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

Studio delle proprietà superficiali e catalitiche di nanoparticelle di palladio supportate su ossidi di cerio e praseodimio per l'ossidazione completa del metano



Relatori Prof.re Samir Bensaid Prof.re Marco Piumetti Dott. Enrico Sartoretti

> **Candidato** Antonino Giuseppe Munafò

Ottobre 2022

Indice

1 Stato dell'arte			'arte	7	
	1.1	Metan	o e sostenibilità	7	
	1.2	Ossidazione catalitica del metano			
1.3 Il ruolo del palladio e il suo comportamento redox		o del palladio e il suo comportamento redox	11		
		1.3.1	Meccanismo di ossidazione del metano su catalizzatori a		
			base palladio	13	
	1.4	1.4 Utilizzo della ceria come supporto per il palladio nell'ossidazio			
		del me	etano	14	
		1.4.1	La ceria	16	
		1.4.2	Ossidazione del metano su catalizzatori Pd/CeO_2	18	
		1.4.3	Meccanismi di disattivazione dei catalizzatori palladio/ceria	20	
		1.4.4	Effetto del doping della ceria con il praseodimio	20	
2	Stru	imenta	azione e metodi	23	
	2.1	Sintes	i dei catalizzatori	23	
		2.1.1	Sintesi dei supporti	23	
		2.1.2	Deposizione del palladio	24	
	2.2 Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori		che di caratterizzazione dei catalizzatori	25	
		2.2.1	Misura delle superficie specifica e distribuzione dimensio-		
			nale dei pori mediante adsorbimento fisico $\ .\ .\ .\ .$.	25	
		2.2.2	Microscopia elettronica a trasmissione (TEM) \ldots .	28	
		2.2.3	X-ray diffraction (XRD) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	29	
		2.2.4	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) $\ldots \ldots \ldots$	29	
		2.2.5	Spettroscopia FT-IR	30	
		2.2.6	Test di riduci bilità con metano in temperatura programmata $% \mathcal{T}_{\mathrm{e}}$	34	
2.3 Test di attività		35			

3	Risultati e discussione 37			
	3.1	Morfologia e area superficiale specifica dei campioni $\ldots \ldots \ldots$	37	
	3.2	Risultati analisi XRD	38	
	3.3	Risultati XPS	41	
	3.4	Analisi Spettroscopiche FT-IR	46	
		3.4.1 Invii di metano \ldots	46	
		3.4.2 Invii di H_2O	61	
		3.4.3 Invii di CO	67	
	3.5	Test di riducibilità a temperatura programmata	74	
	3.6	Test di attività catalitica	79	

Introduzione

Al giorno d'oggi, una delle maggiori preoccupazioni legate alla crescita economica e allo sviluppo sociale è il costante aumento della richiesta di consumo energetico; uno studio americano ha stimato essere del 28 % nel periodo dal 2015 al 2040 [1]. Nonostante i progressi che puntano alla sostituzione delle fonti fossili con risorse energetiche rinnovabili siano continui, la risposta immediata alla crescente domanda di energia rimane l'uso di risorse fossili [2].

Tra le fonti energetiche di origine fossile (gas naturale, carbone e petrolio), il gas naturale è quello più interessante data la sua maggiore densità energetica rispetto al carbone e al petrolio che determina, a parità di energia sviluppata, emissioni di CO_2 inferiori [3].

Pertanto, nel 2021, il gas naturale è stato riconosciuto dall'Unione Europea come risorsa sui cui puntare nel processo di transizione energetica [4]. L'obiettivo è di aumentare la produzione di bio-metano, ottenuto principalmente da processi di digestione anaerobica soddisfacendo i requisiti di sostenibilità in modo da sostituirlo al gas naturale di origine fossile mantenendo inalterata l'infrastruttura energetica.

Tuttavia, il metano (componente principale del gas naturale) è un potente gas ad effetto serra, con un *Global Warming Potential* (GWP) 28 volte superiore a quello della CO_2 se si considera un arco temporale di 100 anni [5]. Per questo motivo, le emissioni di metano nell'ambiente che accompagnano il suo utilizzo come combustibile vanno ridotte il più possibile. Le migliori tecnologie per abbattere le emissioni di metano dipendono dalla portata e composizione della corrente emessa. Qualora si debba trattare una corrente *lean*, cioè con bassa concentrazione di combustibili, la tecnologia più adatta è l'ossidazione catalitica.

Il lavoro di tesi sviluppato tratta lo studio e la caratterizzazione di catalizzatori a base di palladio supportato su ceria-praseodimia per identificare la composizione del supporto che presenta attività catalitica superiore e correlarla alle proprietà chimico-fisiche del campione. Il capitolo 1 propone una ricerca bibliografia necessaria per descrivere le problematiche legate alle emissioni di metano, le caratteristiche di un processo di ossidazione catalitica e i catalizzatori impiegati. Tra questi, i catalizzatori a base palladio sono riconosciuti come i più attivi per l'abbattimento del metano incombusto [6]. Nonostante ciò, molteplici studi sono condotti per comprendere quale sia la reale fase attiva durante il processo di ossidazione e come questa venga influenzata dalla tipologia di supporto sul quale depositare il palladio. L'utilizzo della ceria come supporto è promettente per migliorare la stabilità termica del catalizzatore e ridurne la disattivazione causata dalla decomposizione del palladio. Le specie PdO sulla superficie dell'ossido di cerio mostrano temperature di decomposizione più alte. Inoltre, le proprietà redox della ceria promuovono la ri-ossidazione del palladio migliorandone l'attività catalitica [7]. L'aggiunta del praseodimio nel supporto in ceria ha l'obiettivo di amplificare le interazioni palladio-supporto consentendo di mantenere il metallo nobile in una fase ossidata fino a temperature maggiori. In questo modo, si aumenta la stabilità termica del materiale rallentando la transizione redox PdO - Pd, la quale riduce sensibilmente l'attività catalitica ad alte temperature [8, 9].

Il capitolo 2 descrive la tecnica di preparazione impiegata per la sintesi dei catalizzatori, le analisi di caratterizzazione eseguite e i test catalitici. I supporti ceria-praseodimia sono stati preparati con sintesi idrotermale e identificati con la sigla Ce(100 - X)Pr(X) dove X indica la quantità di praseodimio presente in termini di percentuale atomica (X = 0, 10, 25, 50). Le nanoparticelle uniformi di palladio, aggiunto al 2 wt%, sono state depositate dal gruppo di ricerca guidato dal professore Cargnello presso l'università di Stanford.

Nel capitolo 3 sono esposti i risultati ottenuti dalle differenti analisi di caratterizzazione e dai test catalitici; quest'ultimi eseguiti sui seguenti catalizzatori: Pd/Ce100, Pd/Ce90Pr10, Pd/Ce75Pr25 e Pd/Ce50Pr50. Per ogni campione sono state eseguite analisi XRD, XPS e microscopia TEM per individuare le fasi presenti, la composizione superficiale, la dimensione dei cristalliti e quella delle particelle di palladio depositate. Una parte importante del lavoro sperimentale è stata l'analisi spettroscopica FT-IR che ha permesso lo studio delle interazioni tra molecole sonda specifiche e i campioni. In particolare, sono stati eseguiti degli invii di CH_4, H_2O e CO sui campioni ridotti in pastiglie, per comprendere il ruolo del supporto e del principio attivo. La riducibilità dei campioni è stata analizzata mediante $CH_4 - TPR$. Infine, sono stati effettuati i test catalitici in condizioni dry per identificare il campione maggiormente attivo e correlare i risultati alla caratterizzazione precedentemente condotta.

Capitolo 1

Stato dell'arte

1.1 Metano e sostenibilità

Tra i combustibili fossili, il gas naturale risulta l'alternativa più eco-sostenibile in quanto la sua combustione comporta ridotte emissioni di sostanze pericolose per l'uomo e per l'ambiente. La Figura 1.1 confronta le emissioni di CO_2 delle principali fonti fossili: il gas naturale comporta le minori emissioni grazie all'elevato rapporto H/C della molecola di metano che è il suo principale costituente [10].



Figura 1.1: Emissioni di CO_2 dei vari combustibili in Kg_{CO_2}/MWh di energia prodotta. Immagine tratta da [11].

Va sottolineato che anche la combustione del gas naturale in condizioni reali rilascia, oltre alla CO_2 , anche piccole quantità di ossidi d'azoto (NO_x) , anidride solforosa (SO_2) , monossido di carbonio(CO) e altri idrocarburi volatili. Tuttavia, le quantità sono comunque inferiori rispetto a quelle del carbone e del greggio, essendo questi formati da molecole più complesse e non si ha rilascio di particolato in ambiente. La Tabella 1.1 riassume le emissioni dei differenti combustibili fossili.

Inquinante	Gas naturale	Petrolio	Carbone
CO_2	117000	164000	208000
CO	40	33	208
NO_x	92	448	457
SO_x	1	1122	2591
Particolato	7	84	2744
Mercurio	0	0.007	0.016

Tabella 1.1: Confronto emissioni inquinanti da combustibili fossili in libbre per miliardo di Btu di energia. Immagine tratta da [12].

Nel processo di transizione energetica per uno sviluppo sostenibile intrapreso dalla comunità mondiale, il gas naturale è stato definito una risorsa "green" in quanto può essere in parte sostituito dal biogas, una miscela essenzialmente di $CH_4 e CO_2$, prodotto dal processo di digestione anaerobica di materiale organico. La composizione esatta del biogas dipende dal substrato organico di partenza e dal processo di produzione adottato. L'International Energy Agency (IEA) sostiene che nel 2040 sarà possibile raggiungere una richiesta del 40 % di biogas rispetto a quella totale di gas naturale [13] se si ottimizzeranno i processi di produzione di bio-metano.

Ad oggi il gas naturale è ampiamente utilizzato; i dati relativi al 2021 sul consumo di gas naturale negli Stati Uniti tratti dalla U.S. Energy Information Administration mostrano il suo impiego nei diversi settori (Figura 1.2), con un consumo totale annuo di 86000 miliardi di m^3 . Nel 2021 la generazione di energia elettrica ha rappresentato ben il 37% del consumo totale di gas naturale negli Stati Uniti. Il settore industriale utilizza questo vettore energetico come combustibile nei processi di riscaldamento, nei sistemi cogenerativi di produzione dell'energia, o come materiale di partenza nella sintesi di chemicals, fertilizzanti e idrogeno, con un utilizzo pari al 33% del gas naturale totale. I settori residenziale e commerciale hanno costituito rispettivamente il 15% e 11% del consumo totale. Il primo necessita di gas naturale per il riscaldamento delle abitazioni e

cottura dei cibi, mentre il secondo ne fa uso per il condizionamento di uffici e illuminazione stradale. Infine, il settore dei trasporti ha inciso circa per il 3%, impiegando il gas naturale nel settore automotive e per la rete di distribuzione dello stesso.



Figura 1.2: Settori di consumo del gas naturale negli Stati Uniti nel 2021. Immagine con dati tratti da [14].

Grazie ai processi catalitici si riescono ad ottenere buone conversioni ed elevate capacità di abbattimento relative alle emissioni di metano causate dall'utilizzo di tale gas come fonte di energia, raggiungendo gli obiettivi imposti a livello europeo e mondiale nei settori automotive e stazionario. Purtroppo però vi sono numerosi settori che rilasciano metano nell'atmosfera in modo incontrollato e senza essere soggetti ad alcuna regolamentazione; esempi sono l'agricoltura, l'allevamento o gli stessi rifiuti urbani. Questo rende il problema globale legato all'inquinamento dell'ambiente da metano molto ampio coinvolgendo in modo sinergico differenti campi di studio.

1.2 Ossidazione catalitica del metano

L'ossidazione catalitica a CO_2 è una tecnologia ampiamente utilizzata a livello industriale per l'abbattimento del metano che altrimenti verrebbe rilasciato in atmosfera. Il metano rientra in una classe di composti più ampi denominati VOC (Volatile organic compound). I VOC sono molecole considerate responsabili dello smog fotochimico, del cambiamento climatico e della formazione di ozono [15– 17]. Gli effetti conseguenti al loro rilascio sulla salute umana rappresentano un aumento del rischio di sviluppare determinate tipologie di cancro e malformazioni alla nascita [18].

Il controllo sulle emissioni dei VOC avviene con due differenti tecnologie: quelle per il loro recupero (ad esempio adsorbimento con carboni attivi, assorbimento con dei solventi, separazione con membrane o condensazione degli inquinanti) oppure quelle per la loro distruzione (ossidazione termica o catalitica). La scelta della tecnologia da utilizzare varia a seconda del contesto e della specifica applicazione. Generalmente, i processi di combustione sono più versatili e facilmente impiegati. L'ossidazione termica o comunemente la combustione è utilizzata per trattare portate medio-piccole e/o con elevate concentrazioni di VOC. I limiti dell'ossidazione termica sono legati alle elevate temperature richieste dal processo ($> 1000 \,^{\circ}C$, con il metano anche $1600 \,^{\circ}C$ [19]) e conseguentemente la necessità di utilizzare materiali termicamente resistenti a quelle temperature. Inoltre, è possibile generare degli ossidi di azoto, NO_x e, se il processo risulta incompleto, l'ossidazione può generare sottoprodotti tossici indesiderati.

La combustione catalitica, al contrario, è adatta per trattare portate elevate e/o con un basso contenuto di VOC (< 1 vol%), poiché la presenza di un sistema catalitico consente di far avvenire la completa ossidazione a temperature più basse comportando un risparmio energetico nel riscaldamento dei gas fino alla temperatura di esercizio (250 - 500 °C) [20]. L'efficienza energetica raggiunta dal sistema dipende dal design del reattore e dalla scelta dell'appropriato sistema catalitico; quest'ultimo se scelto adeguatamente permette di limitare la formazione di intermedi indesiderati.

La caratteristica fondamentale della molecola di metano è l'elevata stabilità: infatti, la regola generale valida per l'ossidazione dei VOC indica che la refrattarietà all'ossidazione aumenta al diminuire della lunghezza della catena carboniosa, al diminuire delle insaturazioni e al crescere del sostituenti alogenuri degli atomi di idrogeno. La molecola di metano ha un unico atomo di carbonio e non possiede né insaturazioni né sostituenti, questo la rende l'idrocarburo più stabile. Dunque, sebbene la reazione di ossidazione (equazione (1.1)) è termodinamicamente favorita ($\Delta H_{298\,K} = -192\,kcal/mol$) la sua cinetica è lenta.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \tag{1.1}$$

Questa è la condizione tipica in cui si applica un processo catalitico. In letteratura, è noto che i catalizzatori a base palladio sono i più attivi nell'ossidazione del metano [10, 21–23]. Vista l'elevata stabilità del metano, il catalizzatore deve essere sia attivo a basse temperature, almeno sotto i 400 °C, ma anche stabile ad alte temperature in quanto queste possono essere molto varie e raggiungere valori tali da creare problemi di decomposizione e/o sinterizzazione del catalizzatore impiegato.

1.3 Il ruolo del palladio e il suo comportamento redox

Il palladio insieme al platino, rutenio, iridio e osmio sono metalli nobili molto rari e costosi appartenenti ad un gruppo di materiali chiamati *Platinum Group metals* (PGMs). Questo gruppo è stato inserito nella lista dei Critical Raw Materials, ovvero una classe di materiali economicamente e strategicamente importanti per l'economia europea, difficilmente sostituibili, i cui giacimenti si trovano spesso al centro di questioni geopolitiche [24].

Questo spinge la ricerca verso la sostituzione di tali elementi con alternative più disponibili, sebbene vi siano delle applicazioni in cui il loro utilizzo risulta imprescindibile. Ad esempio, il settore automotive è oggi il principale mercato di impiego del palladio. Intorno agli anni 90', inizialmente grazie ad un calo del suo prezzo, il palladio è stato studiato come sistema catalitico ossidativo alternativo al platino da utilizzare nei catalizzatori a tre vie [25, 26]. Attualmente, il costo del palladio è superiore a quello del platino [27], tuttavia, rimane l'unica opzione che consente di rientrare nei limiti di emissioni previsti per le auto a metano data la sua eccezionale attività nell'ossidazione del metano. É quindi importante studiare supporti catalitici che minimizzino il consumo di palladio garantendo al contempo un'elevata attività e stabilità.

Nel corso degli anni 90', l'attenzione di molti ricercatori si è concentrata sullo studio del ruolo della transizione PdO \longleftrightarrow Pd⁰ per correlarlo al comportamento catalitico osservato. Oggi, è noto che questa trasformazione influisce negativamente sulla combustione catalitica del metano, ma l'attività del catalizzatore viene ripristinata in modo reversibile nel momento in cui avviene la ri-ossidazione del Pd [28, 29].

I meccanismi redox del Pd e le specie che si formano a causa di essi sono vari e influenzati da molteplici aspetti. Farrauto et al. [29] hanno proposto il modello mostrato in Figura 1.3 per la transizione ciclica in aria del PdO a Pd^0 su un supporto di allumina.



Figura 1.3: Meccanismo proposto da Farrauto et al. per il ciclo termico in aria dell'ossido di palladio a palladio metallico su un supporto in allumina. Immagine tratta da [29].

