manipolando opportunamente la flow rate di gas in modo da lavorare in ogni test nelle medesime condizioni.

#### **TPO in loose contact**

Nelle prove di ossidazione in loose contact si lavora con il 5% di H<sub>2</sub>O e 0.4% di O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. La rampa di temperatura usata è di 5 °C/min da 200 °C a 700 °C . Segue un hold a 700 °C per 30 minuti.

#### **TPO in tight contact**

Le prove di ossidazione in tight contact si basano su due step in serie.

Step 1. Si lavora con il 5% di H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> e senza O<sub>2</sub> (0%). La rampa di temperatura utilizzata è di 5 °C/min da 200 °C a 700 °C. Segue un hold a questa temperatura per 100 minuti.

Step 2. Il catalizzatore residuo dallo step 1 viene mescolato nuovamente con soot in tight contact sempre nello stesso rapporto mg<sub>catalizzatore</sub>/mg<sub>soot</sub> pari a 10.

Segue l'ossidazione in presenza di O<sub>2</sub> a 0,4% e 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. La velocità di riscaldamento è di 5 °C/min da 200 °C a 700 °C. Segue un hold di 30 minuti a 700 °C.

### 3.3.3 Prove di stabilità

Lo studio di stabilità è basato sulla ripetizione delle prove TPO in tight contact in 3 cicli successivi. Ogni ciclo si compone dello step 1 a 0% O<sub>2</sub> e dello step 2 a 0,4% O<sub>2</sub>.

Il catalizzatore residuo dal primo ciclo, previo rimescolamento con soot, è utilizzato per il secondo ciclo ed in seguito per il terzo. Le condizioni di lavoro e il setup sperimentale utilizzato sono identiche a quelle descritte precedentemente.

### 3.3.4 Prove TPO senza catalizzatore (SiC)

Come termine di confronto sono state svolte delle prove di ossidazione del soot senza catalizzatore. Per simulare le condizioni di accumulo del soot nel GPF, si utilizza del carburo di silicio (SiC), ridotto in polvere e mescolato in loose contact con soot (Printex-U) con rapporto mg<sub>sic</sub>/mg<sub>soot</sub> pari a 10. Il SiC è un materiale ceramico utilizzato per la struttura interna dei canali di un filtro antiparticolato. Grazie alla sua buona conducibilità evita la formazione di spot ad alta temperatura e permette quindi di avere condizioni di temperatura omogenee.

Si utilizza 400 mg di SiC ridotto in polvere, 40 mg di soot e un portata di gas pari a 800 mL/min. La prova consiste di due step in serie.

Step 1. Si lavora con il 5% di H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> e senza O<sub>2</sub> (0%). La rampa di temperatura utilizzata è di 5 °C/min da 200 °C a 700 °C. Segue un hold a questa temperatura per 100 minuti.

Step 2. Il carburo di silicio residuo dallo step 1 viene mescolato nuovamente con soot in rapporto costante  $mg_{siC}/mg_{soot}$  pari a 10. Segue l'ossidazione in presenza di O<sub>2</sub> (0,4%) e 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Si lavora con rampa di 5 °C/min da 200 °C a 700 °C e hold di 30 minuti a questa temperatura.

### 3.3.5 Prove a space velocity (SV) differente

Si prepara un unico batch costituito da 800 mg di catalizzatore (LCAO) mescolato in tight contact con 80 mg di soot ( $mg_{cat}/mg_{soot}$  pari a 10). Si utilizza un quantitativo opportuno di campione preparato nelle prove a space velocity differente: SV1, SV2 e SV4. I test sono svolti nel medesimo setup descritto in precedenza.

Prova SV1. Si utilizza 400 mg del campione praparato, una portata di gas di 400 mL/min con 5% H<sub>2</sub>O, 0% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Si riscalda da 200 °C a 700 °C con rampa di 5 °C/min. Segue un hold di 100 min.

Prova SV2. Si utilizza 200 mg del campione preparato, una portata di gas di 400 mL/min con 5% H<sub>2</sub>O e 0 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Il programma di riscaldamento va da 200 °C a 700 °C con una rampa di 5 °C/min. Segue un hold di 100 min.

Prova SV4. Si utilizza 100 mg del campione preparato, una portata di gas di 400 mL/min con 5% H<sub>2</sub>O e 0 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Il programma di riscaldamento va da 200 °C a 700 °C con una rampa di 5 °C/min. Segue un hold di 100 min.

#### 3.3.6 Effetto percentuale di O2 e rampa di riscaldamento differenti

Sono effettuate sei prove di ossidazione con differenti rampe di riscaldamento e diversa percentuale di ossigeno in fase gas. Si lavora nello stesso setup descritto nelle prove precedenti. Si prepara un unico batch contenente 1,2 g di catalizzatore LCAO mescolato in tight contact con soot in rapporto mg<sub>cat</sub> /mg<sub>soot</sub> pari a 10. Si utilizza un quantitativo opportuno di campione preparato nelle sei prove seguenti.

Prova 1: Si lavora con 0,20 g di campione, 376 mL/min di gas a 0,4% O<sub>2</sub> e 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Si procede con un riscaldamento da 200 °C a 700 °C con rampa di riscaldamento di 3 °C/min.

Prova 2: Si lavora con 0,20 g di campione, 376 mL/min di gas a 0,4% O<sub>2</sub> e 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Si procede con un riscaldamento da 200 °C a 700 °C con rampa di riscaldamento di 5 °C/min.

Prova 3: Si lavora con 0,20 g di campione, 376 mL/min di gas a 0,4% O<sub>2</sub> e 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Si procede con un riscaldamento da 200 °C a 700 °C con rampa di riscaldamento di 8 °C/min.

Prova 4: Si lavora con 0,20 g di campione, 376 mL/min di gas a 1%  $O_2$  e 5%  $H_2O$  in  $N_2$ . Si procede con un riscaldamento da 200 °C a 700 °C con rampa di riscaldamento di 3 °C/min.

Prova 5: Si lavora con 0,20 g di campione, 376 mL/min di gas a 1% O<sub>2</sub> e 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Si procede con un riscaldamento da 200 °C a 700 °C con rampa di riscaldamento di 5 °C/min.

Prova 6: Si lavora con 0,20 g di campione, 376 mL/min di gas a 1% O<sub>2</sub> e 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Si procede con un riscaldamento da 200 °C a 700 °C con rampa di riscaldamento di 8 °C/min.

### 3.3.7 CO-TPR e O<sub>2</sub>-TPO

Sono svolte nel medesimo setup descritto in precedenza. Si utilizza 300 mg di catalizzatore. La prova consiste di 3 step in serie.

Step 1 (CO-TPR). Si lavora con una portata di 500 mL/min a 2000 ppm di CO. Il riscaldamento avviene da temperatura ambiente fino a 700 °C con rampa di 5 °C/min. Segue un hold di 30 minuti a questa temperatura.

Step 2. Il reattore viene fatto raffreddare fino a temperatura ambiente e sotto il flusso continuo di CO. Solo per i campioni di La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> e La<sub>2</sub>Cu<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> segue lo step3.

Step 3 (O<sub>2</sub>-TPO). Si blocca il flusso di CO. In questa fase si utilizza una portata di 400 mL/min a 1% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Il riscaldamento avviene con rampa di 5 °C/min da temperatura ambiente fino a 700 °C, segue un hold a questa temperatura per 30 minuti.

Si può valutare in questo modo la temperatura in cui il materiale ridotto nello step 1 si riossida sfruttando l'O<sub>2</sub> presente nel flusso gassoso.

Per l'analisi del flusso in uscita sono utilizzati due analizzatori, ABB AO 2020 per la misura di CO e CO<sub>2</sub> e un analizzatore EMERSON XStream per la rilevazione dell'ossigeno presente nel

flusso gassoso nello step 3. In Figura 3.13 sono riportati i due analizzatori utilizzati in queste prove.



Figura 3.13 1) Analizzatore ABB AO 2020; 2) Analizzatore EMERSON XStream

## 4. Discussione dei risultati

## 4.1 Risultati XRD

#### 4.1.1 Risultati analisi XRD di LCO e LCAO

Dall'analisi XRD è emerso che i campioni sintetizzati LCO e LCAO cristallizzano a formare una struttura perovskitica del tipo K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> ortorombica con gruppo spaziale Fmmm (T-phase) <sup>[50]</sup>. Nel sistema reticolare ortorombico gli assi reticolari (a,b,c) hanno lunghezze differenti e giacciono lungo la direzione dei tre assi di simmetria reciprocamente ortogonali<sup>[51]</sup>. ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ). In **Figura 4.1** è riportato lo schema di una cella cristallina ortorombica.



Figura 4.1 Schema di una cella cristallina ortorombica

Per LCAO si registra un ulteriore picco di diffrazione a circa 39,89° correlato all'Ag non totalmente incorporato nella struttura perovskitica a causa del suo grande diametro ionico. Durante la prova di ossidazione del soot a 0% O<sub>2</sub>, i campioni LCO e LCAO si riducono. La riduzione è accompagnata da una completa perdita della struttura perovskitica originaria. Nel profilo XRD dopo lo step 1 si riconoscono infatti nuovi picchi legati alle fasi La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu metallico e La(OH)<sub>2</sub> quest'ultimo formato rapidamente dalla reazione dell'ossido di lantanio

metallico e La(OH)<sub>3</sub>, quest'ultimo formato rapidamente dalla reazione dell'ossido di lantanio con l'umidità presente in fase gas <sup>[52]</sup> secondo la reazione (4.1).

$$La_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2La(OH)_3$$
 (4.1)

Non si identificano invece picchi relativi a nuove fasi perovskitiche dovute al deficit di ossigeno come La<sub>2</sub>CuO<sub>3,5</sub> (S-phase) o T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (T'-phase) <sup>[50]</sup>.

Il campione ridotto dallo step 1 viene riutilizzato per l'ossidazione del soot nello step 2. In presenza dell'O<sub>2</sub> in fase gas (0,4%) i campioni LCO e LCAO recuperano la loro struttura perovskitica iniziale, tuttavia si riconoscono comunque dei picchi residui relativi alle fasi La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CuO.

La stessa perdita della struttura perovskitica si ha nella prova CO-TPR, nel profilo si riconoscono nuovi picchi legati alle fasi La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu ma non di La(OH)<sub>3</sub> poiché si lavora in assenza di H<sub>2</sub>O in fase gas. È interessante notare che per LCAO queste impurezze sono assenti dopo i tre cicli con riduzioni (step 1) e ossidazioni (step 2) successive eseguiti per la prova di stabilità. Questo evidenzia la possibilità di ripristinare la struttura perovskitica iniziale lavorando in presenza di ossigeno in fase gas e nel range di temperatura esplorato dalla prova (da 200 °C a 700 °C).

Il recupero della struttura perovskitica è ulteriormente confermato dal diffrattogramma di LCAO ottenuto dopo la prova  $O_2$ -TPO, questo vuol dire che a 500 °C l'oxygen storage capacity (OSC) del campione potrebbe essere totalmente recuperata.

La **Figura 4.2** riporta i profili XRD ottenuti per LCO e LCAO dopo sintesi ed in seguito alle varie prove discusse.



Figura 4.2 Profili XRD dei campioni A) LCO e B) LCAO

In **Tabella 4.1** sono riassunti i picchi relativi alle nuove fasi rilevate: Cu, CuO, La(OH)<sub>3</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fasi	Picchi di diffrazione (2θ)
Cu	44,25/ 52,11/ 75,04
CuO	31,59/ 36,08/ 39,45/ 48,62/ 62,31/ 69,74/ 77,36
La(OH)3	15,57/ 27,25/ 29,07/ 31,59/ 36,08/ 39,45/ 43,18/ 55,47/ 64,19
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,02/29,76/39,45/45,91/52,11/55,47/62,31/69,74/71,99/75,04

Tabella 4.1 Picchi di diffrazione per le fasi Cu, CuO, La(OH)<sub>3</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 4.1.2 Risultati analisi XRD di LFO e LFAO

Dall'analisi XRD è emerso che i campioni sintetizzati LFO e LFAO presentano una stuttura cristallina ortorombica con gruppo spaziale Pbnm<sup>[53]</sup>.

