POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Ossidazione catalitica di CO e COV: studio di catalizzatori rame-ceria ottenuti tramite tecnica sol-gel assistita da aerosol



Relatori prof. Samir Bensaid prof. Enrico Sartoretti

> **Candidato** Saveria Lo Mascolo

Ottobre 2023

Abstract

Negli ultimi anni, l'inquinamento atmosferico legato al settore dei trasporti ha ricevuto particolare attenzione, poiché lo scarico dei veicoli contribuisce per circa il 64% all'inquinamento da monossido di carbonio nei paesi sviluppati. A causa della combustione incompleta nel motore, si ha la formazione di inquinanti quali il CO, COV, NOx, SOx, PM. Ciò ha portato l'Unione Europea all'introduzione di normative sulle emissioni degli scarichi degli autoveicoli e al fine di ridurre a quantità accettabili le emissioni, sono state sviluppate diverse tecnologie di cattura e abbattimento quali assorbimento, adsorbimento, ossidazione termica, ossidazione catalitica, etc. In questa tesi è stato trattato il meccanismo di abbattimento tramite ossidazione catalitica in cui il CO e i COV bruciano a temperature più basse grazie all'utilizzo di catalizzatori che riducono il fabbisogno energetico della combustione. I metalli nobili, come Pd, Pt e Ru, sono i più usati come catalizzatori a causa della loro maggiore attività per la combustione catalitica di CO e COV. Tra i metalli non nobili invece, i catalizzatori rameceria, hanno dimostrato essere molto attivi per l'ossidazione di CO. In particolare, la ceria è nota per le sue proprietà di stoccaggio dell'ossigeno e proprietà redox e, con l'introduzione di cationi metallici di rame nella ceria si favorisce la formazione di posti vacanti di ossigeno promuovendo significativamente il suo comportamento redox e l'attività catalitica. L'obiettivo di questa tesi è stato quello di confrontare un campione di ceria preparato mediante tecnica aerosol, con una serie di catalizzatori rame-ceria preparati con due tecniche differenti: sol gel assistita da aerosol con tre percentuali di rame differenti (5,10,20%) e tecnica di impregnazione con le stesse tre percentuali di rame. Questi catalizzatori sono stati analizzati con diverse tecniche di caratterizzazioni che ci consentono di avere informazioni sulla superficie specifica e volume dei pori (BET), informazione sulla struttura cristallina, dimensione dei cristalli (XRD), morfologia (TEM), sull'influenza dei droganti sulla struttura della ceria, e sulla formazione di nuovi difetti (Spettroscopia Raman). I catalizzatori sono stati sottoposti a test di attività catalitica per l'ossidazione del monossido di carbonio, variando la portata di ossigeno del gas in ingresso, ossidazione dell'etilene e test di stabilità. Lo scopo di queste prove è stato quello di confrontare i catalizzatori tra loro e mettere in luce le differenze ed eventualmente i campioni più performanti. Dai dati ottenuti dalle caratterizzazioni si nota che i campioni preparati rispettivamente con le due tecniche mostrano morfologia differente: i campioni impregnati non mostrano la morfologia sferica tipica dei campioni in aerosol e inoltre negli impregnati del 10 e 20% si evidenza la presenza di due fasi cristalline. Si deduce infatti, che i catalizzatori preparati con la tecnica sol gel assistita da aerosol incorporano meglio il Cu e mostrano una buona dispersione di rame nella struttura della ceria. Tutti i catalizzatori hanno mostrato un notevole miglioramento delle prestazioni catalitiche rispetto all'attività della ceria pura. Nello specifico il catalizzatore che ha mostrato le prestazioni migliori per l'ossidazione di CO e buona stabilità è stato il campione in aerosol contenente il 10% di rame.

Indice

1. Intr	oduzione	1
1.1.	Inquinamento atmosferico	1
1.2.	Legislazione	3
1.3.	Convertitore catalitico	4
1.4.	Abbattimento dei composti organici volatili	5
1.5.	Meccanismo di ossidazione catalitica	6
1.6.	Catalizzatori	7
1.7.	Catalizzatori CeO ₂	8
1.8.	Catalizzatori rame ceria1	0
1.9.	Obiettivo della tesi	2
2. Mat	teriali e metodi1	3
2.1.	Sintesi dei catalizzatori1	3
2.1.	1. Sol-gel assistito da aerosol 1	3
2.1.2	2. Impregnazione1	5
2.1.3	3. Sintesi in un reattore vortex1	6
3. Tec	niche di caratterizzazione1	7
3. Tec 3.1.	niche di caratterizzazione 1 Fisisorbimento di N ₂ a -196 °C 1	7
 Tech 3.1. 3.2. 	niche di caratterizzazione	7 7 8
 Tech 3.1. 3.2. 3.3. 	niche di caratterizzazione1Fisisorbimento di N2 a -196 °C1Diffrazione ai raggi X (XRD)1ICP2	.7 .7 .8 .0
 Tech 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 	niche di caratterizzazione1Fisisorbimento di N2 a -196 °C1Diffrazione ai raggi X (XRD)1ICP2TEM e EDX2	.7 .7 .8 .0
 Tech 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5. 	niche di caratterizzazione 1 Fisisorbimento di N2 a -196 °C 1 Diffrazione ai raggi X (XRD) 1 ICP 2 TEM e EDX 2 Test di attività catalitica 2	7 .7 .8 .0 .0 .1
 Tech 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5. 3.5. 	niche di caratterizzazione 1 Fisisorbimento di N2 a -196 °C 1 Diffrazione ai raggi X (XRD) 1 ICP 2 TEM e EDX 2 Test di attività catalitica 2 1. Ossidazione di CO. 2	7 7 8 0 1
 Tech 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5. 3.5.2 	niche di caratterizzazione 1 Fisisorbimento di N2 a -196 °C 1 Diffrazione ai raggi X (XRD) 1 ICP 2 TEM e EDX 2 Test di attività catalitica 2 1. Ossidazione di CO 2 2. Ossidazione dell'etilene 2	7 7 8 0 1 1 2
 Tech 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5. 3.5.2 3.5.2 	niche di caratterizzazione 1 Fisisorbimento di N2 a -196 °C 1 Diffrazione ai raggi X (XRD) 1 ICP. 2 TEM e EDX 2 Test di attività catalitica 2 1. Ossidazione di CO. 2 2. Ossidazione dell'etilene 2 3. CO-TPR. 2	7 8 0 0 1 1 2 2 2
 Tech 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5. 3.5.2 3.5.2 3.5.4 	niche di caratterizzazione1Fisisorbimento di N2 a -196 °C1Diffrazione ai raggi X (XRD)1ICP2TEM e EDX2Test di attività catalitica21. Ossidazione di CO22. Ossidazione dell'etilene23. CO-TPR24. Test di stabilità2	7 8 0 20 1 1 2 2 2
 Tech 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5. 3.5.2 3.5.2 3.5.4 3.5.4 3.5.4 3.5.4 	niche di caratterizzazione1Fisisorbimento di N2 a -196 °C1Diffrazione ai raggi X (XRD)1ICP2TEM e EDX2Test di attività catalitica21. Ossidazione di CO22. Ossidazione dell'etilene23. CO-TPR24. Test di stabilità2Spettroscopia Raman2	7 8 0 20 1 1 2 2 2 3
 Tech 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5. 3.5.2 3.5.4 3.5.4 3.5.4 3.6. Rist 	niche di caratterizzazione 1 Fisisorbimento di N2 a -196 °C 1 Diffrazione ai raggi X (XRD) 1 ICP 2 TEM e EDX 2 Test di attività catalitica 2 1. Ossidazione di CO 2 2. Ossidazione dell'etilene 2 3. CO-TPR 2 4. Test di stabilità 2 Spettroscopia Raman 2 altati 2	7 8 20 20 21 22 22 3 7
 Tech 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5. 3.5.2 3.5.4 3.5.4 3.6. Risu 4.1. 	niche di caratterizzazione1Fisisorbimento di N2 a -196 °C1Diffrazione ai raggi X (XRD)1ICP2TEM e EDX2Test di attività catalitica21. Ossidazione di CO22. Ossidazione dell'etilene23. CO-TPR24. Test di stabilità2Spettroscopia Raman2Itati22222223. Co-transpondenti a stabilità23. Co-transpondenti a stab	7 7 8 20 21 22 23 7 7
 Tech 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5. 3.5.2 3.5.2 3.5.4 3.6. Risu 4.1. 4.2. 	niche di caratterizzazione1Fisisorbimento di N2 a -196 °C1Diffrazione ai raggi X (XRD)1ICP2TEM e EDX2Test di attività catalitica21. Ossidazione di CO22. Ossidazione dell'etilene23. CO-TPR24. Test di stabilità2Spettroscopia Raman2Itati2Fisisorbimento di N2 a -196 °C2XRD3	7 8 0 20 21 22 23 7 0

4	.4. TEN	M e EDX	
4	.5. Rist	ultati attività catalitica	41
	4.5.1.	Ossidazione di CO	41
	4.5.2.	Ossidazione dell'etilene	44
	4.5.3.	CO-TPR	
	4.5.4.	Test di stabilità	47
4	.6. Ana	ılisi Raman	49
5.	Conclusi	oni	61
6.	Bibliogra	afia e sitografia	63

1. Introduzione

1.1.Inquinamento atmosferico

L'inquinamento atmosferico è uno dei più grandi dibattiti politici degli ultimi anni in quanto è un fenomeno che si ripercuote sugli ecosistemi, sul clima e sulla popolazione con conseguente insorgenza di malattie alle vie respiratorie e all'apparato cardiocircolatorio.

La maggior parte delle sostanze inquinanti vengono prodotte principalmente dal settore dei trasporti, centrali elettriche, attività industriali e domestiche.