Le particelle di PdO (rappresentate da cerchi in bianco) si decompongo e agglomerano in Pd^0 (rappresentato con cerchi neri) a temperature superiori a $800 \,^{\circ}C$. Un raffreddamento sotto i $650 \,^{\circ}C$ causa una parziale ri-dispersione del PdO e la formazione di una miscela $PdOx-Pd/Al_2O_3$. Riscaldando a $785 \,^{\circ}C$ si ha la decomposizione delle specie PdO_x , mentre superando $800 \,^{\circ}C$ si ha la conversione completa di tutte le specie ossidate del palladio a Pd in una forma più aggregata [29].

Lo stesso gruppo di Farrauto et al. nel 1995 ha dimostrato che l'ampiezza dell'isteresi tra la temperatura di decomposizione e di riformazione del PdO e le stesse temperature di decomposizione (T_D) e riformazione (T_R) sono influenzate dalla natura del supporto [30], come mostrato in Tabella 1.2.

Catalant	Temperature °C			
Catalyst	T_{D}	$\mathbf{T}_{\mathbf{R}}$	$T_{\rm D}-T_{\rm R}$	
PdO/Al_2O_3	810	600	210	
PdO/Ta_2O_3	810	650	160	
PdO/TiO_2	815	735	80	
PdO/CeO_2	775	730	45	
PdO/ZrO_2	682	470	212	

Tabella 1.2: Confronto temperature di decomposizione e riformazione del PdO al variare della tipologia di supporto. Dati tratti da [30].

Dalla Tabella 1.2 appare evidente come la scelta del supporto abbia un ruolo fondamentale nel ritardare la riduzione e favorire la ri-ossidazione del palladio. I supporti che ne promuovono la ri-ossidazione, riducendo l'isteresi termica, migliorano l'attività catalitica del catalizzatore. Questo è uno dei motivi per cui i supporti a base ceria risultano molto promettenti e studiati per l'ossidazione del metano.

1.3.1 Meccanismo di ossidazione del metano su catalizzatori a base palladio

Attualmente non è ancora chiaro quali siano i siti attivi che contribuiscano maggiormente nell'ossidazione del metano, date le possibili specie di palladio che si formano in base alle condizioni di reazione e alle interazioni tra il palladio e il supporto scelto.

Nel meccanismo di reazione, il supporto ha sicuramente un ruolo centrale, almeno ad alte temperature. Infatti, è stato osservato uno scambio di ossigeno tra palladio e supporto attraverso dei test isotopici, cioè inviando isotopi di ossigeno e osservando nei prodotti quando questo è coinvolto in uno scambio [31]. La mobilità degli atomi d'ossigeno all'interno del supporto è un fattore che sicuramente influenza la reazione, perché consente il riempimento delle vacanze di ossigeno formatesi con l'ossigeno di bulk. La ceria è nota per avere questo comportamento. L'ossidazione sul Pd metallico e quella sul PdO seguono meccanismi differenti. Nel primo caso si può assumere valido un meccanismo di tipo Langmuir-Hinshelwood con adsorbimento competitivo di metano e ossigeno, mentre nel secondo caso la reazione avviene con un meccanismo redox di tipo Mars van Krevelen [5, 22]. I prodotti di reazione, CO_2 e H_2O , sono entrambi degli inibitori. La CO_2 deprime la velocità di reazione solo ad alte concentrazioni mentre l'effetto inibitore dell' H_2O è presente sopratutto a basse temperature [21].

Dato l'attuale stato della ricerca, non si conosce pienamente la fase attiva nell'ossidazione del metano. Nello studio di Farrauto et at. [29], gli autori osservano una perdita di attività con la formazione di Pd metallico, la quale viene parzialmente recuperata riducendo le temperature in seguito alla ri-ossidazione a PdO, pertanto propongono questa come fase attiva. In modo analogo Burch et al. [32] hanno confrontato catalizzatori $4 wt \% Pd/Al_2O_3$ pre-ridotti e pre-ossidati osservando come quest'ultimi abbiamo inizialmente un'attività superiore. Inoltre, i catalizzatori pre-ridotti mostrano un incremento di attività nel tempo corrispondente alla progressiva ossidazione del Pd metallico che diventa poi stazionaria quando il processo di ossidazione è completo.

Hellman et al. nel 2012 [33] hanno cercato di valutare la fase attiva nell'ossidazione del metano assumendo come rate-determining step la rottura del legame C-H del CH_4 . Dal calcolo su diverse facce esposte delle relative energie negli stati iniziali e finali hanno concluso che non vi sia una fase a minore energia di attivazione tra Pd e PdO. Diversamente Mayernick et al. [34] hanno indicato nuovamente la fase PdO come quella in cui l'energia di attivazione è inferiore. Quindi, nonostante non vi sia pieno consenso l'ipotesi più accreditata è che la fase PdO rappresenti il sito attivo per la rottura del legame C-H.

1.4 Utilizzo della ceria come supporto per il palladio nell'ossidazione del metano

Negli anni sono stati studiati diversi supporti per il palladio nell'ossidazione completa del metano [30, 35]. Essi possono essere classificati in:

- Inerti: silice o zirconia,
- Acidi o basi: alluminia o zeoliti,
- Attivi nel ciclo catalitico: ceria, titania.

La scelta del supporto deve considerare numerosi aspetti tra cui le interazioni con il metallo, la stabilità ad alte temperature e in presenza di acqua. É importante identificare se la reazione sia *structure sensitive* o meno, cioè se l'attività catalitica è influenzata dalla dimensione delle particelle di Pd e dall'orientazione dei piani cristallini.

Nuovamente i risultati appaiono contrastanti: alcuni studi sostengono che la combustione del metano sia indipendente dalla dimensione delle particelle [36, 37], altri il contrario [21].

Cargnello et al. [38] hanno riportato uno studio sistematico sull'effetto del supporto e delle dimensioni delle particelle. Gli autori hanno sintetizzato catalizzatori con nanoparticelle da 2 a 9 nm di Pd depositate su differenti supporti: MgO, Al_2O_3 , $SiO_2 \in Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$. I risultati ottenuti e qui riportati in Figura 1.4 indicano come non siano le particelle più piccole a garantire le velocità maggiori, bensì, particelle di dimensione tra i 4 e 5 nm. Gli autori suggeriscono che il rate determining step sia uguale per tutti i supporti testati a causa dei valori simili di energia di attivazione apparente ottenuti. Inoltre, la variazione dell'attività con la struttura del campione non è riconducibile ad una variazione nello stato di ossidazione del Pd da quanto ottenuto da prove spettroscopiche. L'effetto dei differenti supporti appare evidente nella misura delle velocità di reazione: il MgO ha delle prestazioni inferiori rispetto a Al_2O_3 , $SiO_2 \in Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, i quali mostrano simili risultati.



Figura 1.4: Turnover frequency (TOF) a 220 °C e energia di attivazione apparente di tutti i supporti testati con nanocristalli di palladio. Immagine tratta da [38].

Mentre, è interessante notare che non sono state osservate differenze sostan-

ziali nelle attività di Al_2O_3 , SiO_2 e $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$. Questo potrebbe indicare che le proprietà redox della ceria dopata con zirconia abbiano un ruolo marginale nel processo di reazione, non riportando variazioni rispetto ad un supporto con proprietà acide come l'allumina o inerte come la silice.

1.4.1 La ceria

La ceria è il nome comune per indicare la forma ossidata del cerio, un elemento appartenente alla famiglia dei lantanidi. La struttura della ceria è di tipo fluorite, cubica a facce centrate (Figura 1.5), in cui ogni ione Ce^{4+} è legato nel reticolo a otto anioni O^{2-} .



Figura 1.5: Struttura della ceria. Immagine tratta da [39].

Una proprietà fondamentale della ceria è il suo ciclo redox: essa è in grado di ridursi nella forma Ce_2O_3 o ossidarsi a CeO_2 a seconda delle condizioni in cui si trova. Ad esempio, trattata ad alte temperature in ambiente riducente, mantiene la sua struttura fluorite formando degli ossidi ridotti con vacanze di ossigeno molto reattive. Tali vacanze sono importanti per la capacità di conservare l'ossigeno (*Oxygen storage capacity*, OSC). Un'analisi di riducibilità in idrogeno eseguita sulla ceria mostra due tipici picchi (Figura 1.6): il primo relativo alla perdita degli atomi di ossigeno superficiali, che avviene chiaramente a temperature inferiori $450 - 500 \,^{\circ}C$, mentre il secondo picco a $900 \,^{\circ}C$ indica la riduzione degli atomi di bulk. La riducibilità è anche influenzata dall'area superficiale: al crescere della superficie specifica della ceria aumenta la sua riducibilità (Profilo A e B in Figura 1.6) [40].



Figura 1.6: $H_2 - TPR$ sulla ceria: A) Campione con area superficiale di $1 m^2/g$, B) Campione con area superficiale di $10 m^2/g$. Immagine tratta da [40].

La riducibilità della ceria può crescere in presenza di difetti o elementi dopanti se questi aumentano la mobilità di ossigeno. L'accoppiamento della ceria con un metallo nobile, favorisce l'instaurarsi di interazioni metallo-ceria che promuovono la riduzione della ceria e l'ossidazione del metallo. Come già mostrato nel paragrafo 1.3, la ceria riduce l'isteresi termica e stabilizza la fase PdO_x attraverso il trasferimento di ossigeno [30]. Per tale motivo assume il ruolo di "buffer di ossigeno" o "pompa di ossigeno" (Figura 1.7).



Figura 1.7: Schema promozione dell'ossidazione del Pd su supporto CeO_2/Al_2O_3 . Immagine tratta da [41].

È risaputo che le performances di un catalizzatore possono essere alterate attraverso l'ingegnerizzazione delle particelle e l'esposizione preferenziale di alcuni piani cristallini [42]. In particolare i piani (100), (110) e (111) sono quelli termodinamicamente favoriti, poiché il numero di coordinazione degli atomi in questi piani è inferiore rispetto a quello nel bulk. La reattività segue lo stesso ordine dell'instabilità dei piani, quindi (111) < (110) < (100).

Al variare dei piani cristallini esposti può variare anche la capacità di stoccaggio dell'ossigeno. Infatti, strutture che espongono maggiormente i piani (100) e (110) mostrano un OSC superiore, essendo più facilmente riducibili [43]. Nel caso della combustione del metano, in presenza di palladio, Li et al. [44] suggeriscono la preparazione di una forma ottaedrica lamellare di ceria mediante sintesi idrotermale per esporre i piani (110) che sono considerati favorevoli [41]. La deposizione dell'ossido di palladio nella ceria può portare alla formazione di due strutture differenti: una configurazione ottaedrica se l'ossido di palladio entra come sostituente nel reticolo cristallino, quindi come $Pd^{2+\delta}$ (con $0 < \delta < 2$), oppure una configurazione square planar laddove sia presente in superficie come Pd^{2+} . Quest'ultima è la configurazione più reattiva, in quanto maggiormente favorevole alla creazione di vacanze. [45].

La sostituzione di un atomo di Pd nella CeO_2 senza la creazione di vacanze di ossigeno corrisponde ad avere Pd^{4+} in coordinazione ottaedrica con O, mentre la formazione di una vacanza permette la transizione da Pd^{4+} a Pd^{2+} . Inoltre, quando il numero di vacanze eguaglia quello degli ioni di palladio incorporati, una rimozione ulteriore di ossigeno implica la riduzione da Ce^{4+} a Ce^{3+} degli atomi superficiali di cerio adiacenti a questa vacanza di O [46].

1.4.2 Ossidazione del metano su catalizzatori Pd/CeO_2

Il ruolo della ceria nel mantenere il palladio nella sua forma ossidata è ormai ben noto e legato principalmente alle proprietà redox della ceria. Per quanto riguarda l'ossidazione del metano, sono ancora molti gli studi incentrati sul comprendere/determinare la reale fase attiva nell'attivazione della molecola a bassa temperatura. Inoltre, a basse temperature il supporto non sembra avere un impatto rilevante sulla conversione del metano, che risulta quindi dipendere esclusivamente dall'attività del Pd.

Lo stato dell'arte trova consenso nel considerare la solution combustion system (SCS) come uno tra i metodi migliori per la sintesi di catalizzatori attivi e stabili nella reazione di ossidazione del metano [45]. Si ipotizza che questo sia legato alla formazione di una supercella Pd-O-Ce, in cui gli atomi di palladio sono sostituenti del reticolo e generano la formazione di vacanze di ossigeno reattive [47]. Nello studio di Trovarelli et al. [45], come mostrato in Figura 1.8, il campione sintetizzato mediante SCS è molto più attivo di quello ottenuto per incipient wettness impregnation (IWI).



Figura 1.8: Curve di conversione del metano per catalizzatori a base ceria: (a) 1 wt%Pd, (b) 1.7 wt%Pd. Sintesi SCS curva rossa, IWI curva azzurra e blu (in azzurro il campione con minor area superficiale). Immagine tratta da [45].

É stato riscontrato che migliorando l'interazione Pd-Ce è possibile garantire proprietà uniche per l'ossidazione del metano, talvolta anche superiori a campioni sintetizzati attraverso tecnica SCS. Ad esempio, Cargnello et al. [48] hanno sintetizzato un catalizzatore estremamente attivo costituito da nanoparticelle con struttura core-shell (cuore in palladio circondato da ceria e supportato su allumina funzionalizzata). Il catalizzatore core-shell, come mostrato nelle curve di conversione in Figura 1.9, risulta molto attivo e non evidenzia una diminuzione nell'attività durante sia il riscaldamento che il raffreddamento tipica della decomposizione PdO \rightarrow Pd tra 650 e 850 °C.



Figura 1.9: Conversione del metano per tre diversi catalizzatori: A) core-shell $Pd@CeO_2$ su allumina funzionalizzata, B) Pd/CeO_2 preparato per impregnazione; C) $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ preparato per impregnazione. Immagine tratta da [48].

Ciò rivela che uno studio approfondito sull'ottimizzazione delle interazioni Pd - Ce è indispensabile per ottenere dei catalizzatori più attivi nell'ossidazione del metano.

1.4.3 Meccanismi di disattivazione dei catalizzatori palladio/ceria

I principali effetti di disattivazione presenti nell'applicazione dei catalizzatori a base palladio nel settore automotive sono l'esposizione a veleni, in particolare i composti dello zolfo e il vapore. Ad alte temperature si possono poi verificarsi fenomeni di sinterizzazione, sia del supporto che del principio attivo, e l'indebolimento delle loro interazioni.

A causa di un adsorbimento selettivo sui siti del PdO, bastano concentrazioni di pochi ppm di composti solforati a disattivare il Pd. L'utilizzo della ceria come supporto aumenta la sensibilità in presenza SO_2 in quanto ne promuove la formazione di solfati stabili sui propri siti [10]. Tuttavia, questo non è penalizzante in quanto si ipotizza che la ceria attragga maggiormente lo zolfo agendo da "guardia" nella protezione dei siti di palladio che allora rimangono inalterati.

Il principale veleno del palladio resta però l'acqua, la quale risulta sempre presente nella corrente da trattare essendo uno dei prodotti della combustione del metano. La molecola d'acqua a basse temperature si lega ai siti PdO deprimendo l'attività catalitica. Studi cinetici hanno supposto che il rate determining step del processo di ossidazione del metano a bassa temperatura sia proprio il desorbimento delle molecole d'acqua dalla superficie di PdO e non la rottura del legame C-H [49]. Inoltre, in presenza di acqua è possibile ottenere la sinterizzazione delle specie di palladio che disattivano permanentemente il catalizzatore [50]. Recenti studi sostengono che l'inserimento di atomi di palladio nel reticolo della ceria garantisca una buona stabilità in presenza di acqua, analogamente l'utilizzo di strutture core-shell potrebbe preservare i siti di palladio e prevenirne la disattivazione.

1.4.4 Effetto del doping della ceria con il praseodimio

Ultimamente, lo studio di sistemi catalitici contenenti praseodimio è aumentato grazie all'effetto positivo che esso genera sulla ceria. L'ossido di praseodimio ha una struttura cubica a facce centrate identica a quella della ceria [51]. Il suo utilizzo aumenta la riducibilità della ceria pura e ne favorisce la ri-ossidazione,

sfruttando una maggiore mobilità dell'ossigeno nel reticolo [8, 52, 53]. In particolare, l'utilizzo di supporti ceria-praseodimia è risultato promettente nell'aumentare la stabilità termica dei catalizzatori al palladio per la combustione del metano [47, 53], motivo per il quale il presente lavoro di tesi si concentra proprio su questa tipologia di catalizzatore.

Capitolo 2

Strumentazione e metodi

2.1 Sintesi dei catalizzatori

I supporti catalitici testati sono stati preparati con la tecnica di sintesi idrotermale utilizzando la soda come agente precipitante e i rispettivi nitrati come precursori del $Ce \ e \ Pr$. La successiva deposizione delle particelle di palladio è stata condotta dal gruppo di ricerca guidato dal professore Cargnello. I supporti e i catalizzatori a base palladio sono indicati rispettivamente con Ce(100 - X)Pr(X) $e \ Pd/Ce(100 - X)Pr(X)$, dove X indica la percentuale atomica di praseodimio presente (X = 0, 10, 25, 50).