Nel profilo XRD di LFAO si registra un picco aggiuntivo a circa 39,89° correlato alla presenza di Ag non totalmente incorporato nella struttura a causa del grande diametro ionico.

Dopo lo step 1 per entrambi i campioni non si rilevano variazioni della struttura perovskitica iniziale, non si hanno picchi di diffrazione associabili a La(OH)<sub>3</sub>, ossido di lantanio (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e ossidi del ferro (FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Inoltre, nessuna variazione si registra dopo lo step 2 ed in seguito alla CO-TPR.

I profili XRD ottenuti in seguito alle varie prove risultano infatti tutti identici a quello del campione iniziale. Tale comportamento evidenzia la notevole stabilità termica dei campioni analizzati nel range di temperatura esplorato durante le prove.

Questa caratteristica è già ampiamente studiata e sfruttata nella costruzione di supporti per catalizzatori PGM (Pt, Rh) utilizzati nel TWC. In **Figura 4.3** sono riportati i profili XRD ottenuti per LFO e LFAO dopo sintesi ed in seguito alle varie prove discusse in precedenza.



Figura 4.3 Profili XRD dei campioni A) LFO e B) LFAO

#### 4.1.3 Risultati analisi XRD di LMO e LMAO

Dall'analisi XRD è emerso che i campioni sintetizzati LMO e LMAO cristallizzano nella struttura perovskitica romboedrica con gruppo spaziale R-3c. Il sistema romboedrico è caratterizzato da una stessa lunghezza dei lati (a, b, c) e angoli uguali tra loro e diversi da 90°. In **Figura 4.4** viene riportato lo schema di una cella cristallina romboedrica.



Figura 4.4 Schema di una cella cristallina romboedrica

Nel diffrattogramma di LMAO si registra un picco aggiuntivo a circa 39,89° correlato alla presenza di Ag non totalmente incorporato nella struttura perovskitica a causa del grande diametro ionico.

Per la struttura romboedrica è genericamente assunto che Mn sia presente sotto forma di mix nello stato di ossidazione  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  con un eccesso di ossigeno,  $\delta$  tipicamente di +0,15 (LaMnO<sub>3+ $\delta$ </sub>)<sup>[54]</sup>.

In seguito all'ossidazione del soot in assenza di O<sub>2</sub> in fase gas, la struttura perovskitica è mantenuta, tuttavia la perdita di ossigeno e la parziale riduzione di Mn che occupa il sito B inducono una riorganizzazione a formare una struttura perovskitica ortorombica con gruppo spaziale Pbnm. I legami nella direzione c (Mn-O-Mn) diventano più corti e si ha la variazione dell'angolo  $\gamma$  da 120° a 90° <sup>[54]</sup>.

Questa riorganizzazione interna è reversibile, la struttura perovskitica originaria è infatti ripristinata in seguito allo step 2, in presenza di  $O_2$  allo 0,4% in fase gas.

La medesima riorganizzazione strutturale è evidente nel profilo ottenuto dopo la prova CO-TPR. Non si registrano invece picchi di diffrazione correlabili alle fasi MnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e La(OH)<sub>3</sub>. In **Figura 4.5** sono riportati i profili XRD ottenuti per LMO e LMAO dopo sintesi ed in seguito alle varie prove illustrate in precedenza.



Figura 4.5 Profili XRD dei campioni A) LMO e B) LMAO

### 4.2 Risultati XPS

#### 4.2.1 Risultati analisi XPS di LCO e LCAO

La **Figura 4.6** mostra gli spettri XPS O 1s, Cu 2p, Cu LMM e La 3d relativi al campione LCO. Nello spettro O 1s del campione sintetizzato si distingue il contributo dato dalle impurezze atmosferiche a circa 532 eV, dell' $O^{2-}$  correlato al poliedro della perovskite LaO<sub>9</sub> a circa 530 eV e per binding energy inferiori gli  $O^{2-}$  occupati nel legame con Cu<sup>2+</sup> in differenti posizioni della struttura perovskitica ortorombica.

Dopo l'ossidazione del soot in assenza di ossigeno (step 1), la riduzione del campione, come visto nell'analisi XRD, è accompagnata dalla perdita completa della struttura perovskitica. Questo risultato è confermato dall'analisi XPS. Infatti, nello spettro O 1s dopo lo step 1 non si riconoscono più i contributi dovuti all'O<sup>2-</sup> legato a Cu nella perovskite. Si rilevano invece i picchi correlati alle specie  $CO_3^{2-}$ , OH<sup>-</sup> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In seguito alla riossidazione del catalizzatore nello step 2 si riottiene lo spettro O 1s iniziale.

Gli spettri Cu 2p e Cu LMM sono di particolare interesse per individuare la variazione dello stato di ossidazione del Cu. Nello spettro Cu 2p la caratteristica satellite tra 940-945 eV, osservabile per il campione sintetizzato, è dovuta all'ibridazione dell'elettrone ed è correlabile allo stato di ossidazione 2+ del Cu.

Con la riduzione del campione dopo lo step 1 questa caratteristica non è più evidente. Dopo lo step 2, in presenza dell'O<sub>2</sub>, si riottiene invece lo spettro iniziale.

Un ulteriore evidenza della riduzione del campione dopo lo step 1 è data dallo shift del picco a più alte binding energy osservabile nello spettro Cu LMM.

Infine, dalle caratteristiche degli split multipli presenti nello spettro La 3d è possibile ricavare alcune importanti informazioni. Nello spettro è possibile definire un  $\Delta E$  come la differenza in eV tra i due picchi multipli.

Per il campione di LCO sintetizzato si calcola un  $\Delta E$  di circa 3,3 eV. Dopo la riduzione del materiale (step 1) il  $\Delta E$  misurato è di 3,9 eV.

Questo è il risultato di un cambiamento della struttura elettronica locale. In particolare, il lantanio continua ad essere presente nello stato di ossidazione 3+, ma dopo lo step 1 vi è una transizione da La nella struttura della perovskite a  $La^{3+}$  legato con  $CO_3^{2-}$  e OH<sup>-</sup>.

In seguito allo step 2 si ripristina l'iniziale struttura perovskitica con un  $\Delta E$  di 3,3 eV.

Lo spettro relativo a LCAO presenta le medesime caratteristiche di LCO, per cui valgono le considerazioni fin qui esposte.



Figura 4.6 Spettri XPS A) O 1s; B) Cu 2p; C) Cu LMM; D) La 3d relativi al campione LCO

### 4.2.2 Risultati analisi XPS di LMO e LMAO

La **Figura 4.7** mostra gli spettri XPS O 1s, Mn 2p, Mn 3p e La 3d relativi al campione LMO. Nello spettro O 1s del campione sintetizzato si possono distinguere diversi contributi.

Il picco tra 528,8 e 529,5 eV è attribuito all'ossigeno  $O^{2-}$  del reticolo della perovskite, legato a Mn e La. Il picco tra 531,5 e 532,1 eV è invece correlabile all'effetto dovuto alle impurezze atmosferiche,  $CO_3^{2-}$  e OH<sup>-</sup>.

Come visto dall'analisi XRD di LMO, dopo lo step 1, si ha una riorganizzazione interna ma la struttura perovskitica è comunque mantenuta, i risultati dello spettro XPS confermano quanto precedentemente descritto.

Dopo lo step 1, infatti, oltre ai picchi correlati a  $OH^- e CO_3^{2-}$ , rimangono evidenti i contributi dell'ossigeno presente nel reticolo della perovskite, non vi è invece la presenza di nuovi picchi correlati ad altre fasi formate in seguito alla riduzione.

Dopo lo step 2 vi è una riossidazione del catalizzatore accompagnata da un recupero della struttura romboedrica iniziale. Anche in questo caso, nel relativo spettro XPS non si registra nessuna variazione significativa.

Lo spettro Mn 2p presenta degli split multipli. Definito un  $\Delta E$  come la differenza di binding energy tra  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  è possibile fare delle considerazioni puramente qualitative.

Il campione dopo sintesi presenta un  $\Delta E$  circa pari a 11,6 eV, dopo lo step 1 il valore si riduce a 11,2 eV. Questa differenza è correlata ad una riduzione del Mn che occupa il sito B della perovskite, si ha una variazione del suo numero di ossidazione. In seguito allo step 2, in presenza di O<sub>2</sub> in fase gas si riottiene il  $\Delta E$  iniziale, si ha infatti una riossidazione del materiale. Nello spettro Mn 3p, dopo lo step 1, si osserva uno shift del picco verso binding energy maggiori. Questo è dato da un maggiore contributo del Mn presente con numero di ossidazione 2+ e al minore effetto di Mn<sup>4+</sup>. Dopo lo step 2 si riottiene lo spettro del campione iniziale.

Infine, definito nello spettro La 3d un  $\Delta E$  tra i due picchi multipli, si può notare che questa differenza per il campione dopo sintesi ed in seguito allo step 1 e step 2 è circa costante. Il lantanio è infatti sempre presente in una struttura perovskitica, non si ha nessuna variazione nella struttura elettronica locale.

Lo spettro XPS relativo al campione LMAO presenta le medesime caratteristiche di LMO, per cui valgono le considerazioni fin qui esposte.



Figura 4.7 Spettri XPS A) O 1s; B) Mn 2p; C) Mn 3p; D) La 3d relativi al campione LMO

## 4.3 Risultati fisisorbimento di N2 a -196 °C

L'area superficiale specifica ( $S_{BET}$ ) è fortemente influenzata dalla temperatura e dalla durata della fase di calcinazione. In particolare, a causa del fenomeno di sinterizzazione, all'aumentare della temperatura di calcinazione si osserva una diminuzione della superficie esposta <sup>[53]</sup>.

In **Tabella 4.2** sono riassunti i risultati dell'analisi per i sei campioni sintetizzati LCO, LCAO, LFO, LFAO, LMO e LMAO.

Le perovskiti analizzate presentano tutte basse aree superficiali. I valori ottenuti per i differenti campioni risultano circa comparabili tra loro e variano nel range compreso tra 2,21 m<sup>2</sup>/g per LCO e 16.25 m<sup>2</sup>/g per LMO.

Confrontando i risultati dei test catalitici con i valori di area superficiale, si può concludere che queste piccole variazioni non hanno considerevoli effetti sull'attività dei catalizzatori rispetto alla reazione di ossidazione del soot (reazione solido-solido).

Il comportamento di un catalizzatore dipenderà principalmente dall'attività intrinseca del materiale stesso, a evidenza di questo, si può notare che LCO e LCAO risultano essere i catalizzatori più performanti ma sono anche quelli con minore area superficiale.

Al tempo stesso, le più alte attività registrate per i catalizzatori dopati non sono correlabili ad una maggiore area superficiale, questo è evidente confrontando LMO e LMAO, il campione con Ag è infatti quello con  $S_{BET}$  inferiore.

Catalizzatore	Sbet $(m^2/g)$
LCO	2.21
LCAO	4.33
LFO	4.82
LFAO	9.15
LMO	16.25
LMAO	8.87

 Tabella 4.2 Valori di area superficiale per i sei campioni sintetizzati

## 4.4 Risultati FE-SEM

La morfologia superficiale è influenzata dal metodo seguito nella sintesi e dalla temperatura e durata della fase di calcinazione. In **Figura 4.8**, **Figura 4.9** e **Figura 4.10** sono illustrate le immagini FE-SEM dei campioni sintetizzati (LCO, LCAO, LFO, LFAO, LMO e LMAO) seguendo il metodo sol-gel con acido citrico e calcinati a 800 °C per 5 h.