Figura 1.1: Emissioni antropiche dei COV¹

In particolare, l'inquinamento legato al settore dei trasporti ha avuto una particolare attenzione, infatti una stima ha dimostrato che lo scarico dei veicoli contribuisce per circa il 64% all'inquinamento da monossido di carbonio nei paesi sviluppati.² A causa della combustione incompleta nel motore, sono presenti numerosi prodotti di reazione tra cui gas tossici.^{2,3}La formazione di questi gas provenienti dagli scarichi degli autoveicoli dipende dal processo di combustione, dal rapporto aria/carburante, dalle prestazioni del motore, dal rapporto di inquinante dipende anche dalla qualità dei combustibili, dalla volatilità e dai tipi di minerali e impurità presenti nei combustibili. I principali inquinanti che si formano sono:

monossido di carbonio (CO): è un gas tossico, incolore, inodore, insapore e non irritante infatti, è difficile da rilevare per l'uomo. Non colpisce solo gli esseri umani ma anche la vegetazione interferendo con la respirazione delle piante e la fissazione dell'azoto e può essere letale a una concentrazione superiore a 400 ppm. È considerato uno tra i principali inquinanti prodotti in quanto ne vengono prodotte enormi quantità (≈ 1,18 miliardi di tonnellate nel 2018);

- Idrocarburi incombusti (HC): composti che si formano a seguito di una incompleta combustione. Appartengono a questa classe i composti organici volatili (COV), i quali sono composti organici che a temperatura ambiente, esistono sotto forma di vapore con un punto di ebollizione di 50–260 °C e una pressione di vapore superiore a 133,32 Pa. Sono idrocarburi alifatici, aromatici, contenenti ossigeno, alogeni, azoto o composti solforici. Su scala globale, le attività umane generano circa il 25% dei COV. I COV tossici più comuni sono benzeni, idrocarburi alogenati, aldeidi;⁵
- Ossidi di azoto (NOx): composti che derivano sia da fonti naturali che antropiche. La quantità significativa di NOx prodotta da fonti naturali deriva dagli incendi boschivi, dall'azione dei fulmini e dai vari processi microbiologici mentre la fonte antropica è legata allo sviluppo di queste sostanze durante la combustione a temperature molto elevate (>1500 °C). Tra gli ossidi di azoto vi è il biossido di azoto (NO₂) che è un gas tossico con potere irritante. L'NO₂ svolge un ruolo importante nell'inquinamento atmosferico, è un radicale libero ossidante che può avviare una serie di percorsi distruttivi nel corpo umano e potrebbe essere una delle principali cause di problemi respiratori umani come la tosse cronica nelle aree urbane. Inoltre, gli ossidi di azoto svolgono un ruolo importante nella formazione dello smog fotochimico;⁴
- Ossidi di zolfo: in particolare l'anidride solforosa (SO₂) che è un gas incolore, solubile in acqua. È un gas tossico ed è noto da molti anni come uno dei principali irritanti delle vie respiratorie;⁶
- Il particolato (PM): è la combinazione di fuliggine e altri materiali in fase liquida e solida. Il particolato può essere separato in una frazione organica solubile e insolubile. La formazione di fuliggine avviene solitamente in regioni ricche di carburante a temperature elevate senza una sufficiente concentrazione di ossigeno. Quasi il 50% del particolato è composto da fuliggine. La frazione solubile presente nel particolato è costituita principalmente da aldeidi, alcani, alcheni, idrocarburi alifatici, IPA e suoi derivati. Tra le forme più diffuse del particolato vi è il PM 2,5 e PM 10, rispettivamente corrispondenti a particelle con diametri inferiore a 2,5 µm e diametro di 10 µm;⁷
- Anidride carbonica (CO₂), è un gas incolore e inodore, ed è un prodotto finale della combustione. È anche noto come "gas serra" associato al riscaldamento globale in quanto l'abbondanza di anidride carbonica allo stato gassoso surriscalda l'atmosfera dando origine al cosiddetto fenomeno di "effetto serra"; nonostante ciò non essendo un gas tossico è il prodotto desiderato per le reazioni che saranno oggetto di studio in questa tesi per l'abbattimento di CO e COV.

La formazione degli inquinanti è legata al tipo di combustione⁸: gli scarichi dei motori a benzina contengono maggiormente composti come CO e HC e NOx, mentre le emissioni dei motori a diesel contengono una quantità molto maggiore di ossidi di azoto e aldeidi ma meno monossido di carbonio.

1.2.Legislazione

Nel corso degli ultimi due decenni la Commissione Europea si è concentrata in particolare sulla riduzione delle emissioni per le autovetture per ridurre il suo impatto sul notevole cambiamento climatico. La necessità di questa riduzione è evidenziata dal fatto che le emissioni del trasporto su strada sono aumentate del 17% tra il 1990 e il 2014. Questa evoluzione può essere attribuita alla crescita del trasporto sia personale che merci ed è accompagnata da un aumento del consumo di carburante del 23% nello stesso arco di tempo. Questa tendenza all'aumento non dovrebbe arrestarsi a breve, poiché entro il 2050 è previsto rispettivamente un aumento del 40% e del 58% dei chilometri dei passeggeri e dei chilometri delle merci.⁹Al fine di ridurre le sostanze inquinanti, la comunità europea nel 1985 ha introdotto limiti specifici per auto a benzina e a gasolio, che con il passare degli anni sono diventate più stringenti. Negli anni 90' i limiti imposti massimi riguardavano le emissioni di monossido di carbonio, idrocarburi sommati alle emissioni di ossidi di azoto e particolato. Negli anni 2000 è stato introdotto il limite per le singole emissioni degli ossidi di azoto e infine, il numero di particelle (PN) che è stato introdotto nel 2013.

Tier	Date (type approval)	Date (first registration)	со	тнс	NMHC	NO_x	HC+NO _x	РМ	PN [#/km]
Diesel									
Euro 1	October 1993	October 1994	2.72	-	-	-	0.97	0.14	-
Euro 2	January 1997	October 1997	1.0	-	-	-	0.7	0.08	-
Euro 3	January 2000	January 2001	0.64	-	-	0.50	0.56	0.05	-
Euro 4	January 2005	January 2006	0.50	-	-	0.25	0.30	0.025	-
Euro 5a	September 2009	January 2011	0.500	-	-	0.180	0.230	0.005	-
Euro 5b	September 2011	January 2013	0.500	-	-	0.180	0.230	0.0045	6×10^{11}
Euro 6b	September 2014	September 2015	0.500	-	-	0.080	0.170	0.0045	6×10^{11}
Euro 6c	-	September 2018	0.500	-	-	0.080	0.170	0.0045	6×10^{11}
Euro 6d-Temp	September 2017	September 2019	0.500	-	-	0.080	0.170	0.0045	6×10^{11}
Euro 6d	January 2020	January 2021	0.500	-	-	0.080	0.170	0.0045	6×10^{11}
Petrol									
Euro 1	October 1993	October 1994	2.72	-	-	-	0.97	-	-
Euro 2	January 1997	October 1997	2.2	-	-	-	0.5	-	-
Euro 3	January 2000	January 2001	2.3	0.20	-	0.15	-	-	-
Euro 4	January 2005	January 2006	1.0	0.10	-	0.08	-	-	-
Euro 5a	September 2009	January 2011	1.000	0.100	0.068	0.060	-	0.005 ^[a]	-
Euro 5b	September 2011	January 2013	1.000	0.100	0.068	0.060	-	0.0045 ^[a]	-
Euro 6b	September 2014	September 2015	1.000	0.100	0.068	0.060	-	0.0045 ^[a]	6×10^{11}
Euro 6c	-	September 2018	1.000	0.100	0.068	0.060	-	0.0045 ^[a]	6×10^{11}
Euro 6d-Temp	September 2017	September 2019	1.000	0.100	0.068	0.060	-	0.0045 ^[a]	6×10^{11}
Euro 6d	January 2020	January 2021	1.000	0.100	0.068	0.060	-	0.0045 ^[a]	6×10^{11}
a. A a b c d e f Applies only to vehicles with direct injection engines									

Figura 1.2: Limiti europei di emissione per autovetture alimentate a benzina e a gasolio¹⁰

Le importanti riduzioni imposte dalle norme UE sulle emissioni sono state raggiunte introducendo ulteriori dispositivi nella linea di scarico. In particolare, la combinazione di un catalizzatore di ossidazione diesel (DOC) e di un filtro antiparticolato diesel (DPF), indispensabili per il soddisfacimento delle emissioni di fuliggine a partire dai motori diesel

EURO 5. Inoltre, per raggiungere i limiti EURO 6 è necessario un ulteriore sistema di rimozione per ridurre gli NOx.

1.3. Convertitore catalitico

Il convertitore catalitico è un dispositivo che converte gli inquinanti prodotti dagli scarichi dei veicoli automobilistici in inquinanti meno tossici ed è inserito nel motore a combustione interna dei veicoli alimentati a benzina o diesel. Può essere presente in tre differenti tipologie:

- convertitore catalitico bidirezionale per la conversione di CO, HC in CO₂ e H₂O;
- un convertitore a tre vie, utilizzato per la riduzione di CO, HC e NOx;
- un convertitore catalitico a quattro vie che ha la capacità di convertire CO, HC, NOx e particolato su un unico supporto.

È un reattore strutturato monolitico in ceramica a nido d'ape ad elevata resistenza al calore. Le pareti di ciascuna cella del monolite sono ricoperte con un washcoat in genere in allumina, silice, o zeolite; è inoltre un materiale poroso con un'elevata area superficiale. Su questo rivestimento si deposita il principio attivo che può essere un metallo nobile o di transizione. Nel convertitore catalitico avvengono semplici reazioni di ossidazione e riduzione per convertire gli inquinanti indesiderati e spesso questo sistema di controllo può essere accompagnato dalla presenza di un sensore per l'ossigeno il quale monitora la quantità di ossigeno presente nel flusso di scarico e il motore regola il rapporto aria-carburante, così mantenendo il convertitore catalitico in funzione al punto stechiometrico e con un'efficienza vicina al 100%.¹¹



Figura 1.3: Conversione catalitica di CO e HC sui catalizzatori¹¹

1.4. Abbattimento dei composti organici volatili

Al fine di realizzare l'obiettivo di ridurre a quantità accettabili le emissioni degli inquinanti prodotti dagli scarichi dei veicoli sono state sviluppate diverse tecnologie di cattura e abbattimento dei composti organici volatili che si dividono in tre gruppi: metodi basati sul recupero (assorbimento, adsorbimento e tecnologie a membrana), metodi basati sulla distruzione (ossidazione termica, ossidazione catalitica e plasma catalisi) e metodi ibridi che derivano dalla combinazione di tecniche differenti.