2.1.1 Sintesi dei supporti

Per sintetizzare i supporti è stato preparato l'agente precipitante, una soluzione 8 M di soda, ottenuta pesando 48 g di NaOH e 70 mL di acqua deionizzata. L'NaOH è stato pesato e posto in un becher con un'ancoretta magnetica lasciandolo in agitazione per almeno 10 minuti fino ad ottenere una soluzione trasparente. Le soluzioni di nitrati di cerio e praseodimio $(Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ e $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$, per un totale di 20 mmol di cationi di Ce e/o Pr, sono state preparate pesando le opportune quantità a seconda della composizione desiderata e trasferendole insieme a 10 mL di acqua in un becher, anch'esso agitato. Attraverso l'uso di una pipetta, la soluzione di nitrati è stata aggiunta una goccia al secondo alla soluzione di soda mantenuta in agitazione. Dopo questa prima fase, la soluzione è stata lasciata in agitazione per un'ora.

Trascorso il tempo necessario, il becher è stato riempito con acqua distillata fino a raggiungere un volume di 150 mL. La miscela è stata poi trasferita nel-

l'apposito contenitore di teflon dell'autoclave e posta nel forno impostando una rampa di $3 \,^{\circ}C/min$ fino a $180 \,^{\circ}C$ con un tempo di residenza di $24 \, h$. Una volta raffreddata, l'autoclave è stata aperta e la soluzione contenuta è stata versata in quattro provette *falcon*, riempendole con $40 \, mL$ di soluzione ciascuna (l'ultima è stata completata con acqua distillata per portarla a $40 \, mL$).

Successivamente sono stati eseguiti lavaggi con acqua ed etanolo e centrifugazione dei campioni. Le provette sono state centrifugate a 4500 rpm per 5 minuti, raccogliendo e rimuovendo il surnatante separato. Le *falcon* sono state riportate ad un volume di circa 40 mL utilizzando l'etanolo. Dopo aver risollevato la polvere nelle *falcon* è stato ripetuto il processo di centrifugazione. Terminata la prima fase di lavaggio con etanolo, sono stati ripetuti i passaggi precedenti ma con acqua deionizzata e seguente centrifugazione. Le provette sono poi state lasciate ad essiccare una notte a 70 °C. Dopo l'essiccamento, la polvere è stata pestata delicatamente in un mortaio per ridurre i granuli più grandi e versata in un crogiolo per la calcinazione. La calcinazione è stata condotta a 650 °C per 4 ore con una rampa termica di 10 °C/min.

La Figura 2.1 presenta i vari stadi del processo di sintesi dei supporti.



Figura 2.1: Principali fasi di sintesi dei supporti.

2.1.2 Deposizione del palladio

Il palladio è stato depositato in nanoparticelle uniformi di dimensione pari a circa 4 nm per un contenuto totale pari al 2 wt% di catalizzatore presso l'università di Stanford ad opera del gruppo di ricerca guidato dal professor Cargnello. I

campioni sono stati poi sottoposti ad un secondo processo di calcinazione a $700\,^{\circ}C$ per $30\,secondi$ con una rampa termica di $10\,^{\circ}C/min$. La Figura 2.2 riassume i campioni sintetizzati.

Supporti	Catalizzatori al Palladio
Sintesi idrotermale Calcinazione a 650 °C (4h)	Pd 2 wt% Calcinazione a 700 °C (30s)
Ce100	Pd/Ce100
Ce90Pr10	Pd/Ce90Pr10
Ce75Pr25 →	Pd/Ce75Pr25
Ce50Pr50 →	Pd/Ce50Pr50

Figura 2.2: Catalizzatori sintetizzati.

2.2 Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori

La caratterizzazione di un catalizzatore eterogeneo è fondamentale per interpretare e correlare la sua attività alle proprietà fisiche e chimiche. La morfologia, l'area superficiale, la dimensione e la distribuzione dimensionale delle particelle e dei pori, la composizione elementare e lo stato d'ossidazione dei suoi elementi sono alcuni dei fattori altamente influenzanti l'attività di un catalizzatore. Nei successivi paragrafi verranno illustrate le tecniche di caratterizzazione che sono state impiegate in questo lavoro.

2.2.1 Misura delle superficie specifica e distribuzione dimensionale dei pori mediante adsorbimento fisico

Un catalizzatore solido viene classificato come solido poroso o non poroso in base al valore dell'area superficiale specifica, cioè se questa è superiore o inferiore a $1m^2/g$. I solidi porosi sono suddivisi a seconda della dimensione dei pori (d_p) in:

- Microporosi: $d_p < 2 nm$,
- Mesoporosi: $2 nm < d_p < 50 nm$,
- Macroporosi: $d_p > 50 nm$.

La misura più semplice della superficie specifica di un catalizzatore solido viene condotta sfruttando un processo di adsorbimento fisico sulla superficie del campione. L'adsorbato comunemente utilizzato è l'azoto e la misura viene condotta a 77 K, temperatura di condensazione dell'azoto a pressione atmosferica. Inviando volumi noti di azoto, grazie alla differenza di pressione misurata a seguito dell'adsorbimento fisico caratterizzato da deboli interazioni di tipo Van der Waals, si riesce a risalire al volume di azoto adsorbito dal campione. Attraverso la relazione matematica introdotta da Brunauer-Emmett-Teller, nota come equazione BET (2.1), si risale al volume adsorbito da un monostrato V_m .

$$\frac{P}{V_a(P-P^0)} = \frac{(C-1)P}{V_m C P^0} + \frac{1}{V_m C}$$
(2.1)

con P pressione di equilibrio dell'adsorbato, P^0 pressione di saturazione del liquido alla temperatura di esercizio, V_a volume di N_2 adsorbito e C una costante che dipende dalla differenza delle entalpie di adsorbimento tra i diversi *layers*.

Noto il volume specifico adsorbito dal singolo strato, grazie all'equazione dei gas perfetti si calcola il numero di moli di N_2 , n_m , e da qui la superficie specifica del campione, mediante l'equazione (2.2):

$$S_{BET} = n_m A_m N, (2.2)$$

dove A_m è l'area occupata da una molecola di N_2 , N è il numero di Avogadro.

Il risultato dell'analisi di adsorbimento con N_2 è un'isoterma di adsorbimento, un grafico che riporta il volume specifico adsorbito al variare della pressione parziale, cioè il rapporto tra la pressione assoluta e la pressione di saturazione a quella temperatura. In accordo con la classificazione IUPAC sono riconosciute sei tipologie differenti di isoterme di adsorbimento (Figura 2.3):

- Tipo I: isoterma di Langmuir caratteristica di materiali microporosi con adsorbimento su un singolo strato,
- Tipo II: isoterma propria di materiali non porosi o macroporosi in cui l'adsorbimento avviene inizialmente su un singolo strato per poi espandersi su più strati,
- Tipo III: isoterma con concavità opposta tipica dei materiali non porosi in cui non si ha la formazione di un singolo strato di molecole poiché queste si adsorbono preferenzialmente su altre molecole fisisorbite,

- Tipo IV: isoterma di adsorbimento caratteristica dei materiali mesoporosi in cui la formazione del singolo strato è seguita dal riempimento dei pori. Inoltre, è presente un'isteresi di adsorbimento legata alla condensazione capillare nei pori, la cui forma dipende dalla morfologia dei pori del campione,
- Tipo V: isoterma di adsorbimento di materiali mesoporosi poco comune, in cui le interazioni adsorbato-adsorbente sono deboli e non si ha la formazione del monostrato di adsorbimento,
- Tipo VI: isoterma di adsorbimento di materiali disomogenei non porosi in cui l'adsorbimento avviene per steps.



Figura 2.3: Tipologie di isoterme di adsorbimento. Immagine tratta da [54].

La procedura operativa dell'analisi consiste nell'introduzione di un quantitativo noto di campione in una buretta. Il campione viene pre-trattato in temperatura, in condizioni di vuoto o con un gas inerte (ad esempio, He o N_2), per favorire il desorbimento delle specie contaminanti presenti sulla superficie del campione. Dalla differenza tra il peso iniziale e il peso dopo il pre-trattamento si risale al quantitativo di contaminati rimossi e conseguentemente al peso effettivo del campione a cui riferire i risultati ottenuti. Dopo il pre-trattamento, il campione viene raffreddato prima a temperatura ambiente e poi portato a 77 K, immergendolo in un dewar di azoto liquido. Lo strumento esegue così la prova inviando volumi noti di azoto nella buretta e riportando il volume specifico fisisorbito in funzione della pressione assoluta o relativa dell'azoto inviato. La misura della distribuzione della dimensione dei pori è valutata con l'algoritmo di Barett, Joyner e Halenda, (BJH). Esso sfrutta i risultati delle isoterme di adsorbimento sperimentali e il modello di riempimento dei pori di Kelvin per ottenere la dimensione dei pori e la loro distribuzione, assumendo porosità ciilindriche. Lo strumento utilizzato per condurre le prove è il Micromeritics Tristar II 3020 riportato in Figura 2.4.



Figura 2.4: Analizzatore Micromeritics Tristar II 3020.

2.2.2 Microscopia electronica a trasmissione (TEM)

La microscopia TEM (*Trasmission Electron Microscopy*) permette di esaminare le strutture dei materiali fino alla dimensione atomica e contemporaneamente di ottenere informazioni cristallografiche di campioni micrometrici. Le immagini ad altissima risoluzione (con una scala di frazioni di nanometri) sono prodotte dal fascio di elettroni ad alta energia, fino a $100 \, keV$, che attraversa il campione ridotto ad uno spessore compreso tra $50 \, e \, 500 \, nm$, e viene trasmesso su uno schermo a fluorescenza.

2.2.3 X-ray diffraction (XRD)

L'X-ray diffraction spectroscopy, XRD, è una tecnica spettroscopica non distruttiva usata per caratterizzare materiali cristallini. Essa fornisce informazioni sulle strutture, fasi, orientamento preferenziale dei piani cristallini e sulla dimensione media dei grani. I picchi di diffrazione dei raggi-X sono prodotti dall'interferenza costruttiva di un fascio di raggi-X monocromatici diffratti in corrispondenza di angoli specifici da ciascun piano reticolare del campione. L'interazione dei raggi incidenti con il campione produce un'interferenza costruttiva quando viene soddisfatta la legge di Bragg (2.3):

$$n\,\lambda = 2\,d\,\sin\theta\tag{2.3}$$

dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda dei raggi-X, d è la distanza tra i piani cristallini e θ è l'angolo di diffrazione.

Il risultato dell'analisi XRD è un pattern di diffrazione in cui si riportano l'intensità dei raggi X diffratti in funzione dell'angolo di diffrazione: ad ogni picco presente è possibile associare una tripletta di indici di Miller che corrispondono ad uno specifico piano cristallino. Le fasi presenti sono identificate attraverso il confronto con i diffrattogrammi dei campioni già studiati e collezionati in un database. La dimensione media dei cristalliti, altra informazione utile ricavabile dai diffrattogrammi, è calcolata attraverso la formula di Debye-Scherrer, riportata in equazione (2.4):

$$D = \frac{k\,\lambda}{b\,\cos\theta}\tag{2.4}$$

dove k è un indice della sfericità dei grani cristallini, generalmente assunta pari a 0.9, b è la larghezza a metà altezza del picco più intenso.

Le analisi XRD sono state eseguite con un diffrattometro Philips X'Pert PW3040 usando una radiazione a base di Cu $k\alpha$ caratterizzata da una lunghezza d'onda di 0.15419 nm La misura è stata condotta in un range di angolo 2θ tra i 20° e 80°, un passo di 0.013° e un tempo di acquisizione di 0.2 s per step angolare. I picchi sono stati attribuiti consultando i *Powder Diffraction Files* dal International Centre of Diffraction Data (ICDD).

2.2.4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

L'analisi X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, consente di valutare la composizione elementare superficiale di un campione e lo stato di ossidazione medio degli elementi sulla superficie del campione. Essa prevede che il campione venga irradiato con fotoni di raggi X monocromatici che sono in grado di penetrare solo gli strati atomici superficiali del materiale. La profondità analizzata non è superiore a 10 nm in quanto i raggi usati sono meno energetici di quelli usati nell'analisi XRD. Esistono analisi XPS di profondità eseguite variando l'angolo d'incidenza dei raggi o ripetendo l'analisi più volte rimuovendo via via gli stati superficiali del campione (in questo casi il test diventa distruttivo). L'analisi è basata sull'effetto fotoelettrico scoperto da Hertz nel 1887, secondo il quale gli elettroni possono assorbire i fotoni incidenti, ottenendo sufficiente energia per sfuggire all'attrazione del nucleo e allontanarsi dalla superficie del campione. L'energia cinetica (E_k) con cui i fotoelettroni raggiungono il detector fuggendo dal campione è legata all'energia dei fotoni incidenti $(h\nu)$ che colpiscono l'elettrone e all'energia di legame (*binding Energy*, E_b) dall'equazione (2.5):

$$E_k = h\nu - E_b \tag{2.5}$$

Dalle binding Energies specifiche per ogni elemento si risale alla composizione elementare superficiale del campione. Le informazioni sull'intorno chimico vengono ottenute rilevando la variazione della E_b osservata rispetto a quella di riferimento, chemical shift, la quale è generalmente compresa tra 0 e 1 eV.

Lo strumento utilizzato per eseguire le analisi è stato un XPS PHI 5000 VersaProbe instrument(con band-pass energy =187.85 eV, take-off angle =45 ° e un diametro del fascio di raggi-X di 100.0 μm).

2.2.5 Spettroscopia FT-IR

La spettroscopia infrarossa è una tecnica di analisi ben conosciuta per l'identificazione e l'analisi strutturale di composti chimici. I picchi degli spettri IR di un campione rappresentano l'eccitazione associata ai modi vibrazionali delle molecole nel campione, e in particolare, possono essere associati ai vari gruppi funzionali e legami chimici presenti. L'assorbimento a livello molecolare della radiazione elettromagnetica nella regione dell'infrarosso promuove la transizione a stati eccitati dei livelli energetici vibrazionali e rotazionali. Il trattamento quanto-meccanico della vibrazione molecolare porta alla quantizzazione dei livelli energetici vibrazionali, la cui energia è pari a:

$$E_k = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \qquad \text{con } v = 0, 1, 2, 3, \dots \qquad (2.6)$$

dove h è la costante di Planck, v è il numero quantico vibrazionale, ν è la frequenza della vibrazione.

Una molecola assorbirà la radiazione incidente solo quando essa avrà una frequenza pari a quella del moto vibrazionale della molecola. Inoltre, non tutte le vibrazioni molecolari sono sensibili alla radiazione infrarosso; si parla di moto vibrazionale IR attivo solo se l'eccitazione provoca una variazione del momento di dipolo della molecola. Pertanto, molecole diatomiche omonucleari come N_2 e O_2 risultano non attive all'IR in quanto possiedo momento di dipolo nullo.

La spettroscopia FT-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy) è basata sull'interferometria, pertanto differisce dalla tradizionale spettroscopia infrarossa a dispersione. In particolare, viene sfruttato il principio ottico dell'interferometro di Michelson (Figura 2.5): esso sfrutta un separatore per dividere in due parti il fascio di radiazione proveniente dalla sorgente, una viene riflessa da uno specchio fisso mentre l'altra da uno in movimento. Quando i due fasci sono riflessi, si ricombinano al separatore di fascio, producendo un'interferenza costruttiva/distruttiva a seconda del differente cammino percorso dai due fasci. Il fascio ricongiunto attraversa il campione e raggiunge un detector.

Quando l'energia infrarossa è stata assorbita, le fluttuazioni nell'intensità dell'energia raggiungono il detector e formano l'interferogramma. Esso contiene tutte le informazioni necessarie per produrre lo spettro infrarosso del campione ma nel dominio del tempo. Quindi, per estrapolare le informazioni l'interferogramma viene convertito nel dominio delle frequenze attraverso la trasformata di Fourier.



Figura 2.5: Diagramma schematico di uno spettrometro FT-IR. Immagine tratta da [55].

Il risultato di un'analisi IR è uno spettro in cui si riportano l'intensità di assorbimento in funzione del numero d'onda, definito in equazione (2.7) e proporzionale alla differenza di energia tra lo stato non eccitato e il primo stato vibrazionale eccitato.

$$\kappa = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{2.7}$$

Sono state eseguite tre differenti tipologie di analisi FT-IR con metano, acqua e monossido di carbonio utilizzando uno spettrometro Bruker Invenio S con un detector MCT (Figura 2.6).



Figura 2.6: Spettrometro FT-IR e linea a vuoto utilizzati.

Gli spettri sono stati acquisiti in assorbanza nella regione da 4000 a 800 cm^{-1} con una risoluzione degli spettri di $2 cm^{-1}$. Ogni campione è stato preparato in pastiglie con densità di $10 - 60 mg/cm^2$ pressando la polvere catalitica a 4.5 - 5 bar. Le pastiglie sono state poi trasferite in una cella porta-campione in oro (Figura 2.7) e successivamente il porta campione è introdotto nella cella IR. Per condurre i test sono state utilizzate due differenti celle IR a seconda della temperatura alla quale svolgere il test (Figura 2.8).



Figura 2.7: Cella portacampione in oro.