Il campione LCO presenta una struttura costituita da agglomerati di forma e dimensione differente. Si distinguono inoltre dei pori che si espandono all'interno del materiale.

Come per LCO, il campione dopato LCAO si presenta costituito da agglomerati di forma irregolare, la struttura appare però più fine, disomogenea e meno densa.

Il campione LFO è costituito da uno strato compatto sul quale si osserva la presenza di micro crepe ben visibili e di agglomerati di particelle con granulometrie e forme differenti.

Nella struttura morfologica di LFAO si riconoscono degli agglomerati di varie dimensioni e una struttura disomogenea e discontinua.

Il campione LMO ha una struttura simile ad un reticolo, è evidente la presenza di pori a grandezza differente. Questa morfologia è correlata alla liberazione di prodotti gassosi durante la fase di calcinazione.

Per il campione dopato, LMAO, si ha una morfologia completamente differente da LMO, si osserva la presenza di agglomerati di forma irregolare e la struttura appare più fine e meno densa.



Figura 4.8 Immagini FE-SEM dei campioni sintetizzati LCO e LCAO



Figura 4.9 Immagini FE-SEM dei campioni sintetizzati LFO e LFAO



Figura 4.10 Immagini FE-SEM dei campioni sintetizzati LMO e LMAO

## 4.5 Risultati H<sub>2</sub>-TPR

La **Figura 4.11** mostra i profili ottenuti dall'analisi  $H_2$ -TPR per i sei campioni sintetizzati. Riporta sull'asse delle ascisse la temperatura in °C e sull'asse delle ordinate il consumo di  $H_2$ , il gas riducente utilizzato nella prova.

Dall'analisi TPR è possibile studiare la riducibilità del materiale e, dal consumo di H<sub>2</sub>, con opportuni calcoli stechiometrici calcolare l'oxygen storage capacity (OSC) dei campioni.

Da un'analisi qualitativa dei profili H<sub>2</sub>-TPR, emerge chiaramente che i campioni LCAO e LCO hanno maggiore capacità di stoccaggio dell'ossigeno. I catalizzatori LMAO e LMO presentano OSC intermedia e valori decisamente inferiori si hanno invece per le perovskiti a base Fe, LFAO e LFO. I risultati H<sub>2</sub>-TPR sono in accordo con quanto ottenuto nelle prove TPO a 0% O<sub>2</sub> in fase gas, presentati successivamente, i catalizzatori con più alta OSC risultano infatti essere quelli più attivi rispetto alla reazione di ossidazione del soot.

Nelle curve H<sub>2</sub>-TPR di LCO si osserva un picco di riduzione a 320 °C e uno a circa 490 °C. Il picco a più bassa temperatura è correlato alla riduzione da  $Cu^{2+}$  a  $Cu^+$ . Il picco a più alta temperatura è dato invece dalla riduzione di  $Cu^+$  a rame metallico.

Lo stesso comportamento si osserva per LCAO, un picco a 320 °C dato dalla riduzione da Cu<sup>2+</sup> a Cu+ ed un picco a circa 520 °C principalmente dovuto alla riduzione a Cu metallico <sup>[55]</sup>.

Per LMO e LMAO si riconoscono due picchi, uno a più bassa temperatura, circa 390 °C associabile alla riduzione della miscela  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  a  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  e uno a circa 800 °C dato dalla riduzione del residuo  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+[56]}$ .

Nei profili di LFO e LFAO si ha un unico picco di intensità trascurabile, rispettivamente a circa 480 °C e a 630 °C. Questo picco è correlabile alla parziale riduzione da Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+ [57]</sup>.

La presenza dell'Ag in superficie per i campioni dopati non ha nessun effetto sulla riduzione poiché questo è presente come argento metallico. Non si registra infatti nessun picco di riduzione aggiuntivo.



Figura 4.11 Profili H<sub>2</sub>-TPR riportati in funzione della temperatura

#### 4.6 Risultati CO-TPR

La **Figura 4.12** mostra i risultati ottenuti dall'analisi CO-TPR. Riporta sull'asse delle ascisse la temperatura in °C e sull'asse delle ordinate il consumo di CO, espresso come variazione di concentrazione, in ppm, nel flusso in uscita dal reattore rispetto al valore in ingresso. La variazione di CO è dovuta alla reazione di ossidazione di CO a CO<sub>2</sub> utilizzando l'ossigeno fornito direttamente dal catalizzatore (4.2).

$$\mathrm{CO} + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2 \to \mathrm{CO}_2 \tag{4.2}$$

I risultati CO-TPR confermano quanto ottenuto dall'analisi H<sub>2</sub>-TPR, le piccole differenze sono solo dovute alla caratteristica intrinseca del differente gas riducente utilizzato.

In dettaglio, nel range di temperatura investigato dalla prova, i campioni LFO e LFAO presentano un solo picco a bassa intensità, rispettivamente a 480 °C e 425 °C. Per LMO e LMAO la riduzione inizia intorno a 300 °C e termina a circa 600 °C. Per LMAO si registra un ulteriore picco di bassa entità a 700 °C.

Per LCO e LCAO si identificano due picchi principali a circa 430 °C e 515 °C. Il picco a più bassa temperatura è correlato alla riduzione da  $Cu^{2+}$  a  $Cu^+$ , il picco a più alta temperatura è invece associato alla riduzione da  $Cu^+$  a Cu metallico. Dal calcolo del peak ratio, si ritrova un rapporto 1:1 tra i due picchi, cioè tutto il Cu con numero di ossidazione 1+, formato nel primo step di riduzione, viene ulteriormente ridotto a Cu nel secondo step di riduzione.

I campioni perovskitici LCO e LCAO presentano una OSC più elevata. Sono in grado di rilasciare rispettivamente 2,47 mmol<sub>0</sub>/g<sub>cat</sub> e 2,23 mmol<sub>0</sub>/g<sub>cat</sub>, più del doppio di quanto calcolato per LMO e LMAO. L'OSC per i campioni LFO e LFAO è invece del tutto trascurabile. L'OSC è un importante parametro ma è anche necessario considerare la temperatura e la cinetica di rilascio dell'ossigeno, caratteristiche che saranno più evidenti dai risultati dei test catalitici e che determinano la differente attività catalitica dei campioni analizzati.



Figura 4.12 Profili CO-TPR riportati in funzione della temperatura

In **Tabella 4.3** sono riassunti i principali risultati delle prove TPR, picchi identificati nei profili e OSC calcolata per i sei campioni.

		H <sub>2</sub> -TPR	CO-TPR
Catalizzatore	OSC	Picchi identificati	Picchi identificati
	[mmolo/g <sub>cat</sub> ]	(°C)	(°C)
LCO	2,47	320/ 490	430/ 515
LCAO	2,23	320/ 520	430/ 515/ 580
LMO	1,06	390/ 800	360/410/475
LMAO	1,02	390/ 800	410/ 520/ 565/ 700
LFO	0,023	480	480
LFAO	0,031	630	425

Tabella 4.3 OSC e picchi identificati nelle prove H<sub>2</sub>-TPR e CO-TPR

Come visto precedentemente, alla struttura romboedrica iniziale di LMO e LMAO è genericamente associato un  $\delta$  di +0,15. Il consumo di CO per i campioni è rispettivamente di 1,06 mmol/g<sub>cat</sub> e 1,02 mmol/g<sub>cat</sub>, corrispondente al rilascio di circa 0,26 molo/mol<sub>cat</sub>. Da questo è possibile valutare il nuovo  $\delta$  pari a -0,11.

In conclusione, dopo lo step 1 e dopo la prova CO-TPR, come emerso dall'analisi XRD, i campioni LMO e LMAO presentano un riarrangiamento della struttura iniziale corrispondente quindi a fasi perovskitiche con deficit di ossigeno (LaMnO<sub>2,89</sub> e LaMn<sub>0,8</sub>Ag<sub>0,2</sub>O<sub>2,89</sub>).

### 4.7 Risultati O<sub>2</sub>-TPO

La **Figura 4.13** riporta i risultati della prova O<sub>2</sub>-TPO per i campioni LCO e LCAO. Si ha sull'asse delle ascisse la temperatura e sull'asse delle ordinate il consumo di ossigeno (ppm) necessario per riossidare il catalizzatore. Non sono riportati i risultati relativi ai campioni LFO, LFAO, LMO e LMAO poiché la limitata sensibilità dell'analizzatore EMERSON non ha permesso di rilevare le piccole variazioni di O<sub>2</sub> ottenute per questi campioni.

La prova consente di individuare il range di temperatura necessario per la riossidazione totale o parziale del catalizzatore testato, proprietà fondamentale per il ripristino dell'OSC in un ambiente ossidante.

Per LCAO un primo e piccolo picco è individuato a 250 °C, probabilmente legato all'ossidazione dell'Ag ad AgO<sub>2</sub>.

Un secondo picco di riossidazione è individuato a temperature superiori (390 °C) ed è associato alla riossidazione del rame, occupante il sito B della struttura.

Il profilo di LCO presenta invece un unico picco a 420 °C correlato alla riossidazione del Cu. Si può quindi affermare che la presenza dell'Ag come elemento dopante va a migliorare la capacità di riossidarsi del catalizzatore diminuendo di 30 °C la temperatura in cui si registra il picco. In entrambi i casi, la riossidazione del rame (Cu) è associata ad un unico picco, per questo si è ipotizzato avvenga in un unico step, passando direttamente dallo stato Cu a Cu<sup>2+</sup>.

Un diverso comportamento si osserva invece nella riduzione (prove TPR), in cui si hanno due step successivi, da  $Cu^{2+}$  a  $Cu^+$  e da  $Cu^+$  a Cu metallico.



Figura 4.13 Profili O<sub>2</sub>-TPO riportati in funzione della temperatura

## 4.8 Prove di ossidazione in tight contact

## 4.8.1 Risultati step 1, 0% O<sub>2</sub>

I grafici in **Figura 4.14** e **Figura 4.15** mostrano i risultati ottenuti dalle prove di ossidazione (TPO) condotte in assenza di ossigeno e in tight contact per i campioni LFO, LFAO, LMO, LMAO, LCO e LCAO.

La **Figura 4.14** è riferita alla fase di riscaldamento da 200 °C a 700 °C con rampa di 5 °C/min. Riporta sulle ascisse la temperatura rilevata all'interno del letto catalitico e sulle ordinate i ppm di  $CO_x$ , somma di CO e CO<sub>2</sub> misurati all'uscita del reattore, prodotti dall'ossidazione del soot. La **Figura 4.15** è riferita alla fase di hold a 700 °C, riporta i profili di concentrazione di CO<sub>x</sub> misurati all'uscita del reattore in funzione del tempo (0-100 min).

Il confronto tra i differenti catalizzatori può essere fatto considerando alcuni aspetti significativi dei profili TPO.

- La temperatura di inizio ossidazione T<sub>i</sub>, in corrispondenza della quale si inizia ad avere pendenza crescente della curva.
- > La temperatura  $T_p$  in corrispondenza della quale si ha il raggiungimento del picco massimo.
- L'altezza del picco in termini di concentrazione di CO<sub>x</sub> correlata con la percentuale di soot ossidato nella fase di riscaldamento.
- L'andamento della curva nella fase di hold.

Migliori attività si ottengono per picchi più elevati e temperature,  $T_i e T_p$ , più basse possibili nel range compreso tra 400 °C e 700 °C, range di temperatura tipica dei gas esausti all'uscita di un generico motore GDI.

In base alla precedenti considerazioni è possibile discutere i risultati ottenuti dai test catalitici. Nello step 1, in assenza di ossigeno in fase gas, l'ossidazione del soot può avvenire per gassificazione, in cui H<sub>2</sub>O agisce da agente ossidante, o per ossidazione mediata dall'ossigeno fornito direttamente dal catalizzatore.