Figura 1.4: Metodi di abbattimento dei COV¹

Le tecniche più utilizzate sono:

- Ossidazione termica, è una delle operazioni più semplici utilizzate per distruggere i COV in cui bruciano a temperature elevate. Ciò comporta la combustione dei COV a temperature molto elevate (900–1000 °C) per facilitare la completa ossidazione a CO₂ e H₂O in un processo altamente esotermico. Questo processo è adatto per rimuovere i COV dai gas di combustione e dai flussi di effluenti altamente concentrati ed è in grado si ottenere un'efficienza di distruzione superiore al 99% può essere raggiunta per la maggior parte delle sostanze organiche a temperature che vanno da 760°C a 1090°C con tempi di permanenza da 0,5 s a 2 s.¹²
- Adsorbimento, processo che è classificato in due tipologie: adsorbimento fisico e chimico basati sull'interazione tra adsorbato e adsorbente. Si basa sulla capacità dei materiali porosi di adsorbire selettivamente composti specifici dal gas di scarico; un adsorbente ideale per la rimozione dei COV possiede un'elevata capacità di adsorbimento, una rapida diffusività, che può essere valutata mediante isoterme di

adsorbimento e modelli cinetici, elevata stabilità. È utilizzato per rimuovere una concentrazione di COV molto bassa nell'aria di scarico.¹³

- Absorbimento, un processo che viene utilizzato per rimuovere i COV dai flussi di gas mettendo a contatto l'aria contaminata con un solvente liquido con eventuale trasferimento di COV alla fase liquida. Ciò avviene in una torre di assorbimento progettata per fornire l'area di contatto del vapore liquido necessaria per facilitare il trasferimento di massa. Un sistema di assorbimento può essere progettato per gestire una capacità da 2.000 a 100.000 cfm e la concentrazione di COV varia da 500 a 5.000 ppm. Un assorbitore può raggiungere efficienze di rimozione dei COV dal 95 al 98%.¹²
- Ossidazione catalitica, processo in cui i COV bruciano direttamente in modo simile all'ossidazione termica ma la differenza è che il sistema catalitico funziona ad una temperatura inferiore rispetto alla temperatura di combustione. Ciò è reso possibile dall'utilizzo di catalizzatori che riducono il fabbisogno energetico di combustione. Inoltre, questa tipologia di sistema è in grado di trattare anche flussi diluiti di COV (>1%). In generale, l'ossidazione catalitica dei COV segue una reazione di ossidazione che è la conversione completa dei COV in anidride carbonica e acqua¹. Questa reazione è data dalla seguente equazione:

$$C_x H_y O_x + \left[x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} \right] O_2 \to x C O_2 + \frac{y}{2} H_2 O$$
 (1.1)

dove x,y e z rappresentano rispettivamente il numero stechiometrico di C,H e O.

1.5. Meccanismo di ossidazione catalitica

La combustione catalitica è un metodo mediante il quale il gas entra in contatto con il catalizzatore con l'obiettivo di ridurre la temperatura di esercizio del processo di combustione diretta utilizzando la reazione di ossidazione catalitica.

I meccanismi proposti per la completa ossidazione catalitica dei COV rientrano generalmente in tre categorie principali:

- il modello Langmuir-Hinshelwood prevede che l'ossigeno che si adsorbe sul catalizzatore e il COV che si adsorbe in vicinanza, reagiscano portando alla formazione di un complesso attivato e di un prodotto che libererà i siti attivi rendendoli disponibili per il nuovo ciclo catalitico;
- il modello di Eley-Rideal, la reazione avviene tra le specie di ossigeno adsorbite e le molecole reagenti in fase gassosa. La fase di controllo è la reazione tra una molecola adsorbita e una molecola in fase gassosa;

 il modello Mars-Van Krevelen si basa su un ciclo redox; esso considera che la reazione avviene tra i COV adsorbiti e l'ossigeno reticolare del catalizzatore piuttosto che con l'ossigeno nella fase gassosa. Questo modello presuppone che l'ossidazione dei COV avvenga in due fasi. Nella prima fase, i COV adsorbiti reagiscono con l'ossigeno nel catalizzatore, determinando la riduzione dell'ossido di metallo. Nella seconda fase, l'ossido di metallo ridotto viene riossidato dall'ossigeno in fase gassosa presente nell'alimentazione.

Il meccanismo di Mars-Van Krevelen è quello che descrive al meglio la cinetica di ossidazione di CO e dei COV tramite l'utilizzo dei catalizzatori rame-ceria che saranno oggetto di studio di questa tesi.

1.6. Catalizzatori

Un'importante applicazione della catalisi eterogenea è la rimozione di sostanze tossiche dai gas esausti delle automobili tramite il convertitore catalitico la cui attività dipende fortemente dai diversi tipi di catalizzatori applicati. In presenza del catalizzatore, la velocità della reazione chimica risulta migliorata perché il catalizzatore agisce diminuendo l'energia di attivazione delle reazioni. I metalli nobili, i metalli di transizione e gli ossidi metallici hanno trovato un'ampia applicazione come catalizzatori utilizzati nel convertitore catalitico in particolare per la reazione dell'ossidazione del monossido di carbonio ad anidride carbonica.

I catalizzatori utilizzati per la combustione catalitica possono essere suddivisi in tre categorie: catalizzatori di metalli nobili, catalizzatori di metalli non nobili e catalizzatori di metalli misti. I metalli nobili, come Au, Pd, Pt e Ru, sono spesso usati come catalizzatori a causa delle loro migliori performance catalitiche.¹⁴

I motivi principali per cui l'applicazione di catalizzatori di metalli nobili per la purificazione dell'ossidazione catalitica di CO nei gas di combustione industriali è limitata, sono i seguenti: il prezzo elevato dei metalli nobili che ne limita il carico sul catalizzatore e la composizione dei gas di scarico industriali in quanto è molto complessa, in particolare contiene una grande quantità di vapore acqueo e una piccola quantità di SO₂, che porta all'avvelenamento e alla disattivazione del catalizzatore.¹⁵

Pertanto, si è ritenuto importante sviluppare catalizzatori meno costosi dotati di elevata attività e stabilità per la conversazione di CO e idrocarburi. Recentemente sono stati studiati ossidi di metalli di transizione che sono considerati alternative promettenti ai catalizzatori del gruppo dei metalli nobili. Inoltre, gli ossidi di metalli non nobili attraverso il drogaggio di metalli sono in grado di migliorare le loro prestazioni mostrando un'attività elevata per l'ossidazione catalitica. ¹⁶

1.7. Catalizzatori CeO₂

Tra i catalizzatori di metalli non nobili hanno trovato largo impiego i catalizzatori a base di rame-ceria che saranno oggetto di studio di questa tesi, in quanto secondo molti studi hanno dimostrato di avere prestazioni catalitiche equiparabili ai catalizzatori a base di metalli nobili, in particolare i catalizzatori CuO-CeO₂ hanno dimostrato di essere molto attivi per l'ossidazione di CO.¹⁷

L'ossido di cerio (CeO₂) è un ossido di terre rare molto utile nella catalisi per le sue buone prestazioni redox ed elevata capacità di stoccaggio dell'ossigeno. Il cerio può mostrare sia lo stato di ossidazione +3 che +4, ciò comporta un maggiore movimento di ioni reticolari e possibilità di passaggio rapido tra Ce³⁺ e Ce⁴⁺, pertanto è in grado di mostrare proprietà catalitiche uniche. Molti lavori hanno dimostrato che vi è una relazione diretta tra la concentrazione di posti vacanti di ossigeno e la riducibilità/attività della ceria poiché la produzione di ossigeno attivo è strettamente correlata ai posti vacanti di ossigeno sulla superficie della ceria.¹⁸

Lo stato di ossidazione del Ce⁴⁺ è generalmente considerato più stabile del Ce³⁺.¹⁹

CeO₂ ha una struttura fluoritica (cubica a facce centrate) ed è costituita da un semplice sottoreticolo cubico di ossigeno con ioni di cerio che occupano i centri cubici. In un solido cristallino ideale gli atomi sono disposti regolarmente e simmetricamente e la formazione della struttura cristallina si basa su un reticolo che può essere ulteriormente suddiviso in celle unitarie e la combinazione di celle identiche forma l'intera struttura cristallina. In questa struttura cristallina sorgono i difetti a causa dello spostamento degli atomi dalle loro posizioni nel reticolo, che porta ad una modifica della simmetria del reticolo cristallino ideale. Nel reticolo di CeO₂ possono esistere sia difetti interni che esterni. La presenza di un difetto interno può essere associata a disturbi termici nel cristallo, che possono formarsi per reazioni redox tra il solido e l'atmosfera circostante tra questi vi sono:

- i difetti di Schottky, una tipologia di difetto puntiforme che si verifica a causa della perdita di atomi da un reticolo cristallino in unità stechiometriche;
- i difetti di Frankel, quando un anione o un catione si sposta da una posizione regolare ad una posizione interstiziale.

I difetti esterni nel cristallo sono le vacanze di ossigeno che si formano a causa dell'introduzione di additivi estranei o di impurità. Un difetto di vacanza o vacanza reticolare è dovuto all'assenza nel reticolo cristallino di uno o più atomi.



Figura 1.5: Capacità di stoccaggio dell'ossigeno della ceria¹⁸

Una transizione reversibile nello stato di ossidazione di ioni di cerio da Ce³⁺ a Ce⁴⁺ può generare posti vacanti di ossigeno nell'ossido di cerio.

I posti vacanti di ossigeno svolgono un ruolo essenziale nella reattività superficiale dell'ossido di cerio nelle applicazioni catalitiche, infatti, l'aumento dell'attività è spesso attribuito alla capacità di immagazzinamento dell'ossigeno del cerio, che è strettamente correlata alla facilità con cui il cerio può cambiare il suo stato di ossidazione. La formazione di posti vacanti di ossigeno è associata ad una diminuzione del contenuto di ossigeno nell'ossido di cerio. L'ossigeno ha uno stato di ossidazione O^{2 –} e quando lascia il reticolo nel CeO₂ stechiometrico, si prevede un'elevata densità di difetti di posti vacanti di ossigeno con un aumento di Ce³⁺ per mantenere l'elettroneutralità. La concentrazione dei posti vacanti di ossigeno in una struttura cristallina può essere influenzata da molti altri fattori interni o esterni, come la temperatura, gli elementi di lega, ecc. Una maggiore concentrazione di posti vacanti di ossigeno garantisce la facilità di movimento degli atomi di ossigeno all'interno del cristallo, il che promuove le reazioni redox.