La procedura operativa e il pre-trattamento eseguito sono stati differenti a seconda della molecola sonda inviata:

- Invii di metano. Ogni campione è stato pre-trattato a $300 \,^{\circ}C$ collegando la cella IR ad una linea a vuoto (pressione operativa di $10^{-4} \, mbar$) per $30 \, min$ con una rampa termica di $5 \,^{\circ}C/min$. Dopo il pre-trattamento, il sistema è stato raffreddato a temperatura ambiente e poi la cella contenente il campione è stata portata a 77 K usando N_2 liquido e riempendo la cella con He per sfruttare la sua elevata conducibilità termica. Quando la cella ha raggiunto i 77 K è stato rimosso l'elio e si è iniziato a inviare progressivamente del CH_4 prendendo degli spettri fino alla pressione di $23 \, mbar$. Terminati gli invii, sono state eseguite delle espansioni controllate fino a $0.01 \, mbar$ di CH_4 .
- Invii di acqua. Gli invii di H_2O sono stati eseguiti solo sui campioni contenenti il palladio per individuare le interazioni che le molecole d'acqua stabiliscono con il Pd e l'idrofilia dei campioni. Tutti i campioni sono stati pre-trattati in vuoto (pressione operativa di $10^{-4} mbar$) a $350 \,^{\circ}C$ per 30 min, riscaldandoli con una rampa termica di $5 \,^{\circ}C/min$. Dopo il pretrattamento, la cella IR contenente il campione è stata raffreddata a temperatura ambiente. Il sistema è stato poi collegato ad un pallone d'acqua inviando progressivamente quantitativi crescenti di H_2O fino a raggiungere una pressione in cella di 13 mbar; successivamente, sono state eseguite le espansioni controllate rimuovendo l' H_2O e prelevando gli spettri fino a raggiungere la pressione di 0.01 mbar. Quindi, si è lasciato degasare completamente il sistema acquisendo degli spettri ad intervalli di tempo regolari (5, 15, 30 $e \, 60 \, min$) al fine di rimuovere tutte le molecole d' H_2O adsorbite.
- Invii di monossido di carbonio. Per realizzare gli invii di CO, i campioni, preparati in pastiglie, sono stati sottoposti a due diversi pre-trattamenti:
 - 1. Trattamento di degas a 300 °C per 30 min, riscaldando i campioni con una rampa termica di 5 °C/min,
 - 2. Trattamento di riduzione in H_2 . In questo caso il pre-trattamento è suddiviso in varie parti:
 - -Trattamento di degas
a $300\,^\circ C$ per $15\,min,$ con un rampa termica d
i $5\,^\circ C/min,$

- Ossidazione completa dei campioni a 300 °C con 40 mbar di O_2 per 20 min,
- -Trattamento di degas
a $300\,^\circ C$ per $15\,min,$
- Riduzione dei campioni a $300 \,^{\circ}C$ con $40 \, mbar$ di H_2 per $60 \, min$,
- -Trattamento di degas a 300 °C per $15\,min.$

Terminato il pre-trattamento il sistema è stato raffreddato fino alla temperatura necessaria per la prova. Per ogni tipologia di pre-trattamento sono state eseguite due prove: una a 77 K e l'altra a temperatura ambiente per individuare eventuali differenze nelle modalità di adsorbimento del monossido di carbonio sui campioni testati. Le prove sono state condotte sui campioni contenenti il palladio e su un unico supporto per poter isolare il contributo del palladio da quello del supporto.



Figura 2.8: Immagini celle IR: (a) cella per analisi a temperatura ambiente, (b) cella per analisi a 77 K.

2.2.6 Test di riducibilità con metano in temperatura programmata

Lo studio della riducibilità dei campioni è stato condotto mediante delle analisi a temperatura programmata con CH_4 . Il test condotto prevede l'utilizzo di un reattore in quarzo ad U in cui si inserisce un quantitativo di campione pari a 120 mg posizionando la termocoppia immediatamente sopra il letto catalitico. Il test di riducibilità si compone di tre fasi:

- 1. **Pre-trattamento ossidativo**. Si inviano $50 \, mL/min$ di una corrente di composizione $2 \, vol \% O_2/N_2$ mentre si esegue un ciclo di riscaldamento (da T_{amb} a $500 \,^{\circ}C$) e di raffreddamento (da $5001,^{\circ}C$ a T_{amb}) con una rampa termica di $10 \,^{\circ}C/min$.
- 2. Trattamento riducente. Si inviano 50 mL/min di una corrente di composizione $0.39 vol\% CH_4/N_2$ mentre si esegue un ciclo di riscaldamento (da T_{amb} a $550 \,^{\circ}C$) e di raffreddamento (da $550 \,^{\circ}C$ a T_{amb}) con una rampa termica di $10 \,^{\circ}C/min$.
- 3. Post-trattamento ossidativo. Si inviano $50 \, mL/min$ di una corrente di composizione $2 \, vol \% O_2/N_2$ mentre si esegue un ciclo di riscaldamento (da T_{amb} a $500 \,^{\circ}C$) e di raffreddamento (da $500 \,^{\circ}C$ a T_{amb}) con una rampa termica di $10 \,^{\circ}C/min$.

2.3 Test di attività

L'attività catalitica dei catalizzatori nell'ossidazione del metano incombusto è stata valutata confrontando le curve di conversione. Le prove catalitiche sono state eseguite in un reattore in quarzo a forma di U. Il letto catalitico, formato da una miscela di 50 mg di catalizzatore e 150 mg di SiC, è posizionato sopra a della lana di quarzo ad un altezza tale per cui il letto termini immediatamente sotto l'estremità della termocoppia inserita nel reattore. La polvere di SiC viene introdotta e miscelata con quella del campione per diluire il catalizzatore ed evitare la presenza di hotspots termici.

Il test catalitico è stato preceduto da un pre-trattamento ossidativo per rimuovere eventuali contaminanti adsorbiti sulla superficie del catalizzatore. Il pre-trattamento è stato condotto con $80 \, mL/min$ di aria $(21 \, vol\%O_2/N_2)$ a $100 \,^{\circ}C$ per $30 \, min$ raggiunti con una rampa termica di $5 \,^{\circ}C/min$. La prova catalitica è composta da due cicli identici di riscaldamento (da temperatura ambiente fino a $550 \,^{\circ}C$) e di raffreddamento (da $550 \,^{\circ}C$ a temperatura ambiente), al fine di identificare eventuali variazioni di attività del campione dopo il primo ciclo, in cui si inviano $150 \, mL/min$ di una corrente formata da $0.3 \, vol\%$ di CH_4 ,
1.2 vol% di O_2 in N_2 . La portata uscente dal reattore è stata analizzata attraverso due analizzatori in continuo: un analizzatore infrarosso non dispersivo, ABB AO2020, per la concentrazione di CH_4 , CO, CO_2 e un analizzatore paramagnetico, Emerson XStream X2GP, per la concentrazione di O_2 . La conversione è stata calcolata attraverso l'equazione 2.8:

$$Conversione = \frac{C_{CH_{4in}} - C_{CH_4}}{C_{CH_{4in}}}$$
(2.8)

Nota la conversione sono stati confrontati i risultati diagrammando le curve di conversione, cioè la conversione ottenuta in funzione della temperatura del letto catalitico. Per completare le prove di attività si è eseguito un altro test identico raggiungendo però la temperatura di 700 °C per osservarne il comportamento dei campioni ad alte temperature.

Capitolo 3

Risultati e discussione

3.1 Morfologia e area superficiale specifica dei campioni

Tutti i campioni sono stati sottoposti ad una prova di fisisorbimento con N_2 per individuarne l'area superficiale specifica e il volume dei pori. Inoltre, è stata utilizzata la microscopia TEM sui catalizzatori per osservare la struttura cristallina, la dimensione dei cristalliti e quella dei clusters di palladio depositati. La Tabella 3.1 mostra i risultati ottenuti dalla prova di fisisorbimento con N_2 : l'area superficiale specifica cresce al crescere del contenuto di praseodimio, indicando un fenomeno di minore agglomerazione dei cristalliti.

Sample	$\mathbf{S_{BET}}~(\mathbf{m^2/g})$	$\mathbf{S}_{\mathbf{BET}}$ error	Pore volume (cm^3/g)
Ce100	5.1	0.0456	0.0198
Ce90Pr10	6.5	0.0406	0.0214
Ce75Pr25	8.2	0.0222	0.0206
Ce50Pr50	10.0	0.0255	0.0287

Tabella 3.1: Risultati fisisorbimento N_2 sui supporti.

I risultati dei campioni con il palladio (Tabella 3.2) presentano lo stesso andamento di quelli dei supporti. Confrontando i supporti e i relativi catalizzatori, a parità di composizione, i primi presentano un'area superficiale specifica superiore. Questo comportamento è dovuto al doppio processo di calcinazione al quale sono stati sottoposti i campioni con il palladio, il quale inevitabilmente ne ha ridotto maggiormente l'area superficiale.

Sample	$\mathbf{S_{BET}}~(\mathbf{m^2/g})$	$\mathbf{S}_{\mathbf{BET}}$ error	Pore volume (cm^3/g)
Pd/Ce100	3.3	0.0306	0.0240
Pd/Ce90Pr10	6.2	0.0228	0.0275
Pd/Ce75Pr25	7.2	0.0227	0.0303
Pd/Ce50Pr50	9.6	0.0362	0.0411

Tabella 3.2: Risultati fisisorbimento N_2 sui catalizzatori.

In generale è possibile affermare che i valori delle aree superficiali specifiche e del volume dei pori evidenziano come i campioni studiati siano poco porosi. Le immagini dei catalizzatori ricavate con la microscopia TEM, Figura 3.1, mostrano le dimensioni e la forma dei cristalli degli ossidi di cerio e praseodimio e le nanoparticelle uniformi di palladio ottenute sulla sulla loro superficie.



Figura 3.1: Immagini TEM dei catalizzatori:(a) Pd/Ce100, (b) Pd/Ce90Pr10, (c) Pd/Ce75Pr25 e (d) Pd/Ce50Pr50.

In tutti i campioni è possibile notare la presenza di nanoparticelle uniformi di palladio sulla loro superficie di dimensione circa pari a 4 nm distinguibili dal supporto. Invece, non si osserva una separazione di fase sui supporti tra gli atomi dl cerio e di praseodimio che formano un ossido misto. Questo risultato è stato poi confermato anche dalle analisi XRD.

3.2 Risultati analisi XRD

Ogni campione è stato caratterizzato con un'analisi XRD per individuare le fasi presenti, le dimensioni dei cristalliti, ed eventuali distorsioni nelle strutture dei cristalliti dovute alla presenza del praseodimio. I diffrattogrammi ottenuti sono raffigurati in Figura 3.2:



Figura 3.2: Diffrattogrammi dei campioni sintetizzati:(a) supporti, (b) catalizzatori con il palladio.

Tutti gli spettri sono simili a quelli della ceria pura o dell'ossido di praseodimo con i relativi 8 picchi della struttura della fluorite, cubica a facce centrate. I picchi degli spettri sono stati assegnati ai piani cristallini (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420) [53]. Si suppone che la somiglianza tra i differenti spettri, nonostante il diverso contenuto di praseodimio, sia dovuta alla differenza minima tra i raggi ionici dei cationi Ce^{4+} e del Pr^{4+} , come riportato in Tabella 3.3 [56].

Cation	Radius (nm)		
Ce^{4+}	0.097		
Pr^{4+}	0.096		
Ce^{3+}	0.1143		
Pr^{3+}	0.1126		

Tabella 3.3: Raggi ionici dei cationi del cerio e del praseodimio.

Diversamente dallo studio di Ballauri et al. [53], non sono stati osservati shifts nei picchi al crescere del contenuto di praseodimio, i quali dovrebbero rappresentare le distorsioni del reticolo dovuti all'introduzione del praseodimio.

Per quanto riguarda i campioni con il palladio, Figura 3.2(b), è interessante notare l'assenza di picchi aggiuntivi dovuti alla presenza del PdO, il cui picco più intenso si troverebbe a 33.81°. Probabilmente, questo comportamento è legato alla dimensione nanometrica dei cluster di PdO depositato sulla superficie come osservato dalla microscopia TEM, oltre che al ridotto contenuto di palladio presente. Un parametro fondamentale ricavabile dalle analisi XRD è il parametro di cella, *a*. Esso può essere accuratamente stimato usando il metodo di Nelson-Riley [57] con la funzione (3.1):

$$\frac{\Delta a}{a} = \left(\frac{\cos \theta^2}{\sin \theta} + \frac{\cos \theta^2}{\theta}\right) \tag{3.1}$$

Il parametro di cella è rappresentato dall'intercetta della regressione lineare del grafico ottenuto plottando i valori del parametro di cella calcolato e la funzione di Nelson-Riley. Nei supporti sintetizzati il parametro di cella diminuisce leggermente al crescere del contenuto di praseodimio (Tabella 3.4),in accordo con la sostituzione dei cationi Ce^{4+} più grandi con i cationi Pr^{4+} più piccoli (vedi Tabella 3.3).

Sample	Crystallite size (nm)	a parameter (nm)	$\mathbf{S_{BET}}\left(\mathbf{m^2/gr}\right)$
Ce100	215	0.5416	5.1
Ce90Pr10	136	0.5410	6.5
Ce75Pr25	61	0.5409	8.2
Ce50Pr50	49	0.5408	10.0
Pd/Ce100	242	0.5412	3.3
Pd/Ce90Pr10	158	0.5410	6.2
Pd/Ce75Pr25	63	0.5410	7.2
Pd/Ce50Pr50	30	0.5413	9.6

Tabella 3.4: Riassunto risultati XRD e fisisorbimento N_2 dei supporti e dei catalizzatori.

Nel caso dei campioni con il palladio, è piuttosto complesso identificare un andamento nel parametro di cella poiché esso dipende da differenti fattori tra cui il metodo di deposizione del palladio e il processo di calcinazione. La riduzione del parametro di cella osservata nei primi tre campioni può essere ragionevolmente collegata ad un parziale ingresso nel reticolo del Pd, che possiede un raggio ionico più piccolo del cerio e del praseodimio [45].Tuttavia, altri studi hanno osservato un aumento del parametro di cella all'aumentare della concentrazione di palladio, la cui spiegazione risiederebbe nella formazione di una soluzione solida con formula $Pd_xCe_{1-x}O_2$ [58] oppure ad una maggiore riducibilità del catalizzatore e dunque alla presenza di cationi trivalenti più grandi, $Ce^{3+} e Pr^{3+}$.

Infine, le analisi XRD hanno permesso di conoscere la dimensione dei cristalliti usando la formula di Scherrer-Debye (vedi equazione (2.4)). La dimensione dei cristalliti si riduce al crescere del contenuto di praseodimio, coerentemente con l'aumento dell'area superficiale specifica (Tabella 3.4). Inoltre, i campioni con il palladio presentano una dimensione dei cristalliti superiore ai rispettivi supporti per la stessa ragione per cui essi presentano una superficie minore, cioè il doppio processo di calcinazione al quale sono stati sottoposti.

3.3 Risultati XPS

L'analisi XPS è stata condotta sui campioni contenenti il palladio per caratterizzare la composizione superficiale e il loro intorno chimico. Dagli spettri nella regione del carbonio 1s è stato ricavato lo spostamento dal riferimento delle posizioni dei picchi degli altri elementi. La presenza del carbonio nei campioni è legata all'esposizione in atmosfera degli stessi che ne provoca l'adsorbimento della CO_2 sulla superficie, essenzialmente in forma di carbonati.

Come mostrato in Figura 3.3 (a), lo spettro del C nella regione 1s presenta generalmente tre picchi corrispondenti alle specie C-C, C-O-C e O-C=O con la componente C-C collocata ad una *Binding Energy* di 284.8 eV [59].

Per ogni campione analizzato è stata assegnata la posizione del picco corrispondente alla specie C-C e calcolato lo shift presente rispetto al valore di letteratura, come riportato in Tabella 3.5, in modo da traslare i rispettivi spettri ed avere i picchi relativi agli altri elementi nella posizione corretta.

Tabena 5.5. Tosizione gruppo C-C e valore shift misurato.					
Sample	$\mathbf{C} - \mathbf{C}$ position (eV)	$\mathbf{Shift}~(\mathbf{eV})$			
Pd/Ce100	283.3	1.5			
Pd/Ce90Pr10	284.4	0.4			
Pd/Ce75Pr25	284.0	0.8			
Pd/Ce50Pr50	284.7	0.1			

Tabella 3.5: Posizione gruppo C-C e valore shift misurato.



Figura 3.3: Spettri XPS deconvoluti dei catalizzatori con palladio nella regione: (a) C 1s, (b) O 1s.

Gli spettri nella regione dell'ossigeno, O 1s, raffigurati in Figura 3.3 (b), presentano generalmente due picchi. Il picco a più bassa *binding Energy*, intorno a 528 eV è nominato O_{β} e rappresenta delle ossigeno della struttura di bulk, mentre il picco a circa 531 eV rappresenta le specie O_{α} ovvero le specie di ossigeno superficiale come O^- , O_2^{2-} e OH^- [60, 61].