Dall'analisi CO-TPR e H<sub>2</sub>-TPR è emerso che tra tutti, i campioni LCO e LCAO sono quelli che hanno una più elevata oxygen storage capacity (OSC). I risultati dei test catalitici confermano quanto ottenuto. Questi campioni di perovskite permettono infatti di ossidare un grande quantitativo di soot già nella fase con rampa di riscaldamento ed in particolare nel range di temperatura tra 500 °C e 600 °C in cui, come è possibile osservare in **Figura 4.14**, i profili di ossidazione di LCO e LCAO raggiungono il picco massimo. Come detto, l'OSC è un parametro fondamentale, ma è necessario anche considerare la cinetica e temperatura di rilascio dell'ossigeno, proprietà che permettono di discriminare quanto è attivo il catalizzatore in determinate condizioni, scelte opportunamente in base all'applicazione reale.

Nel dettaglio, il campione LCAO presenta la più alta attività ossidando già nella fase di riscaldamento circa il 33% del soot totale utilizzato nella prova, segue LCO con il 22,6 %.

Nei profili TPO di LCO e LCAO si osserva la presenza di due picchi a diverse temperature. Seppur senza una distinzione netta, poiché le reazioni possono avvenire simultaneamente e con effetti sovrapposti, il picco a temperature più basse è correlabile all'ossidazione mediata dall'ossigeno fornito dal materiale catalizzante, il picco a temperatura più elevata è invece dato principalmente dal contributo della reazione di gassificazione.

Per LCAO si ha il raggiungimento del primo picco ad una T<sub>p</sub> di 530 °C, circa 40 °C inferiore rispetto alla corrispondente temperatuta del campione non dopato, LCO.

Il campione LCO presenta una simile OSC di LCAO, tuttavia come è possibile notare dall'andamento in **Figura 4.14**, in seguito al rilascio dell'ossigeno la velocità di ossidazione continua ad essere bassa raggiungendo un secondo picco a circa 400 ppm di  $CO_x$ , valore nettamente inferiore di quanto ottenuto per LCAO. Questo è associato ad un minor contributo della reazione di gassificazione. La presenza dell'Ag dopante infatti oltre a facilitare la

formazione, rilascio, la disponibilità e mobilità delle specie ossigeno all'interno della struttura perovskitica va anche a promuove la reazione di gassificazione.

Nella fase di hold in **Figura 4.15**, i profili LCO e LCAO presentano entrambi un andamento decrescente, si osserva nel tempo una riduzione graduale della velocità di ossidazione.

Questo effetto può essere giustificato dal raggiungimento nella fase precedente di un alto grado di conversione, o dal basso contributo della reazione di gassificazione e da una scarsa disponibilità di specie ossigeno provenienti dal catalizzatore.

I campioni LMO e LMAO presentano una OSC inferiore rispetto a LCO e LCAO. I risultati dei test catalitici a 0% O<sub>2</sub> confermano questo risultato.

I campioni LMO e LMAO permettono di ossidare nella fase di rampa rispettivamente il 10,5% e il 16% del soot iniziale usato nella prova, valori inferiori rispetto a quanto trovato per i campioni LCO e LCAO.

Dai profili LMO e LMAO in **Figura 4.14** si osserva inoltre che la reazione di ossidazione mediata dall'ossigeno fornito dal catalizzatore inizia a temperature nettamente superiori ed avviene simultaneamente alla reazione di gassificazione, si ha infatti in questi casi la presenza di un unico picco con  $T_p$  raggiunto ad una temperatura intorno ai 700 °C.

In seguito al consumo del stored oxygen, nella fase di hold in Figura 4.15 la velocità di ossidazione decresce rapidamente.

Dal confronto tra LMO e LMAO è evidente l'effetto promotore dell'Ag dopante sia sulla reazione di gassificazione che sull'attività intrinseca del catalizzatore stesso.

I campioni perovskitici a base Ferro, LFO e LFAO, hanno la più bassa capacità di stoccaggio dell'ossigeno (OSC), del tutto trascurabile, e globalmente una peggiore attività catalitica rispetto alla reazione di ossidazione.

Il contributo ossidante del catalizzatore risulta essere minimo, la produzione di  $CO_x$  registrata e quindi il quantitativo di soot ossidato è dato prevalentemente dal contributo della reazione di gassificazione per effetto ossidante dell'H<sub>2</sub>O presente.

Per LFO e LFAO rispettivamente solo il 4,6% e 6,7% del soot totale utilizzato nella prova è ossidato nella fase iniziale di riscaldamento. Valori nettamente inferiori a quelli ottenuti per i catalizzatori precedentemente analizzati e soprattutto molto vicini ai risultati delle prove SiC, prove di ossidazione condotte senza catalizzatore che saranno presentate successivamente.

La temperatura di inizio ossidazione si sposta a valori superiori a 600 °C per poi raggiungere il picco, anche in questo caso unico, intorno ai 700 °C, a concentrazioni di  $CO_x$  basse, circa 200 ppm per LFO e 700 ppm per LFAO. Per entrambi i campioni di perovskite a base ferro si ottengono attività molto basse, ma si può comunque distinguere anche in questo caso il contributo dato dall'Ag dopante.

Per tutti i campioni, ai 100 minuti della fase di hold (**Figura 4.15**) si registrano ancora delle concentrazioni in ppm di  $CO_x$  intorno ai 200-300 ppm, in questa fase il contributo principale, come detto in precedenza, è dato dalla reazione di gassificazione con H<sub>2</sub>O, questo conferma che a 0% O<sub>2</sub> sull'intera prova una frazione residua di soot non ossidato è ancora presente nel reattore. Comportamento nettamente differente si osserverà invece nella prova di ossidazione a 0,4% O<sub>2</sub>, in quel caso le curve raggiungeranno valori prossimi a 0 ppm.

Come visto dall'analisi XRD dopo le prove TPO a 0% O<sub>2</sub> (step 1), la disponibilità, mobilità e donazione dell'ossigeno dal catalizzatore è accompagnata da una riduzione del materiale ed in alcuni casi da una completa perdita (LCO e LCAO) o una riorganizzazione (LMO e LMAO) della struttura perovskitica iniziale. In tutti i casi queste modifiche della struttura risultano comunque reversibili. Per i campioni LFO e LFAO invece, dato il loro piccolo contributo, non si osserva nessuna variazione o riorganizzazione della struttura perovskitica iniziale. In conclusione, il campione LCAO in queste condizioni di test appare essere il più performante per gli scopi preposti, permette di innescare la reazione di ossidazione del soot a temperature,  $T_i e T_p$  più basse ed ottenere una maggiore percentuale di soot ossidato già nella prima fase con

rampa di riscaldamento. I principali risultati della prova di ossidazione in TC a 0% O<sub>2</sub> sono riassunti in **Tabella 4.4**.



Figura 4.14 Profili di ossidazione del soot in tight contact a 0% O<sub>2</sub> riferiti alla fase di rampa 5 °C/min



Figura 4.15 Profili di ossidazione del soot in tight contact a 0% O2 riferiti alla fase di hold a 700 °C

Catalizzatore	% soot ossidato*	Tp (°C)
LFO	4,6	700
LFAO	6,7	700
LMO	10,5	700
LMAO	16	700
LCO	22,6	570
LCAO	33	530

**Tabella 4.4** Percentuale di soot ossidato nella fase di riscaldamento e T<sub>p</sub> (°C)

\* Percentuale di soot ossidato nella fase di riscaldamento rispetto al soot totale usato nella prova

### 4.8.2 Risultati step 2, 0,4% O<sub>2</sub>

I grafici in **Figura 4.16** e **Figura 4.17** illustrano i risultati ottenuti dalle prove di ossidazione del soot in tight contact ed in presenza di  $O_2$  in fase gas a 0,4%.

La **Figura 4.16** si riferisce alla fase con rampa di riscaldamento di 5 °C/min, riporta i profili di concentrazione in funzione della temperatura.

La **Figura 4.17** è riferita alla fase di hold a 700 °C, riporta i profili di concentrazione in funzione del tempo (0-30 minuti).

Il catalizzatore ridotto nello step 1, previo rimescolamento in tight contact con soot in rapporto  $mg_{cat}/mg_{soot}$  pari a 10, viene utilizzato per lo step 2.

Da quanto emerso dall'analisi XRD per i campioni LCO, LCAO, LMO e LMAO, la presenza dell'O<sub>2</sub> in fase gas porta ad una riossidazione del materiale e ad un recupero della struttura perovskitica originaria. Per LFO e LFAO invece non si ha nessuna variazione significativa.

L'O<sub>2</sub> in fase gas, seppur presente in piccole percentuali, costituisce il principale agente ossidante della reazione di ossidazione. In queste condizioni si vuole valutare la capacità del catalizzatore di massimizzare l'utilizzo dell'ossigeno rendendolo disponibile per l'ossidazione del soot secondo il meccanismo spill-over.

Confrontando i profili in **Figura 4.14** dello step 1 con quelli in **Figura 4.16** appare evidente che la presenza dell'ossigeno va a favorire l'ossidazione del soot, permette di innescare la rigenerazione a temperature più basse e consente di ottenere conversioni maggiori nel range di temperatura investigato dalla prova. Questo porta ad una riduzione nella durata della reazione. La presenza dell'ossigeno ha quindi un duplice vantaggio, diretto sulla reazione di ossidazione e indiretto poiché abbassa la temperatura e durata della fase di rigenerazione del cGPF limitando così i possibili effetti termici sui materiali costituenti il filtro, in genere cordierite o SiC, che seppur materiali stabili termicamente, saranno comunque soggetti a fenomeni di degradazione. Anche in queste condizioni, come è possibile osservare in **Figura 4.16**, il catalizzatore LFO presenta attività ridotta in confronto ai catalizzatori non dopati LCO ed LMO ed in generale comportamento peggiore rispetto a tutti gli altri catalizzatori testati.

I catalizzatori dopati LCAO, LMAO e LFAO mostrano prestazioni migliori dei corrispettivi materiali non dopati, anche in questo caso è quindi evidente l'effetto promotore dell'Ag.

Inoltre, i profili ottenuti per i tre catalizzatori dopati risultano del tutto comparabili tra loro, questo evidenzia la maggiore influenza e contributo predominante dell'O<sub>2</sub> presente in fase gas sulla reazione di ossidazione.

Infine, i profili riportati in **Figura 4.17** hanno tutti andamento decrescente e raggiungono valori di concentrazione, ad eccezione di LFO, prossimi a 0. Da questo si deduce che nell'intera prova circa tutto il soot presente nel reattore viene ossidato.



Figura 4.16 Profili di ossidazione del soot in tight contact a 0,4% O<sub>2</sub> riferiti alla fase di rampa 5 °C/min



Figura 4.17 Profili di ossidazione del soot in tight contact a 0,4% O<sub>2</sub> riferiti alla fase di hold a 700 °C

## 4.9 Prove di ossidazione in loose contact

La **Figura 4.18** riporta i profili di ossidazione del soot ottenuti nelle prove in loose contact, a 0,4% O<sub>2</sub> e riferiti alla fase con rampa di riscaldamento di 5 °C/min.

Le prove in LC sono importanti poiché più rappresentative di ciò che avviene all'interno di un generico cGPF <sup>[58]</sup>. Nel filtro si ha infatti un semplice intrappolamento e deposito del soot all'interno delle porosità, inoltre il contatto può essere ulteriormente peggiorato dalla formazione di strati di ceneri e altri residui che si interpongono tra soot e catalizzatore.

Lo scopo delle prove è quindi di valutare la reattività dei catalizzatori anche in queste condizioni e di studiare l'influenza del tipo di contatto soot-catalizzatore sulla reazione di ossidazione.