L'ossidazione del monossido di carbonio (CO) è una delle reazioni più studiate negli ultimi anni con materiali a base di CeO₂ che agiscono come catalizzatori. L'ampia area superficiale specifica di questi tipi di materiali fornisce una maggiore tendenza delle specie attive a entrare in contatto con i reagenti e, quindi, ci si può aspettare un miglioramento delle prestazioni catalitiche. Inoltre, la loro morfologia può anche influenzare l'efficienza dell'ossidazione di CO. L'interazione di CO con la ceria dipende dalla struttura. La stabilità relativa delle superfici di ceria a basso indice diminuisce nell'ordine (111)>(110)>(100). È stato osservato che la superficie non polare di CeO₂(111) subisce un lieve rilassamento e termina con tre atomi di ossigeno coordinati e presenta sette atomi di cerio. Le superfici (110) e (100) subiscono rilassamenti superficiali significativi. La superficie (110) termina con un piano di CeO₂ con tre atomi di ossigeno e sei atomi di cerio coordinati, mentre la superficie (100) termina con due atomi di ossigeno coordinati. È stato dimostrato che le particelle di ceria che presentano un'abbondanza di sfaccettature (110) e (100), sono cataliticamente più attive verso diverse reazioni rispetto alle particelle di CeO2 che mostra una esposizione preferenziale di piani stabili (111). Infatti, la densità di energia superficiale (γ) per i tre piani può essere classificata come γ $(111) < \gamma (100) < \gamma (110)$. Molti studi che sono stati effettuati sull'interazione tra CO e CeO₂ hanno mostrato che si ha un debole adsorbimento di CO per il piano più stabile (111) e un chemisorbimento più forte con le superfici (100) e (110).

Infatti, la superficie di ceria (110) sembra essere il candidato più promettente per l'ossidazione di CO, poiché la formazione di posti vacanti di ossigeno sui piani (110) richiede la minima quantità di energia²⁰.



Figura 1.6: Piani cristallini a facce centrate della struttura del CeO₂¹⁸

L'interazione delle molecole gassose con il metallo determinano una modificazione reversibile della superficie del catalizzatore che favorisce l'adsorbimento dell'ossigeno. Le molecole di ossigeno sono prima adsorbite dal catalizzatore e dopo interagiscono con le molecole adsorbite di ossido di carbonio per formare anidride carbonica che è immediatamente rilasciata nella fase gassosa. La molecola di ossigeno si rompe e gli atomi adsorbiti reagiscono velocemente con CO per dare CO_2 che si allontana in fase gassosa: in questa fase la velocità di reazione aumenta. La diminuzione di CO adsorbito modifica nuovamente la superficie cristallina riportandola alla condizione iniziale meno favorevole all'adsorbimento dell' O_2 con una diminuzione della velocità.



Figura 1.7: Conversione di CO in CO₂ nell'ossido di cerio¹⁸

1.8. Catalizzatori rame ceria

Nonostante le eccellenti proprietà redox della ceria, la maggior parte dei catalizzatori eterogenei si basa su sistemi supportati, tramite la combinazione di ceria con metalli di transizione per migliorare le prestazioni catalitiche grazie ad un effetto sinergico legato alle interazioni metallosupporto. Si ritiene che le interazioni che si creano tra i due componenti siano responsabili del miglioramento delle prestazioni degli ossidi misti, rispetto agli ossidi singolarmente. È stato dimostrato che l'incorporazione di metalli (ad esempio Fe, Cu, Zr, Pr) nel CeO₂ può avere un effetto benefico sulle proprietà strutturali ed elettroniche del catalizzatore solido, migliorando così l'attività di ossidazione e la stabilità termica.

Tra i diversi catalizzatori a base di ceria, il sistema rame-ceria ha suscitato un sostanziale interesse per la catalisi eterogenea, grazie alle sue proprietà catalitiche uniche e al costo inferiore rispetto ai catalizzatori a base di metalli nobili. Al giorno d'oggi, è ben documentato che le complesse interazioni rame-ceria possono spiegare l'aumento delle prestazioni catalitiche. In questa tesi è stato scelto di approfondire questa tipologia di catalizzatori. Sulla base degli studi sperimentali la superiorità dei catalizzatori Cu/CeO₂ può essere principalmente dovuta ad un effetto sinergico che si crea tra i due metalli²¹.

L'ossido di rame (CuO) è ampiamente utilizzato nel campo della catalisi a causa delle sue proprietà elettriche, magnetiche e catalitiche uniche.

I catalizzatori rame-ceria possono essere modellati cineticamente tramite il meccanismo di tipo Mars-Van Krevelen. I vantaggi attribuiti a questa classe di catalizzatori sono:

- la facilità dell'interazione redox tra le coppie redox Cu^{2+} / Cu^+ e Ce^{3+} / Ce^{4+} ;
- la facilità di formazione di difetti, come posti vacanti di ossigeno;
- maggiore mobilità e riducibilità dei compositi misti CuO-Ceria rispetto ai composti singoli;
- gli effetti geometrici o leganti indotti dall'interazione del metallo con il supporto;
- la reattività all'interfaccia metallo-supporto.²²



Figura 1.8: Meccanismo di ossidazione di CO su catalizzatori CuO-CeO2²³

Lo schema sopra esposto rivela chiaramente il ruolo chiave giocato dalle proprietà redox del supporto e dalla sua interazione con le specie di rame. In particolare, la migliorata cinetica/riducibilità dell'ossigeno del trasportatore di ceria facilita la formazione di specie attive

dell'ossigeno, mentre le interazioni rame-ceria potrebbero essere considerate responsabili della formazione di specie attive Cu⁺, attraverso l'equilibrio redox:

$$Ce^{4+} + Cu^+ \leftrightarrow Ce^{3^+} + Cu^{2^+} \tag{1.2}$$

Come mostra l'immagine in figura 1.8, la fase I e la fase II rivelano il meccanismo di reazione dell'ossidazione di CO su CuO. Il monossido di carbonio si chemisorbe sui siti attivi e migra all'interfaccia metallo-supporto. Così il CO riduce la specie Cu (II) in Cu (I) e forma CO_2 . Cu (I) viene ossidato dall' O_2 e poi convertito in Cu (II) per completare il ciclo catalitico.

Le fasi III e IV descrivono il ruolo del CeO_2 nella reazione che riossida le specie di Cu ridotte sull'interfaccia Cu/CeO₂ e forma posti vacanti di ossigeno, che possono essere riempiti dall'O₂ adsorbito.

Il Cu (0) non partecipa all'ossidazione del CO. Il Cu (0) è ottenuto principalmente mediante riduzione profonda del Cu (I) e ossidato con O_2 a Cu (II)²³.

Quando gli ioni rame a bassa valenza vengono inseriti nella CeO_2 , si generano posti vacanti di ossigeno a causa della differenza di carica. Pertanto, rispetto alla fase pura CeO_2 , l'introduzione del rame aumenta notevolmente il numero di difetti e migliora le prestazioni di ossidazione catalitica del materiale. Inoltre, anche lo scambio di ossigeno tra l'ossigeno adsorbito e l'ossigeno reticolare è un fattore importante nel potenziare l'attività catalitica dei nanocompositi CuO-CeO₂.

Il rapporto Cu/Ce è un fattore rilevante che influenza l'attività del catalizzatore CuO-CeO₂, pertanto, in questa tesi verranno studiati diversi campioni con percentuale di drogaggio differente.

1.9. Obiettivo della tesi

L'obiettivo di questa tesi è stato quello di testare una serie di catalizzatori rame-ceria.

Dalla ceria pura, sintetizzata in aerosol, sono stati preparati sei tipologie di catalizzatori con due tecniche differenti: sol gel assistita da aerosol e impregnazione in cui è stata variata la percentuale di rame, rispettivamente del 5%,10% e 20% in peso.

Di questi campioni si è cercato di studiare aspetti riguardanti la morfologia, struttura cristallina, superficie specifica, volume dei pori, dimensione dei cristalli, formazione di difetti e l'influenza della presenza del drogante sulla struttura della ceria al variare anche della sua percentuale.

Lo scopo di queste analisi è stato quello di approfondire quali potessero essere le differenze in termini di morfologia e attività catalitica e soprattutto come la diversa tipologia di tecnica di sintesi utilizzata potesse influire sulle prestazioni dei catalizzatori; e anche sottolineare come la percentuale presente di rame possa influire ed essere determinante per avere un buon catalizzatore.

Inoltre, oltre a studiare aspetti legati all'attività dei catalizzatori sono state effettuate delle prove per testare anche la loro stabilità nel tempo e se i catalizzatori per un tempo prefissato fossero in grado di mantenere la stessa attività catalitica o subissero alterazioni nel tempo.

2. Materiali e metodi

2.1. Sintesi dei catalizzatori

I catalizzatori che sono stati oggetto di studio di questa tesi sono:

- A-CeO₂, trattasi di ceria pura preparata con metodo sol-gel assistito da aerosol;
- A-Cu5Ce, A-Cu10Ce, A-Cu20Ce, tre campioni realizzati con il metodo sol-gel assistito da aerosol;
- I-Cu5Ce, I-Cu10Ce, I-Cu20Ce, tre catalizzatori realizzati tramite impregnazione;
- Cu10-Ce, catalizzatore preparato in un reattore vortex;
- Pt -Al₂O₃;
- I-Cu10Ce sigma, campione impregnato con ceria commerciale.

2.1.1. Sol-gel assistito da aerosol

La sintesi mediante la tecnica sol-gel assistito da aerosol inizia con l'atomizzazione di un campione liquido sotto forma di un insieme di goccioline microniche o submicroniche. I precursori molecolari in soluzione reagiscono tramite reazioni di policondensazione inorganica durante la lavorazione dell'aerosol per produrre un solido chimicamente diverso dai composti di partenza. Infatti, le reazioni sol-gel possono già iniziare nella soluzione del precursore; in particolare, la preidrolisi degli alcossidi viene spesso effettuata prima dell'atomizzazione e in questa fase iniziale può avvenire anche la formazione dei primi piccoli oligomeri.

Tuttavia, il consolidamento dell'ossido solido avviene durante la lavorazione dell'aerosol.



Figura 2.1: Schema del processo di sintesi sol-gel assistita da aerosol²⁴

(a) Ciascuna delle goccioline formate ha la stessa composizione e contiene una miscela di monomeri precursori molecolari e un tensioattivo.

(b) Le goccioline di aerosol vengono essiccate passando in un tubo di vetro o quarzo inserito in un forno tubolare o in un separatore a ciclone alimentato con gas di essiccazione caldi. Con l'evaporazione del solvente aumenta la concentrazione delle specie non volatili e si possono verificare due fenomeni: l'autoassemblaggio indotto dall'evaporazione delle molecole di tensioattivo per formare micelle e reazioni di policondensazione inorganica che portano alla formazione di una matrice di ossido che circonda le micelle.