É opportuno sottolineare che il picco relativo alla specie O_{β} subisce uno spostamento verso *binding Energy* inferiori al crescere del contenuto di praseodimio in accordo con la maggiore riducibilità di tali campioni [62]. Negli spettri è visibile anche un terzo picco localizzato a circa $534 \, eV$ che potrebbe rappresentare una specie di ossigeno debolmente legata alla superficie, oppure più probabilmente la sovrapposizione della regione del Pd 3d con quella dell'O 1s [63, 64]. La tabella 3.6 riassume le concentrazioni delle varie specie di ossigeno presenti sulla superficie dei campioni calcolate tramite una media ponderata tra le aree sottese ai vari picchi nei rispettivi spettri.

Sample	$\mathbf{O}_{eta} \; (\mathbf{at}\%)$	$\mathbf{O}_{lpha} \; (\mathbf{at}\%)$
Pd/Ce100	75.2	24.8
Pd/Ce90Pr10	72.3	27.7
Pd/Ce75Pr25	61.2	38.8
Pd/Ce50Pr50	50.2	49.8

Tabella 3.6: Concentrazione atomica delle specie O presenti sulla superficie dei campioni analizzati.

Per quanto riguarda gli spettri nella regione del *Ce 3d*, Figura 3.4 (a), ogni spettro può essere deconvoluto con cinque coppie di picchi $v_0 - u_0$, v - u, v' - u', v'' - u'' e v''' - u''' [65], facente parte di due sottoregioni $Ce3d_{5/2}$ e $Ce3d_{3/2}$ derivanti dall'interazione differente tra i fotoni inviati e gli elettroni degli atomi di cerio. Le due coppie di picchi $v_0 - u_0$ e v' - u' fanno riferimento agli atomi di cerio con stato di ossidazione 3+ mentre i restanti agli atomi con stato di ossidazione 4+.



Figura 3.4: Spettri XPS deconvoluti dei catalizzatori con palladio nella regione: (a) Ce 3d, (b) Pr 3d

La Figura 3.4 (b) mostra gli spettri deconvoluti del praseodimio nella regione $Pr \ 3d$ in cui si è utilizzato un approccio simile a quello usato per il cerio. In particolare, seguendo il lavoro di Poggio-Fraccari et al. [66], sono stati utilizzati

cinque coppie di picchi di cui 2 coppie, denominate $b_0 - a_0 e b' - a'$, rappresentano gli ioni Pr^{3+} e le altre tre coppie ai cationi Pr^{4+} , cioè b - a, b'' - a'' e b''' - a'''.

In Tabella 3.7 sono riassunte le percentuali degli atomi di cerio e praseodimio con differente stato di ossidazione presenti sulla superficie dei campioni, calcolate in modo analogo a quanto già fatto sopra per l'ossigeno; la quantità di Ce^{3+} diminuisce e quella di Pr^{3+} aumenta al crescere del contenuto di Pr nel campione, in accordo con il lavoro di Poggio-Fraccari et al.[66].

Sample	Ce^{3+} (at%)	$\mathbf{Pr^{3+}}(\mathbf{at\%})$	Ce^{4+} (at%)	$\mathbf{Pr^{4+}}\ (\mathbf{at\%})$
Pd/Ce100	18.3	_	81.7	_
Pd/Ce90Pr10	15.5	48.0	84.5	52.0
Pd/Ce75Pr25	14.4	52.6	85.7	47.4
Pd/Ce50Pr50	14.0	54.4	86.0	45.6

Tabella 3.7: Concentrazione atomica delle specie Ce e Pr presenti sulla superficie dei campioni analizzati.

Gli spettri deconvoluti nella regione Pd 3d sono raffigurati in Figura 3.5. Essi consistono di quattro coppie di picchi che fanno riferimento a specie al palladio differenti [67–70]:

- 1. Palladio metallico, Pd^0 , a 335.7 eV e 340.4 eV,
- 2. $PdO_x \operatorname{con} x < 1 \text{ a } 336.5 \, eV \text{ e } 341.7 \, eV$,
- 3. Pd^{2+} a 337.5 eV e 342.7 eV,
- 4. $Pd^{(2+\varphi)+}$ a 338.2 eV e 343.5 eV.

I composti PdO_x rappresentano delle specie di palladio superficiali caratterizzate da uno stato di ossidazione differente rispetto a quello nominale del PdOche si formano durante il processo di decomposizione/ri-ossidazione del palladio nel suo ciclo redox. Il simbolo $Pd^{(2+\varphi)+}$ identifica specie al palladio altamente ossidate, indice della presenza di ioni di metallo nobile incorporati direttamente nel reticolo del supporto.



Figura 3.5: Spettri XPS deconvoluti dei catalizzatori con palladio nella regione Pd 3d.

Infine, è stata calcolata la composizione atomica superficiale di ogni campione attraverso l'equazione (3.2):

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum \frac{I_x}{S_x}} \tag{3.2}$$

dove C_x è la frazione atomica dell'elemento x (x sta per O, Pd, $Ce \circ Pr$), I_x è l'area totale sottesa dai picchi che descrivono gli spettri dell'elemento $x \in S_x$ rappresenta l'*elemental relative sensitivity factor* che dipende dallo strumento utilizzato.

I valori riportati in Tabella 3.8 mostrano come in ogni campione si abbia in superficie un quantitativo di Pr superiore al valore teorico e un quantitativo di Pd sempre inferiore a quello teorico. Inoltre, sulla superficie dei campioni ricchi di Pr è osservabile una percentuale maggiore di Pd.

Sample	concentration at $\%$			
	0	\mathbf{Ce}	\mathbf{Pr}	\mathbf{Pd}
Pd/Ce100	66.1	33.4	_	0.5
Pd/Ce90Pr10	62.6	30.0	6.9	0.5
Pd/Ce75Pr25	74.0	15.8	9.4	0.8
Pd/Ce50Pr50	67.3	12.0	19.0	1.7

Tabella 3.8: Frazione atomica elementare sulla superficie dei campioni.

3.4 Analisi Spettroscopiche FT-IR

La caratterizzazione dei campioni condotta mediante spettroscopia FT-IR è suddivisibile in tre parti sulla base della molecola sonda utilizzata:

- 1. Invii di CH_4 : per studiare l'interazione tra i catalizzatori e il reagente,
- 2. Invii di H_2O : per comprendere l'interazione tra i catalizzatori e le molecole d'acqua,
- 3. Invii di CO: per studiare la stechiometria di adsorbimento sul palladio e i piani cristallini da esso esposti.

3.4.1 Invii di metano

L'interazione metano-catalizzatore è stata studiata per identificare il campione che presenta una maggiore affinità con la molecola di metano adsorbendone un quantitativo superiore. Eseguendo le prove sui catalizzatori e sui supporti è stato possibile discriminarne il relativo ruolo nell'adsorbimento della molecola di metano.

Gli spettri degli invii di metano nella regione dello stretching del legame C–H sono riportati nelle Figure 3.6 e 3.7. Questi sono stati ottenuti normalizzando le intensità di assorbanza con la densità della relativa pastiglia e sottraendo ad ogni invio lo spettro del fondo freddo, cioè lo spettro ottenuto a 77 K dopo aver rimosso l'elio ma prima di iniziare ad inviare il CH_4 .



Figura 3.6: Spettri FT-IR invii di CH_4 nella regione dello stretching del C-H.



Figura 3.7: Spettri FT-IR invii di CH_4 nella regione dello stretching del C-H.

La molecola di metano gassoso è caratterizzata da quattro modi vibrazionali corrispondenti ai numeri d'onda pari a 3019, 2917, 1533 e 1306 cm^{-1} ; le due vibrazioni associate alle bande situate a 2917 e 1533 cm^{-1} sono però inattive all'infrarosso [71–75]. Inoltre, il CH_4 gassoso libero mostra la caratteristica struttura roto-vibrazionale ai lati della banda centrata a 3019 cm^{-1} . Per il metano adsorbito, la banda a 2917 cm^{-1} diventa attiva e talvolta compare a 2875 cm^{-1} [71], la banda del bending del C–H gassoso libero a 1306 cm^{-1} è spostata a 1308 cm^{-1} mentre quella dello stretching a 3019 cm^{-1} viene sostituita da due bande rispettivamente a 3008 e 2990 cm^{-1} [71–75].

Negli spettri presentati in Figura 3.6 e 3.7 sono state riconosciute le bande del metano adsorbito a 3008 e 2990 cm^{-1} . Esse crescono in intensità all'aumentare della pressione di CH_4 inviato in cella. Mentre, gli spettri relativi alla regione del bending del C-H, Figure 3.8 e 3.9, mostrano un aumento di intensità nella banda a 1306 cm^{-1} , tuttavia non si osserva il suo spostamento dovuto all'adsorbimento di metano che è riportato in letteratura [71–75]. É doveroso sottolineare che gli spettri della regione del bending appaiono piuttosto rumorosi e di difficile interpretazione.



Figura 3.8: Spettri FT-IR invii di CH_4 nella regione del bending del C-H.



Figura 3.9: Spettri FT-IR invii di CH_4 nella regione del bending del C-H.

Per distinguere il contributo del metano adsorbito da quello gassoso presente nella cella IR, ogni spettro ottenuto a 23 mbar di CH_4 è stato confrontato e sottratto con lo spettro del metano gassoso a 23 mbar inviato separatamente in una cella priva di catalizzatore a 77 K (test noto come "blank esperiment"). Il risultato della sottrazione rappresenta il profilo qualitativo del metano adsorbito sul campione. Esso è rappresentato nelle Figure 3.10 e 3.11 per la regione dello stretching del C-H e nelle Figura 3.12 e 3.13 per la regione del bending del C-H.



Figura 3.10: Spettri FT-IR invii di CH₄ nella regione dello stretching del C-H.



Figura 3.11: Spettri FT-IR invii di CH_4 nella regione dello stretching del C-H.



Figura 3.12: Spettri FT-IR invii di CH_4 nella regione del bending del C-H.



Figura 3.13: Spettri FT-IR invii di CH₄ nella regione del bending del C-H.

Al fine di rendere più semplice il confronto tra i vari campioni testati, i profili di adsorbimento ottenuti sono stati riportati in Figura 3.14. Osservando i catalizzatori, sia nella regione dello stretching che in quella del bending del C-H, si può concludere che il campione Pd/Ce90Pr10 adsorbe un quantitativo superiore di CH_4 . Il trend completo è il seguente: Pd/Ce90Pr10 > Pd/Ce100 >Pd/Ce75Pr25 > Pd/Ce50Pr50. Lo stesso comportamento è riscontrato nei relativi supporti: Ce90Pr10 > Ce100 > Ce75Pr25 > Ce50Pr50. Pertanto, il risultato ottenuto lascia ipotizzare che l'aggiunta di un piccolo contenuto di praseodimio al supporto migliori l'affinità metano-catalizzatore e che il ruolo del palladio risulta marginale in confronto a quello del supporto poiché i profili di adsorbimento dei catalizzatori e dei relativi supporti a parità di concentrazione non mostrano differenze rilevanti.



Figura 3.14: Confronto profili di adsorbimento CH_4 FT-IR dei campioni: (a) stretching sui catalizzatori, (b) stretching sui supporti, (c) bending sui catalizzatori tori e (d) bending sui supporti.

Dopo aver raggiunto la pressione di 23 mbar di metano in cella, è iniziata la fase di espansione controllata in cui sono stati acquisti degli spettri per poter interpretare la forza dell'adsorbimento metano-campione, i cui spettri sono riportati in Appendice I. Altra informazione interessante ricavata dagli invii di metano è la presenza di un'isteresi di adsorbimento/desorbimento del CH_4 . In particolare, confrontando gli spettri di adsorbimento e desorbimento a 1 mbar di CH_4 in ogni campione (Figure 3.15, 3.16, 3.17 e 3.18) si può evidenziare l'isteresi presente. Il Pd/Ce90Pr10 e il suo supporto Ce90Pr10 presentano le isteresi più ampie, ripercorrendo lo stesso trend osservato sopra per i profili di adsorbimento. Questo indica che non solo la composizione del supporto Ce90Pr10 garantisce un maggior adsorbimento di metano ma i legami che si instaurano risultano anche più forti rispetto a quelli presenti con tutte le altre composizioni.



Figura 3.15: Spettri FT-IR confronto invio ed espansione CH_4 a 1 mbar nella zona dello stretching del C-H.



Figura 3.16: Spettri FT-IR confronto invio ed espansione CH_4 a 1 mbar nella zona dello stretching del C-H.



Figura 3.17: Spettri FTIR confronto invio ed espansione CH_4 a 1 mbar nella zona del bending del C-H.



Figura 3.18: Spettri FTIR confronto invio ed espansione CH_4 a 1 mbar nella zona del bending del C-H.

Lo studio spettroscopico FT-IR con la molecola di metano ha dimostrato il ruolo fondamentale del supporto nell'interazione metano-catalizzatore. Tra le varie composizioni, i campioni Ce90Pr10 e Pd/Ce90Pr10 hanno manifestato le caratteristiche più interessanti: una maggiore e più stabile affinità con la molecola di metano, evidenziando il contributo positivo fornito del contenuto moderato di praseodimio introdotto.

3.4.2 Invii di H_2O

In Figura 3.19 sono presentati gli spettri degli invii di H_2O nella regione dello stretching del legame O-H. Osservando il profilo nero corrispondente allo spettro ottenuto dopo il pre-trattamento termico di degas ma prima di iniziare gli invii, si nota la presenza di un contenuto d'acqua maggiore nei campioni a basso tenore di Pr.



Figura 3.19: Spettri FT-IR invii di H_2O nella regione dello stretching del gruppo O-H.

Infatti, sia nel Pd/Ce100 ma sopratutto nel Pd/Ce90Pr10 sono chiaramente visibili i picchi dello stretching del gruppo O-H singolo a 3700 cm^{-1} , quello del gruppo O-H legato a ponte a 3650 cm^{-1} e quello del gruppo O-H collegato ad un legame ad idrogeno a 3500 cm^{-1} [76]. Questi picchi risultano invece meno presenti dopo il pre-trattamento nei campioni Pd/Ce75Pr25 e Pd/Ce50Pr50. Al crescere del contenuto di praseodimio è inoltre presente il picco localizzato a circa 2820 cm^{-1} tipico dell'ossido di praseodimio.

La regione tipica dei formiati e dei carbonati è molto più complessa da analizzare a causa delle molteplici specie di carbonati presenti i cui picchi si collocano in posizioni molto ravvicinate tra di loro che ne rendono difficile la relativa assegnazione (Figura 3.20). Le caratteristiche principali di tutti gli spettri sono le seguenti: una banda a ~ 1640 cm⁻¹ assegnata al bending del O–H dell' H_2O ; due bande a 1450 – 1480 e 1379 – 1394 cm⁻¹ assegnate alle differenti specie di carbonati (monodentati , bidentati, polidentati e i *bridged*) insieme alle bande a ~ 1160, ~ 1050 e ~ 860 cm⁻¹ [76, 77].

Il campione Pd/Ce100 (Figura 3.20 (a)) dopo il pretrattamento a $350 \,^{\circ}C$ presenta una spalla a $1608 \, cm^{-1}$ tipica degli idrogeno carbonati [77], la banda a $\sim 1540 \, cm^{-1}$ assegnata alla presenza di formiati insieme alle bande a 2900-2700e $1370 \, cm^{-1}$ [76, 77], le bande a ~ 1485 , $\sim 1052 \, e \, 866 \, cm^{-1}$ dei carbonati polidentati e principalmente monodentati e le bande a $\sim 1394 \, e \sim 1160 \, cm^{-1}$ dei carbonati *bridged* [76, 77]. All'aumentare della concentrazione delle molecole d'acqua si osservano poi lo sviluppo della banda del bending dell'O-H a $1639 \, cm^{-1}$ e degli shift verso numeri d'onda inferiori delle bande a $1390 \, e \, 1160 \, cm^{-1}$.

Il campione Pd/Ce90Pr10 (Figura 3.20 (b)) è caratterizzato dalla presenza di carbonati polidentati (bande a 1468, 1061 e 862 cm⁻¹)e quelli bridged (picchi a 1391 e ~ 1160 cm⁻¹). Sono presenti anche degli idrogeno carbonati a 1597 cm⁻¹ mentre risultano assenti i formiati. Al crescere del contenuto d'acqua si sviluppa la banda del bending e una banda nella regione 1548 – 1531 cm⁻¹ che è possibile assegnare alla presenza di carbonati idrogenati. Infine, nei campioni Pd/Ce75Pr25 e Pd/Ce50Pr50 (Figura 3.20 (c) e (d)) i carbonati polidentati e quelli bridged sono i più presenti. In aggiunta, la banda del bending dell'O-H risulta ridotta se confrontata con i campioni precedenti.



Figura 3.20: Spettri FT-IR invii di H_2O nella regione dei carbonati.

Per quanto riguarda le espansioni presentate nelle Figure 3.21 e 3.22, al diminuire della pressione parziale di H_2O si osserva la riduzione delle bande caratteristiche (stretching O-H e bending O-H) ma non un completo ritorno alla situazione di partenza, cioè allo spettro ottenuto dopo il pre-trattamento (curva in nero).



Figura 3.21: Spettri FT-IR invii di H_2O . Espansioni nella regione dello stretching del gruppo O-H.