Dal confronto dei profili in **Figura 4.18** con quelli riportati in **Figura 4.16** emerge chiaramente che nelle prove in loose contact, l'attività catalitica registrata per i sei campioni testati risulta globalmente peggiorata.

Il tipo di contatto tra soot e catalizzatore ha quindi un enorme impatto sull'attività catalitica dei materiali rispetto alla reazione di ossidazione.

In particolare, i campioni non dopati LMO, LCO e LFO presentano attività molto bassa, si ottengono prestazioni paragonabili alle prove SiC, senza catalizzatore.

È inoltre necessario porre in evidenza come l'effetto promotore dell'Ag dopante sia molto più marcato lavorando in queste condizioni di contatto.

In **Figura 4.18** si ha infatti una netta distinzione tra i profili riferiti ai catalizzatori dopati e a quelli non dopati. I catalizzatori LCAO, LMAO, LFAO risultano sensibilmente più attivi, si hanno temperature,  $T_i e T_p$ , più basse e maggior quantitativo di soot ossidato nella fase di rampa. Differentemente, in tight contact, il contatto stretto tra catalizzatore e soot permetteva di avere attività più elevate anche per i catalizzatori non dopati, questo occultava in parte l'effetto promotore dell'Ag dopante.



Figura 4.18 Profili di ossidazione del soot in loose contact a 0,4% O<sub>2</sub> riferiti alla fase di rampa 5 °C/min

Il grafico in **Figura 4.19** riporta la percentuale di soot ossidato nella fase di riscaldamento in funzione della temperatura. I profili di conversione per i sei catalizzatori testati rendono più evidente quanto precedentemente detto sul confronto tra tight e loose contact e tra catalizzatori dopati e corrispettivi non dopati.

I risultati ottenuti sono inoltre riassunti in **Tabella 4.5** in cui è riportata la  $T_{50}$ , temperatura a cui si ottiene il 50% di conversione, nelle varie condizioni operative. Tale temperatura è un utile parametro per valutare l'attività dei differenti catalizzatori.

Dal confronto dei campioni testati si evince che, anche in LC, la migliore performance la si ottiene per LCAO. In particolare, per quest'ultimo si ha una  $T_{50}$  di 540 °C, temperatura comunque superiore rispetto ai 470 °C in TC ma inferiore alle  $T_{50}$  ottenute per tutti gli altri campioni. Per evidenziare il contributo di LCAO, si può inoltre considerare il confronto con LFO, le  $T_{50}$  ottenute per LFO e LCAO si discostano di 121 °C in TC e di ben 154 °C in LC.

Infine, i catalizzatori dopati presentano tutti una T<sub>50</sub> inferiore rispetto ai non dopati e questo discostamento calcolato in LC risulta sempre maggiore di quello ottenuto in TC.



Figura 4.19 Confronto dei profili di conversione del soot a 0,4% O2 in TC e LC

	0,4% O2 tight	0,4% O2 loose
	contact	contact
Catalizzatore	T50 (°C)	T50 (°C)
LFO	591	694
LFAO	480	567
LMO	496	683
LMAO	470	586
LCO	519	686
LCAO	470	540

Tabella 4.5 Confronto tra i valori di T50 valutati nella prova a 0,4% O2 in TC e LC

## 4.10 Risultati prova di stabilità

Dai test catalitici precedenti (TC e LC) è emerso che il campione LCAO è il più attivo rispetto alla reazione di ossidazione del soot.

Tra le proprietà discriminanti nell'impiego di un catalizzatore vi è la sua stabilità, intesa come la capacità di mantenere l'attività catalitica per tempi più o meno lunghi.

Per studiare questo è stata effettuata una prova di stabilità che consiste nel testare lo stesso campione in 3 cicli successivi. Seppur 3 cicli siano un ridotto numero di prove in confronto ai tempi di lavoro reali, possono essere comunque rappresentativi del comportamento del materiale. In un ciclo, il catalizzatore è soggetto ad una riduzione, nello step 1, accompagnata dalla perdita della struttura perovskitica e da una riossidazione, nello step 2, con parziale o totale recupero della struttura perovskitica, dell'OSC e dell'attività catalitica iniziale.

In **Figura 4.20** sono riportati i profili di ossidazione del soot a 0% O<sub>2</sub> per i tre cicli successivi, riferiti alla fase con rampa di riscaldamento.

Nelle prove in assenza di O<sub>2</sub> il contributo all'ossidazione è dato dalla reazione di gassificazione e dall'ossigeno fornito direttamente dal catalizzatore. Poiché in tutti i cicli si lavora con la stessa percentuale di H<sub>2</sub>O nel flusso gassoso, si può ritenere il contributo circa costante, questo permette di confrontare direttamente l'attività del catalizzatore.

Come è possibile osservare in **Figura 4.20**, la temperatura di inizio ossidazione e la  $T_p$  (circa 530 °C) possono essere ritenute costanti per i tre cicli di ossidazione successivi, non si registra quindi una variazione sulla reattività del catalizzatore.



Figura 4.20 Profili di ossidazione del soot per i 3 cicli successivi, in tight contact, a 0% O<sub>2</sub>, riferiti alla fase di rampa 5 °C/min

Valutando la percentuale di soot ossidato nella fase con rampa di riscaldamento rispetto al soot totale inserito nel reattore è possibile fare ulteriori considerazioni. Nel primo ciclo si ha una conversione del 33%, risultato che conferma quanto ottenuto per il campione LCAO nelle medesime condizioni nella prova TPO illustrata precedentemente. **Tabella 4.4**.

Nel secondo ciclo si ha una percentuale più bassa, 25%, valore che decresce ulteriormente nel terzo ciclo, 24,6% (**Tabella 4.6**). Questo trend può essere giustificato assumendo che in ogni ciclo ci sia solo una parziale riossidazione ed un parziale recupero dell'OSC iniziale. La disponibilità di ossigeno dal catalizzatore risulta quindi sempre inferiore passando dal primo ai cicli successivi.

Tuttavia, data la piccola entità delle variazioni rilevate sui tre cicli, si può comunque ritenere il catalizzatore globalmente stabile nelle condizioni di reazione e soprattutto in grado, nel range di temperatura investigato ed in presenza di basse percentuali di ossigeno in fase gas, di recuperare, almeno in parte, l'oxygen storage capacity iniziale. Proprietà di fondamentale importanza in vista dell'applicazione reale in un cGPF.

	LCAO		
CICLO	% soot ossidato	Tp (°C)	
1	33	530	
2	25	530	
3	24,6	530	

Tabella 4.6 Percentuale di soot ossidato nella fase di rampa e T<sub>p</sub> per i tre cicli successivi

I profili di ossidazione ottenuti per ogni ciclo nello step 2, riportati in **Figura 4.21**, risultano del tutto comparabili tra loro in termini di  $T_i$ , Tp e concentrazione massima di CO<sub>x</sub> ottenuta. Questo evidenzia ulteriormente l'effetto predominante dell'ossigeno gassoso (meccanismo di spill over) sulla reazione di ossidazione del soot.



Figura 4.21 Profili di ossidazione del soot per i 3 cicli successivi, in tight contact, a 0,4% O<sub>2</sub>, riferiti alla fase di rampa 5 °C/min

## 4.11 Risultati prove senza catalizzatore (SiC)

Come termine di confronto sono state effettuate delle prove di ossidazione del soot senza catalizzatore, utilizzando della polvere di SiC in modo da simulare la struttura interna del filtro su cui si deposita il soot. Queste prove hanno l'obiettivo di evidenziare il contributo del catalizzatore rispetto alla reazione di ossidazione.

In **Figura 4.22** si riportano i profili di ossidazione delle prove a 0% di  $O_2$  per SiC, LFO indentificato come catalizzatore meno performante e LCAO indicato come più attivo.

Come già evidenziato, l'attività di LFO rispetto all'ossidazione del soot risulta minima, il principale contributo è dato dalla gassificazione del soot per effetto dell'acqua presente nel flusso gassoso. Queste valutazioni sono ulteriormente confermate dal confronto con le prove SiC. I profili di ossidazione ottenuti per LFO e quelli della prova SiC risultano infatti del tutto comparabili.

Al contrario, è evidente il ruolo di LCAO, una netta differenza si può infatti osservare tra la curva blu e quella gialla in termini di  $T_i$ ,  $T_p$  e quantitativo di soot ossidato nella fase con rampa di riscaldamento, circa il 33% per LCAO e solo il 2,9% nella prova senza catalizzatore.



**Figura 4.22** Profili di ossidazione del soot in tight contact a 0% O<sub>2</sub>, riferiti alla fase di rampa 5 °C/min

La **Figura 4.23** riporta i profili di ossidazione ottenuti nelle prove a 0,4% O<sub>2</sub> per SiC, LFO e LCAO riferiti alla fase con rampa di riscaldamento di 5 °C/min.

La presenza dell'ossigeno in fase gas ha una enorme influenza sulla reazione di ossidazione del soot anche in assenza di catalizzatore. Infatti, nel range di temperatura esplorato durante la prova è ossidata una frazione di soot nettamente superiore rispetto al caso precedentemente analizzato a 0% O<sub>2</sub>.

In confronto alla prova SiC è evidente il ruolo promotore di LCAO e seppur con meno entità il contributo del catalizzatore LFO. In tutti i casi la presenza dei catalizzatori permette quindi di massimizzare l'utilizzo dell'ossigeno e renderlo disponibile per la reazione di ossidazione.

In dettaglio, LCAO porta ad una diminuzione della temperatura necessaria per la rigenerazione del filtro di circa 230 °C in TC e riprendendo i risultati in LC di circa 170 °C.



**Figura 4.23** Profili di ossidazione del soot in tight contact a 0,4% O<sub>2</sub>, riferiti alla fase di rampa 5 °C/min

Dal confronto con le prove senza catalizzatore è inoltre emerso un vantaggio che è necessario sottolineare.

Il termine  $CO_x$  in tutti i grafici TPO precedenti sta ad indicare la somma del monossido di carbonio e dell'anidride carbonica presenti all'uscita del reattore, prodotti rispettivamente da un'ossidazione parziale e totale del particolato carbonioso.

Come detto, tra i parametri discriminanti nella scelta di un catalizzatore vi è la selettività, intesa come la capacità, in caso di più reazioni possibili, di accelerare il meccanismo che porta alla formazione di un prodotto desiderato.

In questo caso lo scopo del catalizzatore è di accelerare la reazione di ossidazione del soot e ripristinare le condizioni iniziali del filtro nel più breve tempo possibile, ma è anche utile considerare la pericolosità intrinseca di CO.

In particolare, nel sistema di after treatment di un generico motore GDI il cGPF/GPF è posto in seguito al TWC. Questa configurazione è la più usata e la più efficiente poiche il TWC richiede alte temperature per la conversione, temperature più facili da raggiungere se è posizionato immediatamente all'uscita della camera di combustione, dove i fumi sono più caldi.

A valle del filtro non è invece previsto un ulteriore sistema di abbattimento di CO, inquinante tossico per l'uomo.

In base a queste considerazioni una maggiore selettività a CO<sub>2</sub> risulta essere quindi fondamentale per evitare l'ulteriore aggiunta di un sistema di abbattimento e soprattutto per limitare l'immissione in atmosfera di monossido di carbonio.

Nei test effettuati con catalizzatori a base di La-perovskite si registra una preponderante formazione di CO<sub>2</sub> rispetto ai quantitativi di CO.

L'utilizzo del catalizzatore permette infatti di ottenere una selettività a CO<sub>2</sub> elevata, raggiungendo nelle prove in TC a 0,4% O<sub>2</sub> anche valori superiori al 99% per LCAO, LCO, LMAO e LMO.

Nelle medesime condizioni operative valori di selettività nettamente inferiori si ottengono invece nelle prove senza catalizzatore (56,8% a 0,4% O<sub>2</sub> e 25% in TC a 0% O<sub>2</sub>).