(c) Le particelle essiccate vengono raccolte su un filtro tramite separazione a ciclone, e infine calcinato o lavato per eliminare il tensioattivo e rilasciare la porosità calibrata.

Le sintesi dei campioni mediante tecnica di sol-gel assistita da aerosol sono state effettuate dal dr. Giovanni Pampararo e dal prof. Damien Debeker dell'Università Cattolica di Lovanio.

La soluzione A è preparata mescolando 40 g di etanolo (VWR, > 99,8 v/v%), 4 g di acqua distillata e 1,5 g di Ce (NO₃)₃* 6 H₂O (Sigma Aldrich, 99%). Una seconda soluzione (B) è stata preparata mescolando 0,4 g di Pluronic® F127 (Sigma Aldrich, \approx 12600 g/mol), 4 g di acqua distillata e 40 g di etanolo (VWR, >99,8 v/v%). Dopo la preparazione, le soluzioni A e B sono state mescolate tra loro. La soluzione ottenuta è stata poi spruzzata con un atomizzatore, applicando una pressione d'aria di 207 kPa.

Le goccioline di aerosol sono state essiccate passando attraverso un tubo di quarzo riscaldato da un forno tubolare impostato a 450 °C. Quindi, il materiale essiccato è stato raccolto su un filtro di nitrocellulosa di 0,45 μ m. Le polveri sono state calcinate in un forno in aria statica, prima a 350 °C per 2 ore e poi a 450 °C per un'ulteriore ora.

Quando era necessario il Cu, Cu $(NO_3)_2$ * 2,5 H₂O (Alfa Aesar, 98% in peso) è stato aggiunto, nella quantità desiderata, alla miscela delle soluzioni A e B appena 20 minuti prima della spruzzatura.

Questi catalizzatori sono stati indicati come A-CuXCe, dove X corrisponde al carico nominale di Cu su base del supporto e X= 5, 10, 20. In cui:

$$X = \frac{m \, Cu}{m \, Cu + m \, supporto \, (\%)} \tag{2.1}$$

2.1.2. Impregnazione

Il metodo di impregnazione consiste nel mettere la fase attiva a contatto con il carrier in modo che venga adsorbita. Il metodo di impregnazione prevede tre fasi:

- 1) contatto del supporto con la soluzione impregnante per un certo periodo di tempo,
- 2) l'essiccazione del supporto per rimuovere il liquido impregnato,
- 3) attivazione del catalizzatore mediante calcinazione, riduzione o altro trattamento appropriato.

Si possono distinguere due metodi di contatto, a seconda della quantità totale di soluzione.

- Impregnazione umida in cui il supporto viene immerso in un eccesso di soluzione per il tempo necessario all'impregnazione totale.
- Impregnazione a secco in cui il supporto viene messo a contatto con una soluzione di concentrazione appropriata, corrispondente in quantità al volume totale dei pori.

In questa operazione il catalizzatore è tenuto in movimento in un cilindro o tamburo rotante e viene cosparso secondo le necessità con una soluzione mediante spruzzatori. Lo svantaggio di questa tecnica è che il metallo viene depositato in superficie e dunque potrebbe non esservi un'ottima distribuzione.²⁵

Le sintesi dei campioni mediante tecnica di impregnazione sono state effettuate dal dr. Giovanni Pampararo e dal prof. Damien Debeker dell'Università Cattolica di Lovanio.

I catalizzatori di riferimento sono stati preparati mediante impregnazione a umido incipiente, utilizzando un supporto di ceria ottenuto dalla tecnica aerosol assistita da sol-gel. Quest'ultimo è stato preparato con lo stesso protocollo dei catalizzatori CuXCe, ma senza l'aggiunta di nitrato di rame. In questo caso, il rame è stato introdotto sul supporto preformato di ossido di cerio aggiungendo, goccia a goccia, a quest'ultimo una soluzione acquosa di Cu $(NO_3)_2$ * 2,5 H₂O (Alfa Aesar, 98 wt%).

Le polveri sono state essiccate e calcinate con lo stesso protocollo descritto precedentemente. Questi catalizzatori sono stati indicati come I-CuXCe, dove X corrisponde alla percentuale di di Cu sul supporto e I indica il metodo di impregnazione.

2.1.3. Sintesi in un reattore vortex

Il campione Cu10Ce, che verrà confrontato con i campioni precedentemente descritti è un campione al 10% atomico (Cu/Ce =1/9) di rame ed è stato sintetizzato in un *Multi inlet vortex reactor* (MIVR). Questo reattore è stato progettato per la produzione di catalizzatori a base di ceria. È caratterizzato da quattro ingressi circolari tangenziali, ciascuno con un diametro interno di 1 mm, e una camera di reazione di 4 mm di diametro e 1 mm in altezza. Il prodotto viene scaricato in un canale del diametro di 2 mm, perpendicolare agli ingressi radiali. I quattro ingressi sono collegati a quattro siringhe e azionati da una pompa a siringa per infusione KD Scientific KDS220.²⁶



2.2: Metodo di sintesi in un reattore multi inlet vortex²⁶

Due siringhe da 60 ml sono state riempite con NaOH 0,1 M. Successivamente, è stata preparata una soluzione di precursore metallico di 0,1 M nel rapporto in peso desiderato con Ce $(NO_3)_3 \cdot$ $6H_2O e Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. La soluzione del precursore metallico è stata inserita in altre due siringhe da 60 ml. Quindi, le quattro siringhe sono state collegate agli ingressi MIVR. Le siringhe sono azionate da una pompa a siringa per infusione KD Scientific KDS220 con una portata totale fissata a 20 ml min⁻¹ in modo da avere un flusso turbolento nella camera di reazione reattore. Durante l'iniezione, nella camera di reazione si sono formate nanoparticelle di idrossidi metallici (CuCeOH NP), mentre la sospensione si muoveva verso l'alto a spirale verso l'uscita sulla parte superiore del reattore. Quindi, la sospensione è stata raccolta e successivamente la sospensione così ottenuta è stata agitata per 1 ora a temperatura ambiente. Dopo, è stata centrifugata ad una condizione di 5000 giri al minuto per la durata di 1 ora e la polvere prodotta è stata lavata tre volte con acqua ultrapura. Infine, la polvere è stata essiccata per una notte a 60 °C e calcinata a 650 °C per 4 ore con una velocità di riscaldamento di 10 °C min⁻¹.

3. Tecniche di caratterizzazione

*3.1.Fisisorbimento di N*₂ *a* -196 °*C*

l fisisorbimento di molecole in fase gassosa è una tecnica che consente di misurare l'area superficiale specifica m^2/g , dato come rapporto tra l'area superficiale totale e la massa del solido.

Le molecole in fase gassosa vengono introdotte nel sistema a contatto con il catalizzatore solido, diffondono verso la superficie per poi migrare all'interno dei pori e formare un monolayer.

Il gas utilizzato è l'azoto di liquefazione, -196 °C, ad una quantità nota e a temperatura costante. Si considera che ogni molecola sia approssimata ad un quadrato di lato pari a 4 Å che occupa una certa area superficiale del solido pari a 0,162 Å. Quando si ha la formazione del multilayer si fa riferimento alla equazione BET (Brunauer, Emmet, Telle).

Mediante le analisi BET è possibile valutare la superficie:

$$S_{BET} = nm \cdot N \cdot A_m \tag{3.1}$$

Dove nm sono le moli assorbite di azoto come monostrato, ottenute dalla legge dei gas perfetti, essendo noto il volume;

N è il numero di Avogadro;

A_m è l'area superficiale del solido.

Tramite questa analisi inoltre è possibile stimare la distribuzione delle dimensioni dei pori e il diametro mediante il metodo di Barrett– Joyner–Halenda (BJH) applicato alle isoterme di adsorbimento, ed è basato sull'equazione di Kelvin. All'interno dei pori il gas condensa ad una pressione inferiori di quella di saturazione, questa pressione parziale viene correlata al raggio dei pori a cui si ha condensazione capillare, considerati cilindrici, attraverso la tensione superficiale del liquido γ , il volume molare e la temperatura:

$$ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{r R T}$$
(3.2)

Le analisi sono state effettuate dal dr. Giovanni Pampararo e dal prof Damien Debeker dell'Università Cattolica di Lovanio.

Le proprietà tessiturali sono state misurate mediante il fisisorbimento di N_2 alla temperatura di -196 °C utilizzando uno strumento Micrometrics Tristar 3000.

Prima dell'analisi, i campioni calcinati sono stati degassati per una notte sottovuoto a 170°C. Il modello Brunauer-Emmett-Teller (BET) è stato utilizzato per determinare l'area superficiale specifica (SSA, m^2/g) nell'intervallo di pressione relativa 0,05 - 0,30.

3.2.Diffrazione ai raggi X (XRD)

La diffrazione ai raggi X è una tecnica utilizzata per avere informazione sula struttura cristallina, difetti e la dimensione dei cristalli. In questa tecnica la superficie viene irraggiata con i raggi X che interagendo con il piano cristallino generano fenomeni di scattering.

I raggi X impiegati, radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da una lunghezza d'onda che penetra in profondità nella materia, generano fenomeni di diffrazione che consentono di ottenere informazioni sulle posizioni atomiche e sulla loro natura.

Il principio di funzionamento di un diffrattometro a raggi X è basato sulla riflessione o diffrazione di Bragg, per cui il fenomeno di diffrazione da un cristallo può essere descritto come una riflessione selettiva di radiazione monocromatica ad opera dei piani atomici; il fascio collimato di raggi X monocromatici è riflesso dai piani cristallini adiacenti ed equivalenti fra loro, generando una struttura interferenziale di picchi di intensità, chiamato pattern di diffrazione, nello spazio circostante. Ogni fase cristallina è associata ad una determinata serie di picchi di diffrazione (picchi di Bragg), che ne permette il riconoscimento mediante il confronto con schede di riferimento standard. Ogni piano di atomi riflette solo una piccola parte della radiazione incidente e picchi di diffrazione vengono osservati quando i raggi provenienti da piani adiacenti si sommano costruttivamente.

Se si considerano due piani reticolari adiacenti e separati da una certa distanza, due raggi X monocromatici con una data lunghezza d'onda, incidenti sotto un angolo θ rispetto a tali piani, interferiscono in modo costruttivo se la differenza di cammino tra raggi riflessi dai due piani (pari a 2dsen θ) è uguale ad un numero intero di lunghezza d'onda (legge di Bragg)²⁷:

$$n\,\lambda = 2\,d\,\operatorname{sen}\theta\tag{3.3}$$

in cui θ è l'angolo incidente;

d la distanza tra i piani cristallini.