Figura 3.22: Spettri FT-IR invii di H_2O . Espansioni nella regione dei carbonati.

Dunque, per osservare un desorbimento completo delle molecole d'acqua si è proceduto con un completo degas, alla pressione minima del sistema, prelevando gli spettri ad intervalli di tempi regolari. La Figura 3.23 mostra il confronto tra lo spettro dopo 60 min di degas e lo spettro ottenuto dopo il pre-trattamento con il profilo differenza legato alle molecole d'acqua ancora adsorbite. Poiché le due curve risultano non sovrapposte è indubbia la presenza di molecole d'acqua ancora adsorbite. Si può anche ipotizzare che i campioni Pd/Ce100 e Pd/Ce90Pr10, a differenza degli altri campioni, interagiscono più efficacemente con le molecole d'acqua in quanto sono chiaramente distinguibili i relativi picchi dello stretching dei gruppi O–H.



Figura 3.23: Confronto spettro finale e iniziale degli invii d' H_2O nella regione dello stretching del gruppo O-H.

Pertanto, grazie all'interazione acqua-catalizzatore studiata mediante spettroscopia FT-IR si può affermare che al crescere del contenuto di praseodimio l'affinità diminuisce. Un'ulteriore informazione che giustifica l'ipotesi appena fatta, è la presenza di un segnale rumoroso, dovuto al fenomeno di saturazione proprio dei campioni Pd/Ce100 e Pd/Ce90Pr10 (Figura 3.19 (a)e (b)) a causa dell'elevata quantità d'acqua adsorbita.

3.4.3 Invii di CO

Seguendo la procedura descritta nel paragrafo 2.2.5, sono stati eseguiti gli invii di CO a 77 K sul campione Pd/Ce90Pr10 e sul relativo supporto, Ce90Pr10, per discriminare l'adsorbimento del CO sul palladio e quello sul supporto. Tutti gli spettri presentati in questa sezione sono stati ottenuti normalizzando le intensità di assorbanza rispetto alla densità della relativa pastiglia e sottraendo ad ognuno lo spettro del fondo, cioè lo spettro ottenuto dopo il pre-trattamento e prima di iniziare ad inviare il CO.

Gli spettri in Figura 3.24 (b) e (d) mostrano gli invii di CO sul supporto Ce90Pr10 sottoposto ai due differenti pre-trattamenti. É possibile osservare la presenza di un picco principale a $2152 \, cm^{-1}$ corrispondente al legame CO–Ce⁴⁺, con due spalle ai lati, una a circa $2157 \, cm^{-1}$ e l'altra a circa $2100 \, cm^{-1}$ che possono essere associate ai legami tra il CO e ioni cerio con differente stato di coordinazione [78]. Quest'ultima ipotesi sembra più appropriata se si considera che il picco diventa più intenso quando il campione è sottoposto ad un trattamento riducente che sicuramente modifica lo stato d'ossidazione del cerio. Inoltre, sembrerebbe che l'adsorbimento del CO sui siti che corrispondono alla spalla a $2157 \, cm^{-1}$ risulti maggiormente favorito rispetto al picco a $2152 \, cm^{-1}$ poiché esso si forma già con piccoli quantitativi di CO, e una volta saturati i suoi siti cresce l'intensità del picco corrispondente ai legami sul Ce^{4+} .

Gli spettri del Pd/Ce90Pr10(Figura 3.24 (a) e (c)) presentano il picco a 2152 cm^{-1} del legame CO–Ce⁴⁺, però possiedono altri picchi nelle posizioni 2107, 2076, 1980 cm^{-1} dovuti ai legami CO - Pd: rispettivamente un legame lineare CO–Pd(100) (in questo caso il picco risulta più accentuato sebbene non si possa escludere il contributo del cerio), CO–Pd(111) e dei legami *two-fold bridged.* [79–81]. Complessivamente, il confronto tra questi spettri permette di avanzare l'ipotesi che alla temperatura di 77 K il segnale dei legami tra CO e il supporto è più intenso rispetto a quello dovuto ai legami del monossido di carbonio sul palladio.



Figura 3.24: Spettri FT-IR invii di CO sul campione Pd/Ce90Pr10 e sul supporto Ce90Pr10 a 77 K: (a) e (b) pre-trattamento di degas, (c) e (d) pre-trattamento di riduzione.

In seguito, sono stati analizzati tutti i campioni contenenti il palladio alla temperatura di 77 K sottoponendoli ad entrambi i pre-trattamenti: quello di degas e quello di riduzione (Figure 3.25 e 3.26).



Figura 3.25: Spettri FT-IR invii di CO a 77 K su campioni sottoposti ad un pre-trattamento di degas.



Figura 3.26: Spettri FT-IR invii di CO a 77 K su campioni sottoposti ad un pre-trattamento di riduzione.

I picchi presenti nei campioni degasati, Figura 3.25, sono analoghi a quelli osservati per il Pd/Ce90Pr10 in Figura 3.24: un picco a $2152 \, cm^{-1}$ dovuto al legame CO–Ce⁴⁺, quelli a $2107 \, cm^{-1}$ e circa $1980 \, cm^{-1}$ associati principalmente

ai legami con il palladio. Il picco intorno a $2107 \, cm^{-1}$ mostra uno shift verso numeri d'onda maggiori al crescere della pressione di CO, comportamento che dipende dalla crescente saturazione dei siti disponibili di palladio [81].

In generale, tra tutti i campioni sottoposti a degas il Pd/Ce90Pr10 e il Pd/Ce75Pr25 presentano delle bande di adsorbimento più intense. Inoltre, essi sono gli unici a mostrare una banda di adsorbimento a circa 1980 cm⁻¹ associata a legami CO–Pd *bridged* [81]. Questa banda si forma già con 1 mbar di CO, tuttavia, non cresce all'aumentare della sua pressione indicando una completa saturazione dei relativi siti già a basse pressioni.

Nei campioni ridotti, Figura 3.26, non si notano shift nelle posizioni dei picchi, però è evidente che il campione Pd/Ce100 presenta il segnale più intenso, in contrasto a quanto osservato nei campioni degasati. Inoltre, in questo caso tutti i campioni possiedono la banda intorno a $1980 \, cm^{-1}$, a conferma dell'ipotesi che essa è correlata ai legami tra il monossido di carbonio e delle specie di palladio metallico che sono accessibili quando il campione è ridotto.

Negli spettri delle espansioni a 77 K di tutti i campioni, degasati e ridotti, (riportati in Appendice I) si può notare che dopo la completa rimozione del CO e un'attesa di 10 min alla pressione minima del sistema (5e-4 mbar) l'unica banda presente è quella a 1980 cm^{-1} , ovviamente nei soli campioni che possedevano originariamente questa banda. Questo comportamento evidenzia che essa non solo è correlata a delle specie di palladio che non risultano accessibili in tutti i campioni se non ridotti, ma risulta anche quella in cui i legami sono più forti. In questo caso è possibile parlare di chemisorbimento del CO sul campione, con una configurazione two fold bridged.

Successivamente, gli invii di CO sui campioni contenenti il palladio sono stati ripetuti a temperatura ambiente per osservare eventuali variazioni nei picchi presenti, nelle loro posizioni e intensità. La Figura 3.27 mostra gli spettri ottenuti per i campioni degasati. É rilevante come il Pd/Ce100 presenta un adsorbimento minimo con picchi di bassa intensità associabili ai legami tra il monossido di carbonio e la ceria a $2170 \, cm^{-1}$ e $2126 \, cm^{-1}$ o probabilmente dovuti in parte al CO gassoso e quello con il palladio lineare a $2097 \, cm^{-1}$, in accordo con i lavori di Binet et al. del 1999 e Hoffmann del 1983 [78, 81]. Il Pd/Ce90Pr10e Pd/Ce75Pr25 mostrano due picchi aggiuntivi a circa $1997 \, cm^{-1}$ e $1940 \, cm^{-1}$ rispettivamente riferibili a dei legami two-fold bridged tra il CO e il palladio con orientazione (100) e (111). Quest'ultima banda è molto ampia e potrebbe essere sovrapposta alla banda di un legame three-fold del CO sul Pd(111), specie a basse pressioni di CO, per cui risulta difficile la distinzione tra i due contributi [81].
É importante sottolineare che gli shift verso numeri d'onda superiori presenti sui picchi correlati al palladio sono dovuti all'aumento della saturazione dei siti presenti.



Figura 3.27: Spettri FT-IR invii di CO a room temperature su campioni sottoposti ad un pre-trattamento di degas.

Gli spettri degli invii di CO a temperatura ambiente sui campioni ridotti sono mostrati in Figura 3.28. Come precedentemente osservato negli spettri a 77 K, anche in questo caso il Pd/Ce100 risulta attivo e in tutti i campioni si osservano i picchi dei legami bridged prima osservati solo sul Pd/Ce90Pr10 e Pd/Ce75Pr25.



Figura 3.28: Spettri FT-IR invii di CO a 77 K su campioni sottoposti ad un pre-trattamento di riduzione.

In particolare, è qui più chiara la presenza di legami three-fold del CO sul Pd(111) poiché è presente una banda tra $1823 - 1893 \, cm^{-1}$ che è correlata con questa specie [81]. Inoltre, è interessante osservare che solo il campione Pd/Ce90Pr10 non possiede questo picco, ma una banda che si sposta a al crescere della pressione di CO da valori poco inferiori a $1900 \, cm^{-1}$ a valori prossimi a $1950 \, cm^{-1}$, la quale può essere correlata a legami CO-Pd two-fold bridged.

In Appendice I si riportano gli spettri delle espansioni dei campioni a temperatura ambiente, in cui dopo un'ora di degas alla pressione minima del sistema gli spettri presentano ancora dei picchi spostati verso numeri d'onda inferiori corrispondenti ai legami CO–Pd di tipo *bridged*.

Globalmente, gli spettri ottenuti a temperatura ambiente presentano delle intensità inferiori rispetto a quelli acquisiti a 77 K coerentemente con il principio di base secondo cui l'adsorbimento è un processo esotermico, dunque favorito alle basse temperature.

Gli invii di CO hanno messo in luce la presenza di specie di palladio ridotte sui campioni Pd/Ce90Pr10 e Pd/Ce75Pr25 sui quali il monossido di carbonio è adsorbito in modo più stabile. Il test a 77 K ha evidenziato la centralità del ruolo del supporto a queste temperature, il quale diventa marginale a temperatura ambiente.

3.5 Test di riducibilità a temperatura programmata

Nelle Figure 3.29 e 3.30 sono raffigurati i risultati ottenuti per le differenti fasi del test di riducibilità. Per semplificare la rappresentazione sono riportati solo i profili di composizione durante la rampa di riscaldamento.

Il pre-trattamento ossidativo iniziale è stato eseguito al fine di rimuovere le sostanze contaminanti, principalmente dei carbonati, adsorbiti sulla superficie, ossidando completamente il campione. Infatti, in tutti i campioni si può osservare un consumo di ossigeno durante il pre-trattamento (Figure 3.29 (a)-(d)-(g)-(j) e 3.30 (a)-(d)-(g)-(j)) eccetto per i campioni con elevato contenuto di praseodimio, Ce50Pr50 e Pd/Ce50Pr50. Questi campioni presentano un iniziale consumo di ossigeno, tuttavia ad alte temperature rilasciano l'ossigeno assumendo una forma più ridotta.



Figura 3.29: Risultati TPR sui supporti: pre-trattamento ossidativo (a)-(d)-(g)-(j); trattamento riducente (b)-(e)-(h)-(k); post-trattamento ossidativo (c)-(f)-(i)-(l).



Figura 3.30: Risultati TPR sui catalizzatori: pre-trattamento ossidativo (a)-(d)-(g)-(j); trattamento riducente (b)-(e)-(h)-(k); post-trattamento ossidativo (c)-(f)-(i)-(l).

In particolare, tutti i supporti mostrano esclusivamente l'ossidazione del CH_4 a CO_2 e H_2O per effetto dell'ossigeno presente. Infatti, il consumo di metano calcolato è pari al quantitativo di anidride carbonica prodotta e non si osserva alcuna riduzione (Figure 3.29 (b)-(e)-(h)-(k)). I catalizzatori con il palladio mostrano un comportamento differente; durante la prima fase del test di riduzione a basse temperature si ha l'ossidazione del metano fino ad un completo consumo dell'ossigeno presente e successivamente il metano si riduce producendo CO e H_2 (3.30 (b)-(e)-(h)-(k)).

Il test di riduzione è stato concluso con un post-trattamento ossidativo per eliminare l'eventuale particolato prodotto durante la riduzione del metano. Tuttavia, i risultati presentati nelle Figure 3.29 (c)-(f)-(i)-(l) e 3.30 (c)-(f)-(i)-(l)), in cui la concentrazione di CO e CO_2 rimane nulla, mostrano che durante la riduzione non si è formato del particolato. Invece, appare poco comprensibile l'andamento della concentrazione di ossigeno in questa fase. Le oscillazioni nella sua composizione non sono state correlate a dei problemi osservati durante l'esecuzione della prova.

Il confronto dei risultati della riduzione dei diversi campioni è presentato nella Figura 3.31. Il Pd/Ce90Pr10 rappresenta il campione con una temperatura di conversione più bassa pari a $360 \,^{\circ}C$, seguito dal Pd/Ce100 che presenta il picco di conversione del metano a $432 \,^{\circ}C$, poi si ha il Pd/Ce75Pr25 a $526 \,^{\circ}C$ e infine il Pd/Ce50Pr50 il cui picco non viene raggiunto poiché il test viene fermato a $550 \,^{\circ}C$. L'andamento osservato conferma gli stessi risultati ottenuti dallo studio dell'interazione metano-catalizzatore condotta con la spettroscopia FT-IR, ovvero il campione Pd/Ce90Pr10 è quello che riesce a stabilire delle interazioni più forti con la molecola di metano, attivando il processo di conversione a temperature più basse.



Figura 3.31: Confronto curve di conversione del metano ottenute con la $CH_4 - TPR$.

Infine, l'analisi di riducibilità è stata completata calcolando il quantitativo specifico di metano convertito durante la rampa di riscaldamento della fase di riduzione. Per ogni campione la portata molare di metano istantaneamente convertita, $n_C H_4$, è stata integrata nel tempo attraverso l'equazione (3.3):

$$\int_{0}^{t_{550}} \dot{n_{CH_4}} dt \tag{3.3}$$

dove t_{50} è l'istante di tempo in cui si raggiunge la temperatura di 550 °C. I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 3.9:

Sample	$\begin{array}{c} \mathbf{CH_4 converted} \\ (\mathbf{mmol}/\mathbf{g_{cat}}) \end{array}$	Sample	$\begin{array}{c} \mathbf{CH_4 converted} \\ (\mathbf{mmol}/\mathbf{g_{cat}}) \end{array}$
Ce100	0.023	Pd/Ce100	0.365
Ce90Pr10	0.036	Pd/Ce90Pr10	0.633
Ce75Pr25	0.060	Pd/Ce75Pr25	0.363
Ce50Pr50	0.056	Pd/Ce50Pr50	0.164

Tabella 3.9: Quantitativo specifico di metano convertito durante la CH_4 -TPR

3.6 Test di attività catalitica

I risultati ottenuti per i differenti campioni sono rappresentati in Figura 3.32:



Figura 3.32: Curve di conversione ottenute dal test catalitico condotto fino a $550 \circ C$: (a)-(c)-(e)-(g) primo ciclo, (b)-(d)-(f)-(h) secondo ciclo.

Le curve di conversione del primo ciclo di reazione del Pd/Ce100, Pd/Ce90Pr10(Figure 3.32 (a) e (c)) mostrano un'isteresi tra la fase di riscaldamento e di raffreddamento dovuta ad una stabilizzazione della struttura catalitica quando il campione è esposto a temperature elevate. Questo è confermato dall'aspetto delle curve nel secondo ciclo, dove la curva di riscaldamento è identica alla curva di raffreddamento del primo ciclo e l'isteresi risulta inesistente.

La Figura 3.33 mostra il confronto tra le curve di conversione della fase di riscaldamento. Il campione Pd/Ce90Pr10 è il più attivo in entrambi i cicli, seguito in ordine decrescente di attività dai campioni Pd/Ce100, Pd/Ce75Pr25e Pd/Ce50Pr50, almeno nel primo ciclo. Questo è lo stesso comportamento che si è osservato quando è stata indagata l'interazione metano-catalizzatore con la spettroscopia FT-IR (vedi sezione 3.4.1) e la riducibilità in metano (vedi sezione 3.5). I risultati ottenuti nel secondo ciclo confermano che il catalizzatore Pd/Ce90Pr10 sia il più attivo, tuttavia il campione Pd/Ce100 manifesta un crollo nella sua attività attribuibile ad un cambiamento di struttura ottenuto a seguito del primo ciclo. Questo è probabilmente legato alla coalescenza delle particelle di Pd depositate che è più probabile sul Pd/Ce100 in quanto la sua area superficiale è la più piccola. Questo fenomeno comporta una riduzione della superficie di Pd esposta, e quindi una riduzione dei siti attivi. Nei campioni con Pr questo non succede (o risulta meno marcato), sia perché l'area BET è maggiore ma soprattutto perché l'aggiunta di Pr rende il supporto più resistente al sintering e rafforza le interazione col Pd, ostacolando il movimento e l'aggregazione delle nanoparticelle.