Inoltre, in tutti i casi in presenza dell'O<sub>2</sub> in fase gas si ottengono valori di selettività a CO<sub>2</sub> sempre maggiori, la reazione di ossidazione completa è favorita.

In Tabella 4.7 sono riassunti i valori di selettività valutati nelle differenti condizioni operative.

	0% O2	0,4% O2 tight	0,4% O2 loose
	tight contact	contact	contact
Catalizzatore	CO <sub>2</sub> /CO <sub>x</sub> a 700 °C	CO <sub>2</sub> /CO <sub>x</sub> a T <sub>50</sub>	CO <sub>2</sub> /CO <sub>x</sub> a T <sub>50</sub>
	(%)	(%)	(%)
LFO	94,5	95,8	76,8
LFAO	97,3	98,9	98,8
LMO	96,6	99,4	99,2
LMAO	97,2	99,6	99,2
LCO	95,1	99,4	99,1
LCAO	96,6	99,7	99,2
SiC	25	56,8	56,8

Tabella 4.7 Confronto tra i valori di selettività valutati nelle differenti condizioni operative

Per riassumere, l'utilizzo di un catalizzatore a base di La-perovskite permette di abbassare la temperatura necessaria per l'ossidazione del deposito carbonioso, aumenta l'efficenza di rigenerazione richiedendo tempi più brevi per ripristinare le condizioni iniziali all'interno del cGPF e allo stesso tempo porta ad una significativa riduzione del CO prodotto.

## 4.12 Risultati prove a space velocity (SV) differente

La space velocity è intesa come il rapporto tra la portata di gas che entra nel reattore (mL/min) e il quantitativo di catalizzatore (mg) presente (4.3).

$$SV = \frac{\text{gas flow rate}}{\text{massa catalizzatore}}$$
(4.3)

La **Figura 4.24** riporta i profili di ossidazione del soot per tre condizioni di space velocity differenti (SV4, SV2, SV1) ottenuti utilizzando LCAO, mescolato in tight contact e in assenza di ossigeno in fase gas.

Questi test hanno lo scopo di studiare l'attività del catalizzatore in differenti condizioni di guida, valori di space velocity elevati (SV4) per simulare la conduzione del veicolo a più alti regimi e space velocity inferiori per simulare bassi regimi (nel traffico o in città).

Al variare delle condizioni operative (SV) il catalizzatore LCAO mostra un'attività costante. Le curve in **Figura 4.24** risultano essere comparabili in termini di temperatura di inizio ossidazione e temperatura di raggiungimento del picco massimo di concentrazione ( $T_p$ ).

Si può quindi concludere che il catalizzatore al variare della SV mostra la medesima attività. È necessario sottolineare che l'apparente differenza sui valori di ppm di CO<sub>x</sub> rilevati all'uscita del reattore (altezza del picco), correlati al quantitativo di soot ossidato nelle prove, derivano da un differente contenuto di catalizzatore e di soot ( $mg_{cat}/mg_{soot}=10$ ) utilizzato. Confrontando invece l'OSC del catalizzatore e il quantitativo di soot ossidato per grammi di catalizzatore presente si ottengono risultati in accordo fra loro, indice che l'attività del catalizzatore non varia.



**Figura 4.24** Profili di ossidazione del soot per il campione LCAO a differente space velocity, 0% O<sub>2</sub>, in tight contact, riferiti alla fase di rampa 5 °C/min

## 4.13 Effetto percentuale di O2 e rampa di riscaldamento differenti

In un cGPF la concentrazione di ossigeno può variare sensibilmente nel tempo e con la lunghezza. L'O<sub>2</sub> injection ha una durata limitata. Inoltre, cambiamenti delle condizioni di guida possono causare un incremento o decremento della temperatura dei gas esausti con conseguente variazione della velocità di riscaldamento del filtro (rampa di riscaldamento).

In **Figura 4.25** e **Figura 4.26** sono riportati rispettivamente i profili di ossidazione e di conversione del soot ottenuti a diversa velocità di riscaldamento  $(3/5/8 \,^{\circ}C/min)$ , al variare della concentrazione di ossigeno in fase gas  $(0,4\% \, e \, 1\%)$  ed utilizzando LCAO come catalizzatore mescolato con soot in tight contact. Queste prove permettono di studiare la reattività del catalizzatore a differenti condizioni possibili in un cGPF reale e sono fondamentali per capire il ruolo che ha l'ossigeno nella reazione di ossidazione del soot.

Nel dettaglio, a parità di rampa di riscaldamento, l'attività del catalizzatore risulta sempre maggiore nelle prove a percentuali di ossigeno più alte. Questo è particolarmente evidente confrontando le T<sub>50</sub> delle prove a 0,4% e 1% di O<sub>2</sub> in **Figura 4.26**.

In tutti i casi, all'aumentare dell'O<sub>2</sub> disponibile in fase gas, decresce la  $T_{50}$ , cioè la temperatura alla quale si ottiene il 50% di conversione del soot, il processo di rigenerazione può dunque avvenire a temperature inferiori ed avere una durata minore.

Un ulteriore aspetto da mettere in risalto riguarda l'effetto della rampa di riscaldamento. All'aumentare della velocità di riscaldamento si osserva uno spostamento dei picchi di ossidazione  $(T_p)$  e della  $T_{50}$  a temperature maggiori. Più alta è la rampa e maggiori sono le temperature richieste per completare la reazione. Da questo si evince che il processo di

ossidazione del soot risulta limitato dalla formazione e disponibilità di specie ossigeno attive per la reazione. Un ulteriore evidenza di questo è data dal plateau nei profili di ossidazione, caratteristica particolarmente evidente in **Figura 4.25** nel caso di basse percentuali di O<sub>2</sub> (0,4%) e alta velocità di riscaldamento (8 °C/min).



**Figura 4.25** Profili di ossidazione del soot per il campione LCAO, a percentuale di O<sub>2</sub> (0,4% e 1%) e rampa di riscaldamento (3/5/8 °C/min) differenti, in tight contact



**Figura 4.26** Profili di conversione del soot per il campione LCAO, a percentuale di O<sub>2</sub> (0,4% e 1%) e rampa di riscaldamento (3/5/8 °C/min) differenti, in tight contact

# 5. Conclusioni e prospettive future

In questo lavoro sono studiate e confrontate le proprietà catalitiche di sei campioni a base di La-perovskite (LaFeO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, LaFe<sub>0,8</sub>Ag<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>, LaMn<sub>0,8</sub>Ag<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Cu<sub>0,9</sub>Ag<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub>) sintetizzati seguendo il metodo sol-gel con acido citrico e calcinati a 800 °C per 5 h.

I campioni sono stati caratterizzati dopo sintesi ed in seguito alle varie prove al fine di identificare le proprietà strutturali, morfologiche, conoscere la loro capacità di stoccaggio dell'ossigeno (OSC), la loro riducibilità e ossidabilità.

Nelle prove in tight contact a 0% O<sub>2</sub> il campione LCAO presenta la più alta attività catalitica. Rispetto agli altri catalizzatori testati, si ottengono temperature di inizio ossidazione e  $T_p$  (530 °C) più basse e una maggiore percentuale (33%) di soot ossidato già nella fase rampa. Questo risultato è in accordo con i valori di OSC valutati dalle prove TPR, LCO e LCAO presentano infatti la più alta capacità di stoccaggio dell'ossigeno, a cui seguono nell'ordine LMO, LMAO, LFO e LFAO.

Una maggiore reattività di LCAO si ottiene anche nelle prove TPO a 0,4% O<sub>2</sub> sia in tight che in loose contact. Il catalizzatore è in grado di massimizzare l'utilizzo dell'O<sub>2</sub> rendendolo disponibile per l'ossidazione del soot.

Determinato il catalizzatore più performante, si procede con uno studio di stabilità basato sulla ripetizione in tre cicli successivi dello step 1, di riduzione, e dello step 2 di riossidazione. Nei tre cicli le temperature,  $T_i \in T_p$ , possono essere ritenute costanti, indice che la reattività del catalizzatore non varia. Al contrario, la percentuale di soot ossidato nello step 1 a 0% O<sub>2</sub> decresce in ogni ciclo (33%, 25%, 24,6%), questo è correlato ad una parziale riossidazione del catalizzatore nello step 2 e ad un parziale recupero dell'OSC iniziale. Tuttavia, data la piccola entità delle variazioni ottenute si può ritenere il catalizzatore globalmente stabile.

Per LCAO sono effettuate delle prove a valori di velocità spaziale elevati per simulare la conduzione del veicolo ad alti regimi e valori inferiori per simulare bassi regimi. In tutti i casi la temperatura di inizio ossidazione,  $T_p$  ed il quantitativo di soot ossidato per grammi di catalizzatore sono circa costanti, indice che l'attività catalitica nelle differenti condizioni non varia.

Con lo scopo di studiare l'attività di LCAO in differenti condizioni e capire il ruolo dell'ossigeno rispetto alla reazione di ossidazione, sono effettuate delle prove in tight contact a 0,4% e 1% O<sub>2</sub> e a rampe di 3/5/8 °C/min.

All'aumentare della percentuale di  $O_2$  in fase gas la reazione di ossidazione risulta sempre favorita. Differentemente, più alta è la velocità di riscaldamento maggiori sono le temperature necessarie per completare la reazione, da questo si evince che il processo risulta limitato dalla formazione e disponibilità di specie ossigeno attive per l'ossidazione del soot.

Come termine di confronto sono inoltre effettuate delle prove TPO senza catalizzatore. Oltre all'evidente effetto promotore del catalizzatore LCAO che riduce la temperatura di ossidazione di circa 230 °C in tight contact e di circa 170 °C in loose contact, è emerso un importante vantaggio che è necessario sottolineare. Nell'ossidazione con catalizzatori a base di Laperovskite si ha una preponderante formazione di CO<sub>2</sub> rispetto a CO. Per LCAO, LCO, LMAO e LMO in TC e a 0,4% O<sub>2</sub> si hanno infatti selettività a CO<sub>2</sub> anche superiori al 99%, valori nettamente inferiori si ottengono invece, al pari delle altre condizioni operative, nelle prove senza catalizzatore (56,8% a 0,4% O<sub>2</sub> e solo il 25% a 0% O<sub>2</sub>).

Dall'analisi BET è emerso che i campioni testati presentano tutti basse aree superficiali, nel range compreso tra 2,21 m<sup>2</sup>/g e 16,25 m<sup>2</sup>/g. Possibili sviluppi futuri del lavoro svolto potrebbero riguardare lo studio delle stesse perovskiti sintetizzate con metodi innovativi che permettano di

ottenere aree superficiali maggiori (anche intorno ai 270 m<sup>2</sup>/g). Questi metodi di sintesi si basano sull'utilizzo di un template, in genere, in silice mesoporosa. I precursori nitrati delle perovskiti complessati con acido citrico vengono inseriti all'interno dei pori della struttura. Segue la fase di calcinazione a 700 °C per 4 ore e la rimozione del supporto poroso utilizzando una soluzione alcalina (NaOH) <sup>[34]</sup>.

Lo scopo di questo lavoro di tesi, come detto, è però limitato alla caratterizzazione dei campioni di perovskite e allo studio delle loro proprietà catalitiche in differenti condizioni operative, scelte opportunamente in prospettiva di un'applicazione finale nel cGPF. Sviluppi futuri di questa prima analisi potrebbero riguardare delle prove di laboratorio in cui si va a simulare un cGPF utilizzando come catalizzatori le perovskiti testate in questo lavoro. In caso di risultati vantaggiosi anche in questa fase, si potrebbe proseguire testando i catalizzatori direttamente su un filtro reale.

Un approfondimento potrebbe inoltre riguardare lo studio sull'effetto di un ulteriore aggiunta di elementi dopanti anche per il sito A delle perovskiti utilizzate in questo lavoro (ABO<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>).