Quando si verifica la legge di Bragg, ovvero la differenza di cammino 2 $d sen \theta$ è pari alla lunghezza d'onda lambda si ottiene un'interferenza positiva.



Figura 3.1: Raggio X incidente con angolo teta sulla superficie di un reticolo cristallino²⁸

Una volta eseguita l'analisi si ottiene un diffrattogramma.

Il risultato finale di un'analisi XRD, quindi, è costituito da uno spettro di diffrazione o diffrattogramma, costituito da una serie di picchi o riflessi aventi diverse intensità e posizioni angolari relative alle varie fasi presenti nel campione. In una miscela in cui sono presenti diverse fasi, infatti, il diffrattogramma risulta formato dall'insieme dei singoli patterns associati ad ogni fase cristallina. Graficando le intensità dei picchi di diffrazione in funzione della posizione angolare 2θ si ottiene un pattern che è caratteristico del campione esaminato. Lo spettro di diffrazione di un cristallo è una caratteristica fisica fondamentale della sostanza, utile non solo per una sua rapida identificazione ma anche per una completa interpretazione della sua struttura.

Il diffrattogramma viene confrontato con un database che contiene più di un milione di patterns di solidi cristallini (ICDD) International Centre for diffraction data per risalire al composto corrispondente.

Dalla diffrazione ai raggi X è possibile ottenere informazioni sulle dimensioni dei cristallini D tramite l'equazione di Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \tag{3.4}$$

dove b è la larghezza del picco a metà altezza;

K è una costante che oscilla tra 0,9 e 1 e ci da informazioni sulla sfericità del cristallite;

 λ è la lunghezza d'onda;

 θ è l'angolo incidente.

La tecnica è stata effettuata dal dr. Giovanni Pampararo e dal prof Damien Debeker dell'Università Cattolica di Lovanio.

L'analisi XRD è stata effettuata con un diffrattometro Bruker D8 sia sui catalizzatori freschi che su quelli esausti. Il diffrattometro lavora con una sorgente di Cu K α (λ = 0,15418 nm) a 1200 W (30 mA, 40 kV). I pattern di diffrazione sono stati acquisiti impostando i seguenti parametri:

- intervallo 2θ tra 5°-100°
- dimensione del passo $0,05^{\circ}$ (2 θ) e 1,5 s per ogni passo.

Il rivelatore utilizzato è un Bruker Lynxeye XE-T. L'identificazione delle fasi è stata effettuata utilizzando il database cristalli di Pearson. Le dimensioni dei cristalli di CuO e di Cu sono state valutate in base al picco più intenso mediante la formula di Scherrer, tramite il software DIFFRAC.EVA V4.2.1.

Per il CuO è stato considerato il picco a $2\theta = 35,66$, per il Cu il picco a $2\theta = 43,40$.

3.3.ICP

La composizione elementare dei campioni è stata anche studiata utilizzando uno spettrometro di massa al plasma accoppiato induttivamente (iCAP Q ICP-MS, ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, USA).

Per questa analisi, 50 mg di ciascun campione sono stati sciolti in una soluzione acquosa contenente 14 ml di acido solforico (1 M) e 44 g acido ascorbico (1 M) e infine è stata agitata per 12 ore per solubilizzare completamente la polvere.

3.4. TEM e EDX

La microscopia elettronica a trasmissione (TEM) si basa sul principio di bombardare il solido catalitico con elettroni che interagiscono con le molecole del solido e forniscono un'immagine con una risoluzione piuttosto elevata. Tramite questa tecnica è possibile ottenere informazioni sulla morfologia, dimensione dei cristalliti e i difetti presenti nel reticolo.

La spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDX), è una tecnica analitica utilizzata per l'identificazione delle composizioni di diversi elementi in un campione specifico. Si basa su un'interazione tra una fonte di eccitazione dei raggi X e un campione. L'EDX può essere utilizzato per determinare quali elementi chimici sono presenti in un campione (analisi qualitativa) e può essere utilizzato per stimare la loro abbondanza relativa (analisi quantitativa). Nell'analisi quantitativa, la concentrazione di un elemento specifico presente in un campione viene misurata dall'intensità dei picchi.

Le analisi sono state condotte dal Gruppo del prof. Ovidiu Ersen dell'Università di Strasburgo.

La microscopia elettronica a trasmissione (TEM) è stata eseguita con un JEOL 2100F FEG S/TEM e con uno spettrometro EDX SSD per determinare la composizione chimica.

3.5. Test di attività catalitica

I test di attività catalitica sono stati effettuati mediante l'utilizzo di un forno dotato di un controllore PID. All'interno del quale è stato posizionato un reattore contenente il catalizzatore. La temperatura è stata rilevata da una termocoppia di tipo K posizionata nel limite superiore del letto fisso. Infine, il gas in uscita dal reattore è stato analizzato con un analizzatore a infrarossi non dispersivo ABB Uras 14 (ABB S.p.A - PAMA, Milano, Italia). Lo scopo di questi test è valutare la conversione del monossido di carbonio in anidride carbonica e la conversione dell'etilene, che viene utilizzato come riferimento per lo studio dell'ossidazione dei componenti organici volatili.

3.5.1. Ossidazione di CO

Il letto catalitico per la reazione di ossidazione è preparato ponendo circa 2 cm di lana di quarzo all'interno del reattore di quarzo a forma di U. Sopra la lana di quarzo si deposita 50 mg di catalizzatore in maniera tale che il letto si trovi ad un'altezza tale da essere distante 1 mm dalla termocoppia che in questo caso ha un'altezza di circa 23,7 cm. Il letto ha un'altezza pari a 1 cm per i catalizzatori preparati mediante la sintesi sol gel assistita da aerosol e 0,3 cm per i campioni preparati con tecnica di impregnazione. Il reattore alle estremità viene ricoperto da uno strato di teflon, per aumentare la tenuta e minimizzare le perdite e infine viene posto all'interno del forno.

Successivamente, il catalizzatore è stato pretrattato per 30 minuti alla temperatura 100 °C con una portata di 50 ml min⁻¹ costituita da:

- 90% di N₂;
- 10% di O₂.

Il pretrattamento viene effettuato al fine di desorbire le impurità sulla superficie del catalizzatore, come per esempio H_2O .

Alla fine del pretrattamento, si girano le valvole in by-pass e si procede impostando la temperatura a 25 °C e le portate con cui si desidera fare il trattamento nel mass flow controller. Si opera con un flusso totale 50 ml min⁻¹ con:

- 45 ml/min di 1000 ppm di CO/N₂;
- 5 ml/min di O₂ (10 vol.%).

Successivamente, quando in by pass la temperatura e la concentrazione di CO appare stabile, si procede mediante step in cui la temperatura è aumentata ogni volta di 15 °C impostando nel forno una velocità di riscaldamento 5 °C min⁻¹. Ad ogni incremento di temperatura, quest'ultima è mantenuta costante per un tempo di circa 30 minuti in modo da avere una stabilizzazione completa ed evitare fenomeni di adsorbimento-desorbimento. Il test si conclude quando la conversione di CO ha raggiunto il 100%.

3.5.2. Ossidazione dell'etilene

I test effettuati per l'ossidazione del CO vengono ripetuti per i catalizzatori per valutare anche la loro attività di ossidazione nei confronti dell'etilene.

Per le prove di ossidazione catalitica dell'etilene, si procede con la preparazione del letto e il pretrattamento analogamente al caso precedente ma cambiano le condizioni del trattamento. In questo caso si procede con una portata di 50 ml min⁻¹ di cui:

- 5 ml/min di O₂ (10 vol.%);
- 25 ml/min di 500 ppm etilene/N₂;
- 20ml /min di N_{2.}

Inoltre, in questo trattamento ogni qualvolta si aumenta la temperatura, si procede con incrementi di 30 °C. Ogni step viene mantenuto per circa 30 minuti prima di procedere con il successivo.

Il test si considera concluso quando si raggiunge il 100% di conversione dell'etilene.

3.5.3. CO-TPR

La CO-TPR è un'ossidazione catalitica anaerobica del monossido di carbonio ovvero la reazione la cui fonte di ossigeno proviene esclusivamente dalla superficie del catalizzatore. L'analisi è iniziata con un pretrattamento del catalizzatore con 50 ml min⁻¹ di N₂ a 100 °C per 30 min. Il trattamento avviene inviando una il gas riducente al reattore 50ml min⁻¹ di:

• 1000 ppm di CO in N₂.

Il riscaldamento a rampa avviene mediante un forno elettrico controllato da PID con una velocità impostata di 5 °C min⁻¹. Il test si conclude quando la temperatura del reattore ha raggiunto i 700 °C.

3.5.4. Test di stabilità

I test di stabilità sono stati condotti preparando il reattore nelle stesse modalità descritte precedentemente per le prove di ossidazione e si procede analogamente con il pretrattamento. Successivamente viene impostata la temperatura di esercizio pari a T=90 °C che corrisponde a circa il 90% di conversione del monossido di carbonio.

Il test avviene inviando una miscela di 50 ml min⁻¹ di:

- 45 ml/min di 1000 ppm di CO/N₂;
- 5 ml/ min di O₂ (10 vol.%).

La prova si conclude ad un tempo pari a 30 ore. Lo scopo di questa tecnica è quello di valutare se i catalizzatori, sottoposti alle stesse condizioni di trattamento dell'ossidazione del CO, per un determinato tempo, sono in grado di mantenere le stesse prestazioni che sono state riscontrate durante le prove di attività.

3.6. Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman si basa sulla diffusione anelastica dei fotoni, nota come diffusione Raman. Si utilizza una sorgente di luce monocromatica, proveniente da un laser che interagisce con le vibrazioni molecolari, i fotoni, provocando uno spostamento dell'energia dei fotoni verso l'alto o verso il basso. Questo spostamento di energia fornisce informazioni sui moti vibrazionali del sistema.

La radiazione elettromagnetica proveniente dal punto illuminato viene raccolta con una lente e inviata attraverso un monocromatore.

L'irradiazione di una molecola con una luce monocromatica dà sempre luogo a due tipi di diffusione della luce, elastica e anelastica.

Nello scattering elastico, non si verifica alcun cambiamento nella frequenza dei fotoni o nella sua lunghezza d'onda ed energia.