Figura 3.33: Confronto curve di conversione fino a $550 \,^{\circ}C$ nella fase di riscaldamento: (a) primo ciclo, (b) secondo ciclo.

Per confermare le prestazioni e valutare il ruolo della morfologia dei campioni, è stato eseguito un secondo test catalitico raggiungendo la temperatura di $700 \,^{\circ}C$. Si ricorda che questa è la stessa temperatura alla quale i campioni sono stati calcinati, dunque è possibile che si verifichi un ri-arrangiamento strutturale che modifichi le prestazioni catalitiche dei campioni. Inoltre, la temperatura di $700 \,^{\circ}C$ potrebbe innescare la transizione redox del palladio, $PdO \longrightarrow Pd$ con conseguente riduzione nell'attività catalitica.

Il test a 700 °C, i cui risultati sono rappresentati in Figura 3.34, determina una riorganizzazione strutturale nei campioni più intensa dovuta alla temperatura raggiunta che coincide con quella di calcinazione. Per tale motivo le isteresi tra le curve di riscaldamento e raffreddamento, precedentemente osservate nei campioni Pd/Ce100 e Pd/Ce90Pr10 possiedono una maggiore ampiezza. É interessante notare che i campioni Pd/Ce100 e Pd/Ce90Pr10 presentano nel primo ciclo un massimo di conversione. Il picco di conversione e la successiva disattivazione sono da associare al ciclo redox del palladio: la transizione dallo stato d'ossidazione Pd^{2+} allo stato metallico meno attivo [29, 38, 41, 53]. L'ipotesi più accreditata è che la fase del palladio attiva nell'ossidazione del metano sia l'ossido di palladio(PdO), nonostante alcuni studi dimostrino che i campioni più attivi siano quelli in cui si crea una fase mista $PdO - Pd^0$ [29] dovuta alla parziale ri-ossidazione del palladio a basse temperature, il cui processo è più lento rispetto a quello inverso.

Al crescere del contenuto di praseodimio, in particolare nei campioni Pd/Ce75Pr25 e Pd/Ce50Pr50, non si osserva la transizione del palladio verso la forma metallica. Questo suggerisce che il praseodimio è in grado di stabilizzare la fase ossidata del palladio instaurando delle interazioni più forti [53]. Tuttavia, questi campioni non presentano nel primo ciclo un'attività confrontabile con quella dei campioni a minor contenuto di praseodimio.



Figura 3.34: Curve di conversione ottenute dal test catalitico condotto fino a 700 °C: (a)-(c)-(e)-(g) primo ciclo, (b)-(d)-(f)-(h) secondo ciclo.

La Figura 3.35 mostra il confronto tra le curve di conversione durante il riscaldamento dei diversi campioni ottenute con il test a $700^{\circ}C$.



Figura 3.35: Confronto curve di conversione fino a 700 °C nella fase di riscaldamento: (a) primo ciclo, (b) secondo ciclo.

Il Pd/Ce90Pr10 risulta il campione più attivo nel primo ciclo di reazione. Esso presenta un massimo di conversione a 600 ° e poi questa inizia a diminuire. Il calo di conversione osservato, dovuto alla parziale disattivazione del campione determina un risultato completamente differente nel secondo ciclo di reazione.

Infatti, in questo caso il campione Pd/Ce90Pr10 mostra un'attività identica ai campioni Pd/Ce75Pr25 e Pd/Ce50Pr50. L'attività di quest'ultimi non è cambiata tra il primo e il secondo ciclo poiché il maggior contenuto di praseodimio ha mantenuto il palladio nella sua fase ossidata preservandone le prestazioni, a differenza del Pd/Ce90Pr10 e del Pd/Ce100 in cui la conversione è crollata.

Questo conferma ulteriormente come sia necessario ottimizzare il quantitativo di praseodimio introdotto nel supporto per migliorare la stabilità termica dei campioni senza comprometterne eccessivamente le prestazioni catalitiche. Pertanto, è possibile affermare che l'utilizzo del 10 wt% di praseodimio rappresenti un buon compromesso tra i due effetti.

Conclusione

L'ossidazione catalitica è una tecnologia che consente il controllo delle emissioni di metano. La presenza di un catalizzatore durante l'ossidazione del metano favorisce la riduzione della barriera energetica necessaria per attivare il legame C-H, considerato il *rate determining step* della reazione. L'utilizzo di un piccolo contenuto di palladio depositato su un supporto catalitico migliora le prestazioni del catalizzatore, nonostante in letteratura non vi sia pieno consenso sulla sua fase attiva nel processo. Tra i differenti supporti studiati, la ceria risulta promettente grazie alle sue proprietà redox che aumentano la stabilità del palladio nella sua forma ossidata. Inoltre, sostituendo parzialmente la ceria con l'ossido di praseodimio è possibile ottimizzare l'attività e la stabilità dei catalizzatori.

Il lavoro sperimentale qui svolto è stato concentrato sulla caratterizzazione chimica e superficiale di catalizzatori con il 2 wt% di palladio supportati su ossidi di cerio e praseodimio. I supporti sono stati preparati attraverso sintesi idrotermale mentre il palladio è stato depositato in forma di nanoparticelle uniformi presso l'università di Stanford. In particolare è stato valutato l'effetto della variazione del contenuto di praseodimio (0, 10, 25 e 50 at%) sulle proprietà superficiali e sull'attività catalitica dei campioni.

I diffrattogrammi ottenuti dall'analisi XRD hanno dimostrato la presenza della tipica struttura cubica a facce centrate della ceria, non evidenziando aggregati di palladio. La microscopia TEM ha, invece, confermato la presenza di nanoparticelle di palladio depositate sulla superficie dei campioni. Le analisi XPS hanno dimostrato la crescita del contenuto di ioni Pr^{3+} all'aumentare del contenuto di praseodimio.

Dalle interazioni metano-catalizzatore, valutate con la spettroscopia FT-IR, il campione Pd/Ce90Pr10 è risultato il più attivo nel fisisrobimeto del metano, deducendone che l'utilizzo di un piccolo contenuto di praseodimio migliori le interazioni tra il catalizzatore e il metano. Infatti, concentrazioni di praseodimio maggiori del 10 at% mostrano risultati opposti: la capacità dei campioni di adsorbire il metano diminuisce drasticamente, divenendo inferiore a quella del campione contente solo ceria, Pd/Ce100.

Gli invii di H_2O realizzati nuovamente con la spettroscopia FT-IR sono stati utili per comprendere l'idrofilia dei campioni, discriminando le varie specie di carbonati che si vengono a formare sul campione in presenza di acqua, la quale è nota come un potente veleno per questi catalizzatori. I risultati hanno mostrato un comportamento idrofilo decrescente all'aumentare del contenuto di praseodimio.

Infine, la spettroscopia FT-IR è stata utilizzata per eseguire degli invii di CO, necessari per comprendere le capacità di adsorbimento di questa molecola e la stechiometria di adsorbimento. Gli invii di CO hanno permesso di comprendere che i campioni Pd/Ce90Pr10 e Pd/Ce75Pr25 presentano una forma di palladio ridotta in grado di formare legami a ponte con la molecola di CO. Queste specie CO - Pd si formano anche sugli altri campioni solo quando sono sottoposti ad un processo di completa riduzione. Pertanto, questa analisi ha ulteriormente provato che l'utilizzo di un piccolo contenuto di praseodimio migliora la riducibilità $CH_4 - TPR$, in cui il campione Pd/Ce90Pr10 risulta essere quello più riducibile.

Nei test catalitici eseguiti in assenza di H_2O il campione Pd/Ce90Pr10 è risultato il più attivo. Esso rappresenta un ottimo compromesso tra attività e stabilità: i campioni con elevato contenuto di praseodimio, Pd/Ce75Pr25 e Pd/Ce50Pr50, si sono dimostrati i più stabili ad alte temperature ma anche i meno attivi, mentre il campione Pd/Ce100 è risultato essere meno attivo ma anche meno stabile del Pd/Ce90Pr10.

In conclusione, tutti i risultati ottenuti dimostrano che l'aggiunta di un piccolo contenuto di praseodimio migliora le prestazioni catalitiche dei catalizzatori a base palladio supportati su ceria, evidenziando un optimum con il 10 at% di praseodimio. Il praseodimio migliora la riducibilità e la stabilità dei campioni, ma se utilizzato in quantità elevata può ridurne anche l'attività catalitica. Sarebbe interessante, in futuro, studiare la dispersione di palladio ottenuta attraverso dei CO pulse e valutare il comportamento catalitico di questi campioni in presenza di H_2O nella miscela reagente.

Elenco delle figure

1.1	Emissioni di CO_2 dei vari combustibili in Kg_{CO_2}/MWh di energia	7
1.0		1
1.2	Immagine con dati tratti da [14].	9
1.3	Meccanismo proposto da Farrauto et al. per il ciclo termico in aria dell'ossido di palladio a palladio metallico su un supporto in allumina. Immagine tratta da [29]	19
1.4	Turnover frequency (TOF) a 220 °C e energia di attivazione apparente di tutti i supporti testati con nanocristalli di palladio.	12
1 4	$Immagine \ tratta \ da \ [38]. \qquad \dots \qquad $	15
1.5	Struttura della ceria. Immagine tratta da [39]	16
1.6	$H_2 - TPR$ sulla ceria: A) Campione con area superficiale di $1 m^2/g$, B) Campione con area superficiale di $10 m^2/g$. Immagine	
	tratta da [40]	17
1.7	Schema promozione dell'ossidazione del Pd su supporto CeO_2/Al_2O_3 . Immagine tratta da [41].	17
1.8	Curve di conversione del metano per catalizzatori a base ceria: (a) 1 wt%Pd, (b) 1.7 wt%Pd. Sintesi SCS curva rossa, IWI curva azzurra e blu (in azzurro il campione con minor area superficiale).	
1.9	Immagine tratta da [45]	19
	zione. Immagine tratta da $[48]$	19
2.1	Principali fasi di sintesi dei supporti.	24
2.2	Catalizzatori sintetizzati.	25
2.3	Tipologie di isoterme di adsorbimento. Immagine tratta da [54].	27
2.4	Analizzatore Micromeritics Tristar II 3020	28

2.5	Diagramma schematico di uno spettrometro FT-IR. Immagine trat- ta da [55]	31
2.6	Spettrometro FT-IR e linea a vuoto utilizzati.	32
2.7	Cella portacampione in oro	32
2.8	Immagini celle IR: (a) cella per analisi a temperatura ambiente.	
	(b) cella per analisi a $77 K$.	34
3.1	Immagini TEM dei catalizzatori:(a) Pd/Ce100, (b) Pd/Ce90Pr10,	
	(c) $Pd/Ce75Pr25$ e (d) $Pd/Ce50Pr50$	38
3.2	Diffrattogrammi dei campioni sintetizzati:(a) supporti, (b) cata-	
	lizzatori con il palladio.	39
3.3	Spettri XPS deconvoluti dei catalizzatori con palladio nella regio-	
	$ne: (a) C 1s, (b) O 1s. \ldots \ldots$	42
3.4	Spettri XPS deconvoluti dei catalizzatori con palladio nella regio-	10
~ ~	$ne: (a) Ce 3d , (b) Pr 3d \dots $	43
3.5	Spettri XPS deconvoluti dei catalizzatori con palladio nella regione	45
9 C		45
3.0	Spettri F I-IR invii di CH_4 nella regione dello stretching del C-H.	41
3.7	Spettri F1-IR invii di CH_4 nella regione dello stretching del $C-H$.	48
3.8	Spettri FI-IR invii di CH_4 nella regione del bending del C-H	50
3.9	Spettri FT-IR invii di CH_4 nella regione del bending del $C-H$.	51
3.10	Spettri FT-IR invii di CH_4 nella regione dello stretching del C-H.	52
3.11	Spettri FT-IR invii di CH_4 nella regione dello stretching del C-H.	53
3.12	Spettri FT-IR invii di CH_4 nella regione del bending del C-H	54
3.13	Spettri F'T-IR invii di CH_4 nella regione del bending del C-H	55
3.14	Confronto profili di adsorbimento CH_4 FT-IR dei campioni: (a)	
	stretching sui catalizzatori, (b) stretching sui supporti, (c) bending	۲c
0.15	sui catalizzatori e (a) benaing sui supporti.	90
3.15	Spettri F I-IR confronto invio ea espansione CH_4 a I moar nella	57
2 16	2011 dello stretching del C-II	57
5.10	specifi F 1-IR confronto invio ea espansione CH_4 a 1 moar netta zona dello stretchina del C-H	58
3.17	Snettri FTIR confronto invio ed espansione CH, a 1 mbar nella	00
0.11	zona del bendina del C-H.	59
3.18	Spettri FTIR confronto invio ed espansione CH, a 1 mbar nella	
0.10	zona del bending del C-H.	60
	~	

3.19	Spettri FT-IR invii di H_2O nella regione dello stretching del grup- po $O-H$.	61
3.20	Spettri FT-IR invii di H ₂ O nella regione dei carbonati	63
3.21	Spectre Γ Γ Π invit di $\Pi_2 O$ Espansioni nella regione dello stret-	00
0.21	ching del gruppo $O-H$.	64
3.22	Spettri FT-IR invii di H ₂ O. Espansioni nella regione dei carbonati.	65
3.23	Confronto spettro finale e iniziale deali invii $d'H_{2}O$ nella regione	
0.20	dello stretching del gruppo $O-H$.	66
3.24	Spettri FT-IR invii di CO sul campione Pd/Ce90Pr10 e sul sup-	
	porto Ce90Pr10 a 77 K: (a) e (b) pre-trattamento di degas, (c) e	
	(d) pre-trattamento di riduzione	68
3.25	Spettri FT-IR invii di CO a 77 K su campioni sottoposti ad un	
	pre-trattamento di degas	69
3.26	Spettri FT-IR invii di CO a 77 K su campioni sottoposti ad un	
	pre-trattamento di riduzione	70
3.27	Spettri FT-IR invii di CO a room temperature su campioni sotto-	
	posti ad un pre-trattamento di degas.	72
3.28	Spettri FT-IR invii di CO a 77 K su campioni sottoposti ad un	
	pre-trattamento di riduzione	73
3.29	Risultati TPR sui supporti: pre-trattamento ossidativo (a) - (d) -	
	(g)- (j) ; trattamento riducente (b) - (e) - (h) - (k) ; post-trattamento os-	
	sidativo (c) - (f) - (i) - (l) .	75
3.30	Risultati TPR sui catalizzatori: pre-trattamento ossidativo (a)-	
	(d)- (g) - (j) ; trattamento riducente (b) - (e) - (h) - (k) ; post-trattamento	
	ossidativo (c) - (f) - (i) - (l) .	76
3.31	Confronto curve di conversione del metano ottenute con la $CH_4 - TP$	PR. 78
3.32	Curve di conversione ottenute dal test catalitico condotto fino a	
	$550 \circ C$: (a)-(c)-(e)-(g) primo ciclo, (b)-(d)-(f)-(h) secondo ciclo.	79
3.33	Confronto curve di conversione fino a 550 °C nella fase di riscal-	
	damento: (a) primo ciclo, (b) secondo ciclo. \ldots \ldots \ldots	80
3.34	Curve di conversione ottenute dal test catalitico condotto fino a	
	$700 \circ C$: (a)-(c)-(e)-(g) primo ciclo, (b)-(d)-(f)-(h) secondo ciclo.	82
3.35	Confronto curve di conversione fino a $700 \circ C$ nella fase di riscal-	
	damento: (a) primo ciclo, (b) secondo ciclo	83
36	Spettri FT-IR espansioni di CH_4 nella regione dello stretching del	
	C-H sui supporti	99

37	Spettri FT-IR espansioni di CH_4 nella regione dello stretching del
	C-H sui catalizzatori
38	Spettri FT-IR espansioni di CH_4 nella regione del bending del
	C-H sui supporti
39	Spettri FT-IR espansioni di CH_4 nella regione dello bending del
	C-H sui catalizzatori
40	Spettri FT-IR espansioni di CO a 77 K sui campioni sottoposti
	ad un pre-trattamento di degas
41	Spettri FT-IR espansioni di CO a 77 K sui campioni sottoposti
	ad un pre-trattamento di riduzione
42	Spettri FT-IR espansioni di CO a temperatura ambiente sui cam-
	pioni sottoposti ad un pre-trattamento di degas
43	Spettri FT-IR espansioni di CO a temperatura ambiente sui cam-
	pioni sottoposti ad un pre-trattamento di riduzione

Bibliografia

- Karavalakis G. et al. «Air pollutant emissions of light-duty vehicles operating on various natural gas compositions». In: *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 4 (2012), pp. 8–16. ISSN: 18755100.
- [2] Durand B. Petroleum, natural gas and coal: Nature, formation mechanisms, future prospects in the energy transition. EDP Sciences, 2019.
- [3] He L. et al. «A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 119 (2020), p. 109589. ISSN: 1364-0321.
- [4] European Commision. EU directive on gas and hydrogen networks. (accessed Sept. 1, 2022). 2021. URL: https://epthinktank.eu/2022/ 03/17/eu-directive-on-gas-and-hydrogen-networks-eulegislation-in-progress/.
- [5] Monai M. et al. «Catalytic Oxidation of Methane: Pd and Beyond». In: *European Journal of Inorganic Chemistry* 2018.25 (2018), pp. 2884–2893. ISSN: 10990682.
- [6] Drozdov V.A. et al. «Comparative study of the activity of Al- Pd and Al-Pt catalysts in deep oxidation of hydrocarbons». In: *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 27.2 (1985), pp. 425–427.
- [7] Pecchi G. et al. «Pd-CeO2 and Pd-La2O3/alumina-supported catalysts: their effect on the catalytic combustion of methane». In: *Journal of non*crystalline solids 345 (2004), pp. 624–627.
- [8] Andana T. et al. «Nanostructured equimolar ceria-praseodymia for NOxassisted soot oxidation: Insight into Pr dominance over Pt nanoparticles and metal-support interaction». In: Applied Catalysis B: Environmental 226 (2018), pp. 147–161.