In conclusione, i risultati dei test catalitici, hanno sottolineato, fra tutti, la notevole attività di LCAO. Studi futuri più approfonditi sono necessari per convalidare quanto ottenuto e per determinare ulteriori caratteristiche e vantaggi che questo materiale può offrire. Senza dubbio, da quanto emerso già in questo lavoro, è un materiale con interessanti prospettive di applicazione in un cGPF. L'ottima riducibilità, la capacità di stoccaggio dell'ossigeno e la mobilità degli ioni ossigeno nel bulk hanno infatti un ruolo fondamentale nell'ossidazione delle particelle carboniose. A questo di aggiunge una buona stabilità, alta selettività a CO<sub>2</sub> e un basso costo di sintesi.
## Lista simboli

BSE	Elettroni retrodiffusi
cGPF	Catalyzed Gasoline Particulate Filter
CO-Hb	Carbossiemoglobina
DPF	Diesel Particulate Filter
Ea	Energia di attivazione
Eb	Binding Energy
EI	Indice di Emissione
E <sub>K</sub>	Energia Cinetica
FBN	Fuel Bond Nitrogen
GDI	Gasoline Direct Injection
GPF	Gasoline Particulate Filter
IPA	Idrocarburi Policiclici Aromatici
LC	Loose Contact
OSC	Oxygen Storage Capacity (mmolo*g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
PAN	Perossiacetilnitrato
PE	Fascio di Elettroni Primario
PBN	Perossibenzoil nitrato
PFI	Premixed Fuel Injection
PGM	Platinum Group Metals
PM	Particulate Matter
PN	Particulate Number
RDE	Real Driving Emission
S <sub>BET</sub>	Area superficiale specifica (m <sup>2</sup> *g <sup>-1</sup> )
SE	Elettroni Secondari
SOC	Stato di Carica
SOF	Frazione Organica solubile
STP	Standard Temperature e Pressure
SV	Space Velocity (mL*min <sup>-1</sup> *mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
ТС	Tight Contact
TPD	Temperature Programmed Desorption
ТРО	Temperature Programmed Oxidation
TPR	Temperature Programmed Reduction
TWC	Three-way Catalyst
WLTP	Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle

#### **Elenco delle figure**

Figura 1.1 Composizione particolato emesso da un motore a combustione interna, fonte dati [6]

Figura 1.2 Schema meccanismo di formazione del PM<sup>[6]</sup>

Figura 1.3 Effetti del PM al diminuire delle dimensioni<sup>[15]</sup>

Figura 2.1 Schema PFI<sup>[17]</sup>

Figura 2.2 Relazione tra condizioni di funzionamento ed emissioni di inquinanti<sup>[18]</sup>

Figura 2.3 Schema GDI<sup>[17]</sup>

Figura 2.4 Trend del mercato di light Duty Vehicle<sup>[17]</sup>

Figura 2.5 Schema motore diesel<sup>[18]</sup>

Figura 2.6 Schema della fiamma e formazione degli inquinanti<sup>[21]</sup>

**Figura 2.7** Schema sistema di post trattamento per un generico GDI, combinazione di TWC e cGPF underfloor<sup>[24]</sup>

**Figura 2.8** Schema sistema di post trattamento per un generico GDI, combinazione di TWC e cGPF closed coupled <sup>[24]</sup>

**Figura 2.9** Schema sistema di post trattamento per un generico GDI, combinazione di TWC e cGPF all-in-one <sup>[24]</sup>

Figura 2.10 Conversione inquinanti TWC in funzione del rapporto lambda <sup>[24]</sup>

Figura 2.11 Schema convertitore TWC<sup>[27]</sup>

Figura 2.12 Schema GPF, tratta da <sup>[30]</sup> con modifiche

Figura 2.13 Struttura cristallina di una generica perovskite dalla formula chimica ABO<sub>3</sub><sup>[32]</sup>

Figura 2.14 Meccanismo di spill-over

**Figura 2.15** A) Struttura perovskite LaFeO<sub>3</sub> <sup>[38]</sup>; B) Struttura perovskite La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> <sup>[39]</sup>; C) Struttura perovskite LaMnO<sub>3</sub> <sup>[40]</sup>.

**Figura 3.1** Foto relative ai campioni sintetizzati dopo la fase di disidratazione 1) LFO; 2) LFAO; 3) LMO; 4) LMAO; 5) LCO; 6) LCAO.

Figura 3.2 Rappresentazione schematica del reticolo cristallino e dell'incidenza dei raggi X<sup>[42]</sup>

Figura 3.3 Schema strumentazione XRD<sup>[43]</sup>

Figura 3.4 Schema apparecchiatura XPS<sup>[44]</sup>

Figura 3.5 Classificazione delle isoterme di adsorbimento secondo IUPAC<sup>[25]</sup>

Figura 3.6 Forma grafica del modello BET<sup>[25]</sup>

**Figura 3.7** 1)Strumentazione per il pretrattamento della polvere in esame 2) Micrometrics Tristar II per analisi BET

Figura 3.8 Schema strumento microscopia elettronica a scansione<sup>[45]</sup>

Figura 3.9 Strumentazione analisi H<sub>2</sub>-TPR, TPD/R/O 1100 Thermoquest

Figura 3.10 1) Fornace verticale a temperatura programmabile; 2) Reattore a vetro di quarzo

Figura 3.11 Schema setup sperimentale, tratta da <sup>[48]</sup> con modifiche

Figura 3.12 1) Mulino a sfere; 2) Pressa

- Figura 3.13 1) Analizzatore ABB AO 2020; 2) Analizzatore EMERSON XStream
- Figura 4.1 Schema di una cella cristallina ortorombica
- Figura 4.2 Profili XRD dei campioni A) LCO e B) LCAO
- Figura 4.3 Profili XRD dei campioni A) LFO e B) LFAO
- Figura 4.4 Schema di una cella cristallina romboedrica
- Figura 4.5 Profili XRD dei campioni A) LMO e B) LMAO
- Figura 4.6 Spettri XPS A) O 1s; B) Cu 2p; C) Cu LMM; D) La 3d relativi al campione LCO
- Figura 4.7 Spettri XPS A) O 1s; B) Mn 2p; C) Mn 3p; D) La 3d relativi al campione LMO
- Figura 4.8 Immagini FE-SEM dei campioni sintetizzati LCO e LCAO
- Figura 4.9 Immagini FE-SEM dei campioni sintetizzati LFO e LFAO
- Figura 4.10 Immagini FE-SEM dei campioni sintetizzati LMO e LMAO
- Figura 4.11 Profili H2-TPR riportati in funzione della temperatura
- Figura 4.12 Profili CO-TPR riportati in funzione della temperatura
- Figura 4.13 Profili O2-TPO riportati in funzione della temperatura
- Figura 4.14 Profili di ossidazione del soot in tight contact a 0% O2 riferiti alla fase di rampa
- Figura 4.15 Profili di ossidazione del soot in tight contact a 0% O<sub>2</sub> riferiti alla fase di hold
- Figura 4.16 Profili di ossidazione del soot in tight contact a 0,4% O<sub>2</sub> riferiti alla fase di rampa
- Figura 4.17 Profili di ossidazione del soot in tight contact a 0,4% O<sub>2</sub> riferiti alla fase di hold
- Figura 4.18 Profili di ossidazione del soot in loose contact a 0,4% O<sub>2</sub> riferiti alla fase di rampa
- Figura 4.19 Confronto dei profili di conversione del soot a 0,4% O<sub>2</sub> in TC e LC
- **Figura 4.20** Profili di ossidazione del soot per i 3 cicli successivi, in tight contact, a 0% O<sub>2</sub>, riferiti alla fase di rampa 5 °C/min
- **Figura 4.21** Profili di ossidazione del soot per i 3 cicli successivi, in tight contact, a 0,4% O<sub>2</sub>, riferiti alla fase di rampa 5 °C/min
- Figura 4.22 Profili di ossidazione del soot in tight contact a 0% O<sub>2</sub>, riferiti alla fase di rampa
- Figura 4.23 Profili di ossidazione del soot in tight contact a 0,4% O<sub>2</sub>, riferiti alla fase di rampa
- **Figura 4.24** Profili di ossidazione del soot per il campione LCAO a differente space velocity, 0% O<sub>2</sub>, tight contact, riferiti alla fase di rampa 5 °C/min
- **Figura 4.25** Profili di ossidazione del soot per il campione LCAO, a percentuale di O<sub>2</sub> (0,4% e 1%) e rampa di riscaldamento (3/5/8 °C/min) differenti, in tight contact
- **Figura 4.26** Profili di conversione del soot per il campione LCAO, a percentuale di O<sub>2</sub> (0,4% e 1%) e rampa di riscaldamento (3/5/8 °C/min) differenti, in tight contact

### Elenco delle tabelle

Tabella 1.1 Limiti Europei di emissione, per veicoli alimentati a benzina
Tabella 1.2 Limiti Europei di emissione, per veicoli alimentati a diesel
Tabella 3.1 Quantitativo di precursori usati per la sintesi di LFO e LFAO
Tabella 3.2 Quantitativo di precursori usati per la sintesi di LMO e LMAO
Tabella 3.3 Quantitativo di precursori usati per la sintesi di LCO e LCAO
Tabella 4.1 Picchi di diffrazione per le fasi Cu, CuO, La(OH)<sub>3</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
Tabella 4.2 Valori di area superficiale per i sei campioni sintetizzati
Tabella 4.3 OSC e picchi identificati nelle prove H<sub>2</sub>-TPR e CO-TPR
Tabella 4.4 Percentuale di soot ossidato nella fase di riscaldamento e T<sub>p</sub> (°C)
Tabella 4.5 Confronto tra i valori di T<sub>50</sub> valutati nella prova a 0,4% O<sub>2</sub> in TC e LC
Tabella 4.7 Confronto tra i valori di selettività valutati nelle differenti condizioni operative

### Riferimenti bibliografici

- [1] Decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n.203 "Dpr 203 / 1988 (emissioni in atmosfera Testo vigente )" vol. 1988, 2003.
- [2] GARD Italia, 2020, "INQUINAMENTO ATMOSFERICO E CAMBIAMENTI CLIMATICI Elementi per una strategia nazionale di prevenzione",[Online].Available: http://www.salute.gov.it/imgs/C\_17\_pubblicazioni\_2945\_allegato.pdf.
- [3] G. Sitty and N. Taft, June 2016, "What Will the Global Light-Duty Vehicle Fleet Look Like Through 2050?".
- [4] G. Ferrari, 2016, "Motori a combustone interna", edizione 2, Esculapio, [ISBN: 8874889712]
- [5] W. L. Andreão, T. T. A. Albuquerque, and P. Kumar, "Excess deaths associated with fine particulate matter in Brazilian cities" *Atmos. Environ.*, vol. 194, no. September, pp. 71–81, 2018, doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.09.034.
- [6] T. T. Bui, D. Balasubramanian, A. T. Hoang, O. Konur, D. C. Nguyen, and V. N. Tran, "Characteristics of PM and soot emissions of internal combustion engines running on biomass-derived DMF biofuel: a review", *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–22, 2021, doi: 10.1080/15567036.2020.1869868.
- [7] L. Urán, J. Gallego, E. Bailón-garcía, A. Bueno-lópez, and A. Santamaría, "Applied Catalysis A, General in presence of NO" vol. 599, no. April, 2020.
- [8] W. Xia *et al.*, "Catalyzed Gasoline Particulate Filter (GPF) Performance: Effect of Driving Cycle, Fuel, Catalyst Coating", *SAE Tech. Pap.*, vol. 2017-Octob, 2017, doi: 10.4271/2017-01-2366.
- [9] 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, doi: 10.1016/j.burns.2010.03.007.
- [10] Enrico Oliva, 2018, "Calibrazione ottimale di una combustione diesel non convenzionale in un motore prototipale tramite l'applicazione di tecniche statistiche (Design of Experiments)", Tesi di Laurea, Politecnico di Torino.
- [11] S. Saravanan, G. Nagarajan, S. Anand, and S. Sampath, "Correlation for thermal NOx formation in compression ignition (CI) engine fuelled with diesel and biodiesel", *Energy*, vol. 42, no. 1, pp. 401–410, 2012, doi: 10.1016/j.energy.2012.03.028.
- [12] M. A. Galbiati, A. Cavigiolo, A. Effuggi, D. Gelosa, and R. Rota, "Mild combustion for fuel-NOx reduction" *Combust. Sci. Technol.*, vol. 176, no. 7, pp. 1035–1054, 2004, doi: 10.1080/00102200490426424.
- [13] C. Nali, Giacomo Lorenzini, 2005, "*Le piante e l'inquinamento dell'aria*", Edizione 3, Springer, Milano, Italia.
- [14] G. Oberdörster *et al.*, "Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain" *Inhal. Toxicol.*, vol. 16, no. 6–7, pp. 437–445, 2004, doi: 10.1080/08958370490439597.
- [15] "Particolato:Cos'è? Come si forma? Che problematiche crea?", 2021, <u>https://www.tecnosida.it/particolato-e-combustione</u>. (accessed May 23, 2021)
- [16] Elisa Balzarotti, 2020, "Emissioni inquinanti: guida agli standard europei" <u>https://www.cercaofficina.it/blog/emissioni-inquinanti-guida-agli-standard-europei/</u>. (accessed May 23, 2021)
- [17] Antonello Volza, "Engine Fuel Injection: l'importanza dell'iniezione nei motori"