Al contrario, lo scattering anelastico è accompagnato dallo spostamento della frequenza dei fotoni dovuto all'eccitazione o alla disattivazione delle vibrazioni molecolari in cui il fotone può perdere o guadagnare una certa quantità di energia. Possono quindi verificarsi tre tipi di fenomeni:

- diffusione di Rayleigh: quando la luce incidente su una molecola, può interagire con la molecola ma lo scambio netto di energia (E) è zero, quindi la frequenza della luce diffusa è la stessa di quella della luce incidente ($E = E_{o}$);
- diffusione Raman anti-Stokes la luce può interagire con la molecola e lo scambio netto di energia è l'energia di una vibrazione molecolare. Se l'interazione fa sì che il fotone di luce acquisisca energia vibrazionale dalla molecola, allora la frequenza della luce diffusa sarà superiore a quella della luce incidente ($E = E_0 + E_v$);
- diffusione Raman Stokes, se l'interazione fa sì che la molecola guadagni energia dal fotone, allora la frequenza della luce diffusa sarà inferiore a quella della luce incidente $(E = E_{o} E_{v})$.



Figura 3.2: Meccanismo di diffusione Raman²⁹

La spettroscopia Raman è una tecnica che è stata effettuata sui materiali in esame ed è in grado di fornire informazioni utili sull'influenza dei droganti, sulla struttura della ceria e sulla formazione di nuovi difetti.

Per condurre questa analisi è stato utilizzato un microscopio Renishaw per raccogliere gli spettri Raman dei campioni in configurazione backscattering, utilizzando una lunghezza d'onda di eccitazione di 514,5 nm e un obiettivo 20x.

Gli spettri Raman sono stati ottenuti mediando 3 spettri acquisiti in diverse regioni di ciascun campione, ciascuno raccolto con un tempo di esposizione totale di 225 s.

Dei tre spettri di ciascun campione è stata effettuata la media, e ciascuno di queste medie è stata normalizzata al picco più intenso, ovvero il picco F2g.



Figura 3.3: Schema di uno spettrometro Raman³⁰

Il picco cosiddetto F2g è il picco situato a circa 465 cm⁻¹ e attribuito alla modalità di stiramento simmetrico dell'unità cristallina Ce-O, caratteristica della struttura reticolare della fluorite tipica della ceria. In un tipico spettro Raman di ceria può essere osservata a spostamenti più elevati una banda correlata alla presenza di difetti.³¹

La banda dei difetti diventa più ampia e significativamente più intensa per i materiali drogati. Diverse tipologie di difetti possono caratterizzare la banda, come ad esempio difetti intrinseci o estrinseci. I primi consistono in posti vacanti di ossigeno dovuti alla presenza di cationi Ce^{3+} ridotti³²; invece, difetti estrinseci possono essere introdotti mediante l'incorporazione di elementi droganti. Per produrre una banda correlata al difetto intorno a 600 cm⁻¹ sono state elaborate tre componenti:

- una componente D1, situata intorno a valori di Raman shift intorno a 590-600 cm⁻¹ può essere collegata alla presenza di difetti di tipo Frenkel, in cui una vacanza è generata dallo spostamento di un atomo di ossigeno in una posizione interstiziale;
- una componente D2 indotto dal doping dell'abbondanza di siti di tipo Frenkel, situata intorno a 640-600 cm⁻¹, che possono essere ascritti a siti ossidati con un catione

drogante non contenente posti vacanti di ossigeno, questi siti possono essere considerati estrinseci cioè indotti dal drogaggio; ³³

 una componente D3, situata intorno a 550–570 cm⁻¹, solitamente assegnata alle vacanze di ossigeno la cui formazione è associata alla riduzione di Ce⁴⁺ a Ce³⁺.

In seguito, dopo avere ottenuto gli spettri si procede con la deconvoluzione dei picchi F2g, e dei picchi della banda dei difetti D1, D2 e D3 come mostrato nella figura successiva. Il fitting seguente è stato eseguito tramite l'utilizzo del software CasaXPS.



Figura 3.4: Esempio di fitting dei picchi di uno spettro

Il fitting è stato effettuato considerando la curva F2g una curva Lorentziana e le curve rappresentanti la banda dei difetti D1, D2 e D3 sono state rappresentate come curve Gaussiane.

Per quanto riguarda invece il fitting dei campioni che nello spettro hanno mostrato l'evidente presenza dei picchi appartenenti all'ossido di rame, per fittare al meglio la banda dei difetti sono state aggiunte altre due componenti: C1, in posizione 300-290 nm e una componente C3 nella banda dei difetti in posizione circa 630 nm.



Figura 3.5: Fitting dei picchi dell'ossido di rame

4. Risultati

4.1. Fisisorbimento di N_2 a -196 °C

Dai risultati ottenuti dalle analisi del fisisorbimento di N_2 , si può notare che l'area superficiale specifica del campione A-CeO₂ ha un valore di 120 m²/g, ed è maggiore della ceria in aerosol con 20% di rame.

Invece, le aree superficiali dei campioni contenenti il rame al 5% e al 10% sintetizzati in aerosol mostrano un'area specifica più elevata.

È interessante notare che i catalizzatori impregnati mostrano un'area superficiale minore in confronto ai campioni in aerosol, e addirittura anche inferiori alla ceria pura. Inoltre, si può vedere che all'aumentare della percentuale di rame, l'area superficiale di questi campioni diminuisce.

Catalizzatori	m²/g
A-CeO ₂	120
A-Cu5Ce	140
A-Cu10Ce	130
A-Cu20Ce	100
I-Cu5Ce	90
I-Cu10Ce	85
I-Cu20Ce	65

Tabella 4.1 Superficie specifica dei catalizzatori

Nelle figure 4.1 e 4.2 successivamente riportate, si osservano le curve delle isoterme di adsorbimento, che sono state ricavate tramite l'algoritmo BET. In queste curve si osserva il verificarsi del fenomeno di *isteresi*. La presenza di questo fenomeno indica la presenza di mesopori, ciò è dovuto alla condensazione capillare poiché il liquido condensato desorbe con più difficoltà e si ottiene un ramo di desorbimento differente da quello di adsorbimento. La forma delle curve di isteresi, inoltre, fornisce informazioni riguardanti la morfologia dei pori. Dalle curve ottenute durante l'analisi è stato possibile dedurre che questi pori abbiano una forma cilindrica.



Figura 4.1: Isoterme di adsorbimento dei catalizzatori in aerosol



Figura 4.2: Isoterme di adsorbimento dei catalizzatori impregnati

Infine, dalle figure 4.3 e 4.4 viene mostrata la distribuzione del diametro dei pori. Si può confermare che i materiali sono tutti mesoporosi con diametro tra 5-10 nm.



Figura 4.3: Distribuzione del diametro dei pori nei catalizzatori in aerosol



Figura 4.4: Distribuzione del diametro dei pori nei catalizzatori impregnati
4.2. XRD

Il difrattogramma ottenuto dall'analisi XRD mostra nell'asse delle ascisse 2θ e nelle ordinate l'intensità. È possibile notare come tutti e sei i catalizzatori in esame presentano la struttura cristallina tipica della ceria, mentre i picchi dell'ossido di rame non sono presenti in tutti i campioni. Le riflessioni della fase di ossido di rame (CuO) si vedono a valori di ascissa: $35,5^{\circ}$, $38,7^{\circ}$, $48,7^{\circ}$, $53,7^{\circ}$, $58,3^{\circ}$, $61,5^{\circ}$, $66,1^{\circ}$, $66,5^{\circ}$ e $68,4^{\circ}$.

L'assenza dei picchi tipici dell'ossido di rame nei campioni in aerosol ci porta ad ipotizzare una buona dispersione del rame sulla superficie della ceria, probabilmente si ha la formazione di un'unica struttura cristallina a fluorite in cui il rame metallico si è inserito nel reticolo dell'ossido di cerio.



Figura 4.5: Diffrattogramma dei catalizzatori in aerosol

I campioni impregnati invece presentano un comportamento differente: il campione I-Cu5Ce, segue l'andamento dei campioni A-CuXCe, mostrando solo i picchi della ceria. All'aumentare della percentuale di rame, dunque nei campioni I-Cu10Ce e I-Cu20Ce, i difrattogrammi evidenziano la presenza dei picchi dell'ossido di rame in aggiunta a quelli tipici della ceria. Da questi risultati sembrerebbe che in questi ultimi due campioni vi sia la presenza di due fasi cristalline e che i campioni A-CuXCe incorporano meglio il rame e mostrano una buona dispersione nella struttura della ceria.



Figura 4.6: Diffrattogramma dei catalizzatori impregnati



Figura 4.7: Diffrattogramma dei catalizzatori in cui sono visibili i picchi dell'ossido di rame

I risultati ricavati dal difrattogramma che ci portano ad ipotizzare la presenza di due fasi segregate nei campioni I-Cu10Ce e I-Cu20Ce sono confermati dai risultati ottenuti calcolando la dimensione dei cristalli.

Tutti i campioni presentano i cristalliti con dimensioni comprese tra 5-8 nm. Nel campione I-Cu5Ce si vedono solo i picchi della ceria a differenza dei campioni I-Cu10Ce e I-Cu20Ce. I cristalliti della fase CuO (35.6°), presenti nei campioni I-Cu10Ce e I-Cu20Ce aumentano all'aumentare del contenuto di rame. Nel campione al 10% impregnato con la ceria commerciale, la dimensione dei cristalli di CeO₂ risulta molto più grande rispetto agli altri campioni.

I risultati sono stati riportati nella seguente tabella e confrontati con i dati ottenuti dalle analisi BET.

Catalizzatore	D _c A-CeO ₂ (nm)	D _c CuO (nm)	D _c CeO ₂ (nm)	SSA (m²/g)
A-CeO ₂	7	-	-	120
A-Cu5Ce	5	-	-	140
A-Cu10Ce	5	-	-	130
A-Cu20Ce	5	-	-	100
I-Cu5Ce	7	-	-	90
I-Cu10Ce	8	35	-	85
I-Cu20Ce	8	40	-	65
I-Cu10Ce sigma	-	34	48	-

Tabella 4.2: Dimensione dei cristalliti e area specifica dei catalizzatori

I risultati sono in accordo con i dati ricavati dalle analisi BET perché i campioni che mostrano una dimensione di cristalliti più piccoli risultano avere un'area superficiale maggiore.

4.3. Risultati ICP

Per ciascun campione sono state preparate 4 provette che sono state analizzate dallo strumento, il quale ci ha riportato per ciascun campione un valore di contenuto di rame e cerio espresso in ppb. Da questo valore è stato calcolato rispettivamente il contenuto di rame e cerio in mg. La concentrazione di rame è stata calcolata in due modalità:

- 1. Dividendo le ppb di rame sulla massa del campione iniziale;
- 2. Dal rapporto ppb Cu/Ce.