- [9] Valli E. «Ossidazione del metano su catalizzatori al palladio: il ruolo della ceria-praseodimia come supporto». laurea magistrale. Politecnico di Torino, 2020.
- [10] Gélin P. e Primet M. «Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review». In: Applied Catalysis B: Environmental 39.1 (2002), pp. 1–37.
- [11] Gómez R. D. et al. Carbon Dioxide Emissions Factor, kg CO2 per MWh. (accessed Sept. 1, 2022). 2006. URL: https://ourworldindata.org/ grapher/carbon-dioxide-emissions-factor.
- [12] Liang F. et al. «The role of natural gas as a primary fuel in the near future, including comparisons of acquisition, transmission and waste handling costs of as with competitive alternatives». In: *Chemistry Central Journal* 6.S1 (2012), pp. 1–24.
- [13] IEA. Outlook for biogas and biomethane: Prospects for organic growth. (accessed Sept. 1, 2022). 2020. URL: https://www.iea.org/reports/ outlook - for - biogas - and - biomethane - prospects - for - organic-growth.
- [14] EIA. Monthly Energy Review: August 2022. (accessed Sept. 1, 2022). 2022. URL: https://www.eia.gov/energyexplained/natural-gas/ use-of-natural-gas.php.
- [15] Geng F. et al. «Characterizations of ozone, NOx, and VOCs measured in Shanghai, China». In: Atmospheric Environment 42.29 (2008), pp. 6873– 6883.
- [16] Zhang Y.H. et al. «Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign». In: Atmospheric Environment 42.25 (2008), pp. 6203–6218.
- [17] Shao M. et al. «Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NOx in its production». In: Journal of Environmental Management 90.1 (2009), pp. 512–518.
- [18] Uddin M.S. et al. «Comparison of blood volatile organic compound levels in residents of Calcasieu and Lafayette Parishes, LA, with US reference ranges». In: Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology 24.6 (2014), pp. 602–607.

- [19] Khader M. M. et al. «Active and stable methane oxidation nano-catalyst with highly-ionized palladium species prepared by solution combustion synthesis». In: *Catalysts* 8.2 (2018), p. 66.
- [20] Kamal M. S., Shaikh A. Razzak e Mohammad M. Hossain. «Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review». In: Atmospheric Environment 140 (2016), pp. 117–134. ISSN: 1352-2310.
- [21] Fujimoto K. et al. «Structure and reactivity of PdOx/ZrO2Catalysts for methane oxidation at low temperatures». In: *Journal of Catalysis* 179.2 (1998), pp. 431–442.
- [22] Ciuparu D. et al. «Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts». In: *Catalysis Reviews* 44.4 (2002), pp. 593–649.
- [23] Chin Y.H. et al. «Consequences of metal-oxide interconversion for C-H bond activation during CH4 reactions on Pd catalysts». In: *Journal of the American Chemical Society* 135.41 (2013), pp. 15425–15442.
- [24] Critical Raw Materials Alliance. Critical Raw Materials. (accessed Sept. 1, 2022). URL: https://www.crmalliance.eu/critical-rawmaterials.
- [25] Cao Y. et al. «Progress on metal-support interactions in Pd-based catalysts for automobile emission control». In: *Journal of Environmental Sciences* 125 (2022), pp. 401–426. ISSN: 1001-0742.
- [26] Yao Y. F. Y. «The oxidation of CO and hydrocarbons over noble metal catalysts». In: *Journal of Catalysis* 87.1 (1984), pp. 152–162. ISSN: 10902694.
- [27] Heraeus. Heraeus Precious Metal Prices. (accessed Sept. 1, 2022). 2022. URL: https://www.heraeus.com/en/hpm/market_reports/ prices/current_hu.html.
- [28] Monai M. et al. «Methane Catalytic Combustion over Hierarchical Pd@CeO2/Si-Al2O3: Effect of the Presence of Water». In: *ChemCatChem* 7.14 (2015), pp. 2038–2046. ISSN: 18673899.
- [29] Farrauto R. J. et al. «Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane». In: Applied Catalysis A, General 81.2 (1992), pp. 227–237. ISSN: 0926860X.

- [30] Farrauto R. J. et al. «Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects». In: Applied Catalysis B, Environmental 6.3 (1995), pp. 263–270. ISSN: 09263373.
- [31] Ciuparu D., Francois Bozon-Verduraz e Lisa Pfefferle. «Oxygen exchange between palladium and oxide supports in combustion catalysts». In: *The Journal of Physical Chemistry B* 106.13 (2002), pp. 3434–3442.
- [32] Burch R. e Hayes M.J. «C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts». In: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 100.1-3 (1995), pp. 13–33.
- [33] Hellman A. et al. «The active phase of palladium during methane oxidation». In: The journal of physical chemistry letters 3.6 (2012), pp. 678– 682.
- [34] Mayernick A. D. e Janik M. J. «Methane oxidation on Pd-Ceria: A DFT study of the mechanism over Pd xCe1-xO2, Pd, and PdO». In: *Journal of Catalysis* 278.1 (2011), pp. 16–25. ISSN: 0021-9517.
- [35] Yoshida H. et al. «Support effect on methane combustion over palladium catalysts». In: Applied Catalysis B-environmental 71 (2007), pp. 70–79.
- [36] Ribeiro F.H., M Chow e RA Dallabetta. «Kinetics of the complete oxidation of methane over supported palladium catalysts». In: *Journal of Catalysis* 146.2 (1994), pp. 537–544.
- [37] Zhu G. et al. «The turnover rate for the catalytic combustion of methane over palladium is not sensitive to the structure of the catalyst». In: *Journal* of the American Chemical Society 126.32 (2004), pp. 9896–9897.
- [38] Willis J. J. et al. «Systematic Structure-Property Relationship Studies in Palladium-Catalyzed Methane Complete Combustion». In: ACS Catalysis 7.11 (2017), pp. 7810–7821. ISSN: 21555435.
- [39] Haeussler A. et al. «Recent progress on ceria doping and shaping strategies for solar thermochemical water and CO2 splitting cycles». In: AIMS Materials Science 6.5 (2019), pp. 657–684. ISSN: 23720468.
- [40] Trovarelli A. «Catalytic Properties of Ceria and CeO2-Containing Materials». In: Catalysis Reviews 38.4 (1996), pp. 439–520.
- [41] Colussi S., Paolo Fornasiero e Alessandro Trovarelli. «Structure-activity relationship in Pd/CeO2 methane oxidation catalysts». In: *Chinese Journal* of Catalysis 41.6 (2020), pp. 938–950. ISSN: 18722067.

- [42] Trovarelli A. e Llorca J. «Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?» In: ACS Catalysis 7.7 (2017), pp. 4716–4735. ISSN: 21555435.
- [43] Mai H.X. et al. «Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes». In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.51 (2005), pp. 24380–24385.
- [44] Guo T. et al. «Structure and kinetic investigations of surface-stepped CeO2-supported Pd catalysts for low-concentration methane oxidation». In: Chemical Engineering Journal 306 (2016), pp. 745–753.
- [45] Colussi S. et al. «Nanofaceted Pd-O Sites in Pd-Ce Surface Superstructures: Enhanced Activity in Catalytic Combustion of Methane». In: Angewandte Chemie International Edition 48.45 (2009), pp. 8481–8484.
- [46] Senftle T. P., Adri CT Van Duin e Michael J Janik. «Role of Site Stability in Methane Activation on Pd x Ce1–x Oδ Surfaces». In: ACS Catalysis 5.10 (2015), pp. 6187–6199.
- [47] Laura De Vittorio. «Ossidazione del metano con catalizzatori nanostrutturati: effetti coperativi tra le diverse fasi catalitiche». laurea magistrale. Politecnico di Torino, 2020.
- [48] Cargnello M. et al. «Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO2 subunits on functionalized Al2O3». In: Science 337.6095 (2012), pp. 713–717. ISSN: 10959203.
- [49] Huang W. et al. «Enhanced catalytic activity for methane combustion through in situ water sorption». In: ACS Catalysis 10.15 (2020), pp. 8157– 8167.
- [50] Toso A. et al. «High stability and activity of solution combustion synthesized Pd-based catalysts for methane combustion in presence of water».
 In: Applied Catalysis B: Environmental 230 (2018), pp. 237–245.
- [51] Andana T. et al. «Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion». In: Applied Catalysis B: Environmental 197 (2016), pp. 125–137.
- [52] Chun W. et al. «Reducibility of catalyzed cerium-praseodymium mixed oxides». In: *Catalysis letters* 106.3 (2006), pp. 95–100.

- [53] Ballauri S. et al. «Wide range temperature stability of palladium on ceriapraseodymia catalysts for complete methane oxidation». In: *Catalysis Today* 390-391.November (2022), pp. 185–197. ISSN: 09205861.
- [54] Thommes M. et al. «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)». In: *Pure and Applied Chemistry* 87.9-10 (2015), pp. 1051–1069. ISSN: 13653075.
- [55] Patrizi B. et al. «Dioxin and related compound detection: Perspectives for optical monitoring». In: International Journal of Molecular Sciences 20.11 (2019), pp. 1–20. ISSN: 14220067.
- [56] «Study of Ce/Pr ratio in ceria-praseodymia catalysts for soot combustion under different atmospheres». In: Applied Catalysis A: General 590.July 2019 (2020), p. 117339. ISSN: 0926860X.
- [57] A. Banerjee, Rajeev Gupta e Kantesh Balani. «Non-monotonic lattice parameter variation in ball-milled ceria». In: *Journal of Materials Science* 50.19 (2015), pp. 6349–6358. ISSN: 15734803.
- [58] Misch L. M. et al. «C–H bond activation by Pd-substituted CeO2: Substituted ions versus reduced species». In: *Chemistry of Materials* 23.24 (2011), pp. 5432–5439.
- [59] Fang D. et al. «Calibration of Binding Energy Positions with C1s for XPS Results». In: Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition 35.4 (2020), pp. 711–718. ISSN: 19930437.
- [60] Scholes F.H. et al. «Influence of hydrogen peroxide in the preparation of nanocrystalline ceria». In: *Chemistry of materials* 19.9 (2007), pp. 2321– 2328.
- [61] Dupin J.C. et al. «Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides». In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 2.6 (2000), pp. 1319– 1324.
- [62] Soler L. et al. «Ambient pressure photoemission spectroscopy reveals the mechanism of carbon soot oxidation in ceria-based catalysts». In: *Chem-CatChem* 8.17 (2016), pp. 2748–2751.
- [63] Kibis L.S. et al. «X-ray photoelectron spectroscopy study of Pd oxidation by RF discharge in oxygen». In: Applied Surface Science 255.22 (2009), pp. 9248–9254.

- [64] Mandal D., Kap Jin Kim e Jong Soon Lee. «Simple synthesis of palladium nanoparticles, β-phase formation, and the control of chain and dipole orientations in palladium-doped poly (vinylidene fluoride) thin films». In: Langmuir 28.28 (2012), pp. 10310–10317.
- [65] Reddy B. M. et al. «Structural characterization and oxidehydrogenation activity of CeO2/Al2O3 and V2O5/CeO2/Al2O3 catalysts». In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111.50 (2007), pp. 18751–18758.
- [66] Poggio-Fraccari E., Graciela Baronetti e Fernando Mariño. «Pr3+ surface fraction in CePr mixed oxides determined by XPS analysis». In: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 222 (2018), pp. 1–4.
- [67] Kibis L. S. et al. «Highly oxidized palladium nanoparticles comprising Pd4+ species: spectroscopic and structural aspects, thermal stability, and reactivity». In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116.36 (2012), pp. 19342– 19348.
- [68] Colussi S. et al. «Structure and morphology of Pd/Al2O3 and Pd/CeO2/Al2O3 combustion catalysts in Pd–PdO transformation hysteresis». In: Applied Catalysis A: General 390.1-2 (2010), pp. 1–10.
- [69] Priolkar K. R. et al. «Formation of Ce1-xPdxO2-δ solid solution in combustionsynthesized Pd/CeO2 catalyst: XRD, XPS, and EXAFS investigation». In: *Chemistry of Materials* 14.5 (2002), pp. 2120–2128. ISSN: 08974756.
- [70] Pillo T. et al. «The electronic structure of PdO found by photoemission (UPS and XPS) and inverse photoemission (BIS)». In: Journal of Physics Condensed Matter 9.19 (1997), pp. 3987–3999. ISSN: 09538984.
- [71] Li C. e Xin Q. «FT-IR Spectroscopic Investigation of Methane Adsorption on Cerium Oxide». In: (1992), pp. 7714–7718.
- [72] Li C. e Xin Q. «Interaction of methane with surface of alumina studied by FT-IR spectroscopy». In: 24 (1994), pp. 249–256.
- [73] Scarano D. et al. «The IR spectroscopy of methane and hydrogen adsorbed on α -chromia». In: 68 (2000), pp. 185–190.
- [74] Scarano D. et al. «FTIR spectroscopy of hydrogen , carbon monoxide , and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide». In: 400 (2001), pp. 50–55.
- [75] Wu J. et al. «FT-IR investigation of methane adsorption on silica». In: (1994), pp. 37–41.

- [76] Agarwal S. et al. «Defect chemistry of ceria nanorods». In: Journal of Physical Chemistry C 118.8 (2014), pp. 4131–4142. ISSN: 19327447.
- [77] Vayssilov G. N. et al. «Reassignment of the vibrational spectra of carbonates, formates, and related surface species on ceria: A combined density functional and infrared spectroscopy investigation». In: Journal of Physical Chemistry C 115.47 (2011), pp. 23435–23454. ISSN: 19327447.
- [78] Binet C., Marco Daturi e Jean Claude Lavalley. «IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states». In: *Catalysis Today* 50.2 (1999), pp. 207–225. ISSN: 0920-5861.
- [79] Ortega A., F. M. Huffman e A. M. Bradshaw. «The adsorption of CO on Pd(100) studied by IR reflection absorption spectroscopy». In: Surface Science 119.1 (1982), pp. 79–94. ISSN: 00396028.
- [80] Craciun R., Wayne Daniell e Helmut Knözinger. «The effect of CeO2 structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming». In: Applied Catalysis A: General 230.1-2 (2002), pp. 153–168. ISSN: 0926-860X.
- [81] F. M. Hoffmann. «Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules». In: Surface Science Reports 3.2 (1983), pp. 107–192. ISSN: 0167-5729.

Appendice I

Espansioni invii di metano con spettroscopia FT-IR:



Figura 36: Spettri FT-IR espansioni di CH_4 nella regione dello stretching del C-H sui supporti.



Figura 37: Spettri FT-IR espansioni di CH_4 nella regione dello stretching del C-H sui catalizzatori.



Figura 38: Spettri FT-IR espansioni di CH_4 nella regione del bending del C-H sui supporti.



Figura 39: Spettri FT-IR espansioni di CH_4 nella regione dello bending del C-H sui catalizzatori.

Espansioni invii di CO con spettroscopia FT-IR:



Figura 40: Spettri FT-IR espansioni di CO a 77 K sui campioni sottoposti ad un pre-trattamento di degas.



Figura 41: Spettri FT-IR espansioni di CO a 77 K sui campioni sottoposti ad un pre-trattamento di riduzione.



Figura 42: Spettri FT-IR espansioni di CO a temperatura ambiente sui campioni sottoposti ad un pre-trattamento di degas.



Figura 43: Spettri FT-IR espansioni di CO a temperatura ambiente sui campioni sottoposti ad un pre-trattamento di riduzione.

Ringraziamenti

A conclusione di questo elaborato, desidero menzionare tutte le persone che mi hanno supportato e motivato in questo percorso.

Un ringraziamento speciale va al mio relatore Bensaid Samir, per la sua pazienza, per i suoi indispensabili consigli e per la sua infinita disponibilità. Grazie a Ballauri Sabrina e Sartoretti Enrico per avermi guidato giorno per giorno e trasmesso le loro conoscenze in tutte le fasi di realizzazione di questo elaborato. Un ringraziamento indispensabile è per il professore Armandi Marco che è stato sempre presente e disponibile ad ascoltare e risolvere tutti i miei dubbi proponendone tempestivamente le soluzioni. Infine, grazie anche al co-relatore Piumetti Marco.