https://vehiclecue.it/engine-fuel-injection-iniezione-nei-motori/19477/.(accessed May 23, 2021)

- [18] G.Comini, "Automobili e ambiente," 2016. <u>https://www.cism.it/media/filer\_public/27/0a/270ad36e-9e68-48c8-b61d-3071ce0f520f/auto\_amb\_downloads.pdf</u> (accessed Jun. 09, 2021).
- [19] Federica Ble, 2013 "Studio dell'effetto del "flash-boiling" sulla struttura degli spray di iniettori GDI", Tesi di laurea, Politecnico di Milano.
- [20] W. Y. Hernández, M. N. Tsampas, C. Zhao, A. Boreave, F. Bosselet, and P. Vernoux, "La/Sr-based perovskites as soot oxidation catalysts for Gasoline Particulate Filters" *Catal. Today*, vol. 258, pp. 525–534, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.12.021.
- [21] P. F. Flynn *et al.*, "Diesel combustion: An integrated view combining laser diagnostics, chemical kinetics, and empirical validation", *SAE Tech. Pap.*, no. 724, 1999, doi: 10.4271/1999-01-0509.
- [22] Paolo Locatelli, 2011,"Stato dell'arte dei veicoli ibridi",Tesi di Laurea, Politecnico di Milano.
- [23] J. Zhang, J. M. Richter, and C. Kaczmarek, "Catalysts for Post Euro 6 Plug-In Hybrid Electric Vehicles", *SAE Tech. Pap.*, vol. 2020-April, no. April, pp. 3151–3163, 2020, doi: 10.4271/2020-01-0354.
- [24] "Catalyzed Gasoline Particulate Filter (cGPF)" <u>https://ac.umicore.com/en/technologies/gasoline-particulate-filter/</u> (accessed May 23, 2021).
- [25] N. Russo. Piumetti Marco, 2017 "Notes on Catalysis for Environment and Energy" CLUT, Torino, [ISBN: 9788879924085].
- [26] A. Joshi, "Progress and outlook on gasoline vehicle after treatment systems" Johnson Matthey Technol. Rev., vol. 61, no. 4, pp. 311–325, 2017, doi: 10.1595/205651317X696306.
- [27] M. Laurenzi and R. Spigler, "Geometric effects in the design of catalytic converters in car exhaust pipes" *Math. Case Stud.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–20, 2018, doi: 10.1186/s40929-018-0018-2.
- [28] T. W. Chan, E. Meloche, J. Kubsh, D. Rosenblatt, R. Brezny, and G. Rideout, "Evaluation of a Gasoline Particulate Filter to Reduce Particle Emissions from a Gasoline Direct Injection Vehicle" SAE Int. J. Fuels Lubr., vol. 5, no. 3, pp. 1277–1290, 2012, doi: 10.4271/2012-01-1727.
- [29] D. Rathod, S. Onori, Z. Filipi, and M. Hoffman, "Experimental investigation of soot accumulation and regeneration in a catalyzed Gasoline Particulate Filter utilizing particulate quantification and gas speciation measurements", ASME 2018 Intern. Combust. Engine Div. Fall Tech. Conf. ICEF 2018, vol. 2, no. April 2019, 2018, doi: 10.1115/ICEF2018-9627.
- [30] M. Plachá *et al.*, "Pore-scale filtration model for coated catalytic filters in automotive exhaust gas aftertreatment", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 226, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1016/j.ces.2020.115854.
- [31] A. Joshi, "Review of Vehicle Engine Efficiency and Emissions", *SAE Tech. Pap.*, vol. 2020-April, no. April, pp. 2479–2507, 2020, doi: 10.4271/2020-01-0352.
- [32] Giovanna Tallarita, 2015, "Analisi delle proprietá di trasporto della perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> attraverso un dispositivo FET", Tesi di laurea, Universitá degli Studi di

Cagliari.

- [33] X. Zhu, K. Li, L. Neal, and F. Li, "Perovskites as Geo-inspired Oxygen Storage Materials for Chemical Looping and Three-Way Catalysis: A Perspective", ACS Catal., vol. 8, no. 9, pp. 8213–8236, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b01973.
- [34] S. Royer *et al.*, "Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: Dream or reality", *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 20, pp. 10292–10368, 2014, doi: 10.1021/cr500032a.
- [35] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, and V. Specchia, "The role of suprafacial oxygen in some perovskites for the catalytic combustion of soot", *J. Catal.*, vol. 217, no. 2, pp. 367–375, 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(03)00143-X.
- [36] Gabriele Viglianco, 2019, "Ossidazione catalitica del particolato mediante catalizzatori nanostrutturati a base di ceria", Tesi di laurea, Politecnico di Torino.
- [37] G. Pecchi, N. Escalona, I. T. Ghampson, and R. Morales, "Energy Production, Decontamination, and Hydrogenation Reactions over Perovskite-Type Oxide Catalyst" *Perovskite Mater. - Synth. Characterisation, Prop. Appl.*, 2016, doi: 10.5772/61522.
- [38] S. Gong, Z. Xie, W. Li, X. Wu, N. Han, and Y. Chen, "*Highly active and humidity resistive perovskite LaFeO3 based catalysts for efficient ozone decomposition*", vol. 241. Elsevier B.V., 2019.
- [39] H. Hosono *et al.*, "Exploration of new superconductors and functional materials, and fabrication of superconducting tapes and wires of iron pnictides", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 1–87, 2015, doi: 10.1088/1468-6996/16/3/033503.
- [40] E. Hernández, V. Sagredo, and G. E. Delgado, "Synthesis and magnetic characterization of LaMnO3 nanoparticles", *Rev. Mex. Fis.*, vol. 61, no. 3, pp. 166–169, 2015, doi: 10.5897/IJPS2015.4304.
- [41] A. Mishra and R. Prasad, "Preparation and application of perovskite catalysts for diesel soot emissions control: An overview", *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 56, no. 1, pp. 57–81, 2014, doi: 10.1080/01614940.2014.866438.
- [42] M. Pennetta, A. Trocciola, 2017, "Sinuessa, Un Approdo Sommerso Di Epoca Romana", Enea.
- [43] B. David, 2001, Commission on powder diffraction, "Structure Determination from Powder Diffraction Data".
- [44] L. K. Mireles, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF SIMS). Elsevier Ltd., 2017.
- [45] "Overview of the FESEM" <u>https://crea.wp.unisi.it/wp-content/uploads/sites/27/2020/06/FESEM\_Componenti-e-Funzionalit%C3%A0.pdf</u>, CREA (accessed May 23, 2021)
- [46] M. Genix, P. Vairac, and B. Cretin, "Local temperature surface measurement with intrinsic thermocouple", *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 48, no. 9, pp. 1679–1682, 2009, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2009.01.020.
- [47] M. Campari and S. Garribba, "The behavior of type K thermocouples in temperature measurement: The Chromel P-Alumel thermocouples", *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 42, no. 5, pp. 644–653, 1971, doi: 10.1063/1.1685192.
- [48] Valeria Di Sarli, Luciana Lisi, Almerinda Di Benedetto e Gianluca Landi, 2020, "Filtri anti-particolato per motori Diesel: problemi e soluzioni".

https://www.rivistaenergia.it/2020/03/motori-diesel-problemi-e-soluzioni-dei-filtri-antiparticolato/ (pp. 66-73), Energia 1.20, (accessed May 23, 2021).

- [49] 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, doi: 10.1016/j.apcata.2015.10.016.
- [50] M. I. Houchati, M. Ceretti, C. Ritter, and W. Paulus, "From T to T'-La2CuO4 via Oxygen Vacancy Ordered La2CuO3.5", *Chem. Mater.*, vol. 24, pp. 3811–3815, 2012.
- [51] William D. Callister Jr, "Scienza E Ingegneria dei Materiali. Una introduzione", 2007,[Online]. Available: <u>https://www.scribd.com/doc/125897331/William-D-callister-Jr-Scienza-E-ingegneria-dei-Materiali-Una-introduzione</u>.
- [52] P. Fleming, R. A. Farrell, J. D. Holmes, and M. A. Morris, "The rapid formation of La(OH)3 from La2O3 powders on exposure water vapor", J. Am. Ceram. Soc., vol. 93, no. 4, pp. 1187–1194, 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03564.x.
- [53] B. Kucharczyk, J. Okal, W. Tylus, J. Winiarski, and B. Szczygieł, "The effect of the calcination temperature of LaFeO3 precursors on the properties and catalytic activity of perovskite in methane oxidation", *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 2, pp. 2779–2788, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.299.
- [54] P. Norby, I. G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, and N. H. Andersen, "The crystal structure of lanthanum manganate(iii), LaMnO3, at room temperature and at 1273 K under N<sub>2</sub>", *J. Solid State Chem.*, vol. 119, no. 1, pp. 191–196, 1995, doi: 10.1016/0022-4596(95)80028-N.
- [55] J. Zhu, Z. Zhao, D. Xiao, J. Li, X. Yang, and Y. Wu, "Study of La2-xSrxCuO4 (x = 0.0, 0.5, 1.0) catalysts for NO + CO reaction from the measurements of O2-TPD, H2-TPR and cyclic voltammetry", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 238, no. 1–2, pp. 35–40, 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2005.03.036.
- [56] T. Wei, L. Jia, H. Zheng, B. Chi, J. Pu, and J. Li, "LaMnO3-based perovskite with insitu exsolved Ni nanoparticles: a highly active, performance stable and coking resistant catalyst for CO2 dry reforming of CH4", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 564, pp. 199–207, 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.07.031.
- [57] M. Mokhtar, A. Medkhali, K. Narasimharao, and S. Basahel, "Divalent Transition Metals Substituted LaFeO3 Perovskite Catalyst for Nitrous Oxide Decomposition", J. Membr. Sep. Technol., vol. 3, no. 4, pp. 206–212, 2014, doi: 10.6000/1929-6037.2014.03.04.3.
- [58] 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, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.06.006.

# Ringraziamenti

Alla mia famiglia. Papà, Mamma, Federico ...Le persone più lontane fisicamente ma più che mai vicine con il cuore... questo traguardo è Nostro.