Catalizzatore	% Cu
I-Cu5Ce	4,7
I-Cu10Ce	10,0
I-Cu20Ce	17,6
A-Cu5Ce	4,3
A-Cu10Ce	8,3
A-Cu20Ce	16,2

Infine, avendo ottenuto 4 risultati per ogni campione, è stata fatta una media per cui si è ottenuto il seguente risultato:

Tabella 4.3: Risultati dei test ICP

I risultati ottenuti mostrano una certa coerenza in quanto non si discostano molto dalla percentuale di rame attesa e presentano un andamento verosimile al risultato atteso poiché la percentuale di rame di ciascun campione raddoppia per il campione successivo.

4.4. TEM e EDX

In seguito, vengono mostrate le immagini che sono state ottenute dalle analisi TEM e EDX per la ceria pura, per i campioni in aerosol e impregnati al 10 e 20%.

• *CeO*₂

Dall'impiego della microscopia elettronica a trasmissione è stato possibile ricavare le immagini HRTEM (high resolution trasmission elecryton microscopy) della ceria.



Figura 4.8: a) Immagini HRTEM della ceria in aerosol a 20 nm; b) Immagini HRTEM della ceria in aerosol a 100 nm; c) Immagini HRTEM della ceria in aerosol a 200 nm.

Le immagini mostrano una morfologia sferica della ceria, in particolare si presentano come un agglomerato di tante particelle. Inoltre, i bordi dei cristalliti appaiono più spessi, il che potrebbe significare la presenza di maggiore materiale.

• *A-Cu10Ce*

Le particelle dei campioni che sono stati sintetizzati mediante la tecnica sol gel assistito da aerosol mantengono la conformazione sferica. Inoltre, su questi campioni è stata effettuata un'analisi di tipo EDX in cui si ottengono delle immagini che ci consentono di vedere dove si distribuiscono rispettivamente le particelle di Ce e Cu (figura 4.9)



Figura 4.9: a) e b) Immagini TEM del catalizzatore A-Cu10Ce; c) Immagine EDX per la distribuzione di Ce; d) Immagine EDX per la distribuzione di Cu

Dalle immagini si può affermare che Ce e Cu siano uniformemente distribuiti nel campione in quanto non appaiono zone in cui vi è la prevalenza di un elemento.

• *A-Cu20Ce*

Il campione contenente il 20% di rame, mantiene la conformazione sferica e si ha la formazione di particelle di Cu con una dimensione media di 15 nm. In particolare, dalle immagini ottenute dall'EDX è possibile notare che la distribuzione di Ce si può considerare uniforme mentre, nelle immagini che riportano la distribuzione del rame risulta evidente che Cu non sia uniformemente distribuito ma presenta delle zone in cui vi sono dei cluster di rame di piccole dimensioni.



Figura 4.10: a) e b) Immagini TEM del catalizzatore A-Cu20Ce; c) Immagine EDX per la distribuzione di Ce; d) Immagine EDX per la distribuzione di Cu

• *I-Cu10Ce*

Nelle immagini TEM del campione realizzato con la tecnica dell'impregnazione e con il 10% di rame, si evidenzia immediatamente la differenza con i campioni visti precedentemente in quanto non è più presente la configurazione sferica vista nelle particelle realizzati con la tecnica sol gel assistito da aerosol. Inoltre, dall'immagine EDX la ceria sembra distribuita più uniformemente rispetto alle particelle di rame che in alcune zone sono più evidenti.

Le particelle di rame presentano dimensioni inferiori ai 3 nm e sono disperse nel supporto. Da questi risultati si può dedurre che il rame sia segregato.





Figura 4.11: a) Immagine TEM del catalizzatore I-Cu10Ce a 100 nm; b) e c) Immagini TEM del catalizzatore I-Cu10Ce a 20 nm; d) Immagine EDX per la distribuzione di Ce; e) Immagine EDX per la distribuzione di Cu

• *I-Cu20Ce*

Del campione impregnato al 20% vengono mostrate due diversi comportamenti del campione:1) Sinterizzazione visibile solo per le particelle di rame, mentre la ceria risulta più uniforme;



Figura 4.12: a) e b) Immagini TEM del catalizzatore I-Cu20Ce; c) Immagine EDX per distribuzione di Ce; d) Immagine EDX per la distribuzione di Cu

2) Sinterizzazione, in questo caso visibile sia per le particelle di rame che per le particelle di ceria.



Figura 4.13: a) e b) Immagini TEM del catalizzatore I-Cu20Ce; c) Immagine EDX per la distribuzione di Ce; d) Immagine EDX per la distribuzione di Cu

4.5. Risultati attività catalitica

4.5.1. Ossidazione di CO

L'attività catalitica dei catalizzatori è stata valutata considerando il grado di conversione del monossido di carbonio in anidride carbonica al variare della temperatura di lavoro:

Conversione % =
$$\frac{X_{CO \text{ iniziale}} - X_{CO}}{X_{CO \text{ iniziale}}} \cdot 100$$
 (4.1)

Si è visto che tutti i catalizzatori dopati con il rame, confrontati con A-CeO₂ migliorano di gran lunga la conversione del monossido di carbonio, mostrando notevoli prestazioni catalitiche.



Figura 4.14: Conversione di CO al variare della temperatura nei campioni impregnati e in aerosol

Inoltre, i catalizzatori mostrano un comportamento non molto differente tra loro, infatti, essi raggiungono una conversione del 50% a valori di temperatura molto simili, compresi in un range di 64-70 °C. Il campione che ha mostrato convertire a temperatura più bassa è stato A-Cu10Ce mentre il campione I-Cu20Ce mostra a parità di conversione una temperatura più alta, e coincidente al campione A-Cu20Ce, infatti, convertono il 50% di CO alla stessa temperatura di 70°C.

I catalizzatori successivamente sono stati confrontati con: il catalizzatore Cu10Ce sintetizzato nel reattore vortex, un catalizzatore di Platino su Allumina e un catalizzatore impregnato con ceria commerciale I-Cu10Ce-sigma.



Figura 4.15: Conversione di CO al variare della temperatura

Catalizzatore	T _{10%} (°C)	T50% (°C)	T90% (°C)
A-CeO ₂	140	199	243
A-Cu5Ce	46	69	85
A-Cu10Ce	44	64	81
A-Cu20Ce	49	70	85
I-Cu5Ce	43	64	82
I-Cu10Ce	47	68	87
I-Cu20Ce	46	70	89
I-Cu10Ce-sigma	72	94	120
Cu10Ce_vortex	50	74	101
Pt-Al ₂ O ₃	116	133	142

Tabella 4.4: Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione durante le prove di ossidazione di

Questi ultimi 3 catalizzatori con cui sono stati confrontati, hanno mostrato prestazioni molto diverse rispetto ai primi sei campioni e in ogni caso non hanno mai mostrato avere attività maggiore del campione I-Cu20Ce, che in precedenza era risultato il meno attivo tra i campioni.

Il campione Pt-Al₂O₃ mostra un comportamento anomalo rispetto a quanto riferito in letteratura, come è stato visto nel capitolo precedente, perché risulta avere le peggiori prestazioni, convertendo il 50% di monossido di carbonio a T= 133 °C, una temperatura che è molto alta e corrisponde a più del doppio del valore di temperatura dell'impregnato al 20% che era risultato il campione che convertiva il 50% di CO a T più alta. Ciò potrebbe essere dovuto ad eventuali interazioni che si creano tra il Platino e il supporto di allumina.

Dunque, il catalizzatore che mostra delle performance migliori risulta il campione A-Cu10Ce.

Sulla base di questo risultato, i campioni con il 10% di rame sono stati sottoposti ad ulteriori test di ossidazione di CO in cui è stata variata la percentuale di O_2 nella fase di trattamento. Sono stati effettuati due tentativi:

- 1) 0,5% di O₂;
- 2) 0,05% di O₂.



Figura 4.16: Conversione di CO al variare della temperatura con 0,05%; 0,5% e 10 % di O2

Catalizzatore	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{90%} (°C)
A-Cu10Ce_O2_10%	44	64	81
A-Cu10Ce_O ₂ _0,5%	42	62	79
A-Cu10Ce_O ₂ _0,05%	45	65	82
I-Cu10Ce_O2_10%	47	68	87
I-Cu10Ce_O ₂ _0,5%	44	65	84
I-Cu10Ce_O ₂ _0,05%	47	67	84

Tabella 4.5: Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione durante le prove di ossidazione di CO, al variare della % di O₂

I risultati non mostrano grandi modifiche dell'andamento delle curve, ma si può osservare un leggero miglioramento delle prestazioni catalitiche alle condizioni in cui si lavora con 0,5% di ossigeno in cui si converte una determinata % di CO a valori di temperatura più bassa rispetto agli altri campioni; l'impregnato converte il 50% a T=65 °C e il campione in aerosol a T=62 °C.

In modo più evidente il campione I-Cu10Ce, mostra che lavorare a 10% di ossigeno è la condizione più sfavorevole anche se il discostamento è circa di 3 °C; lo stesso è confermato dai risultati ottenuti con il campione A-Cu10Ce.

Questi risultati sono in linea con ciò che è stato già precedente studiato in letteratura, perché questo andamento è spiegato a causa del verificarsi dell'adsorbimento competitivo tra le molecole di CO e O_2 sulla superficie catalitica. Ciò conferma che un'elevata concentrazione di ossigeno nella miscela limita l'attività catalitica; con 10 vol% di O_2 , il catalizzatore presenta la massima copertura di molecole e quindi si verifica un adsorbimento competitivo tra le molecole come se il monossido di carbonio agisse come agente limitante.³⁴

4.5.2. Ossidazione dell'etilene

L'attività catalitica in seguito all'ossidazione dell'etilene è mostrata nella seguente figura e mostra un andamento leggermente differente rispetto all'ossidazione di CO in quanto il catalizzatore con migliore prestazione è il campione A-Cu20Ce che raggiunge una conversione del 50% a temperature più basse rispetto agli altri campioni, inoltre quest'ultimo, a differenza della prova di ossidazione di CO, mostra un andamento che più si discosta rispetto agli altri catalizzatori. Il campione A-Cu5Ce invece mostra una temperatura più elevata per una conversione del 50%.



Figura 4.17: Conversione dell'etilene al variare della temperatura nei catalizzatori impregnati e in aerosol

Come è stato visto per i test di ossidazione di CO, i test di ossidazione dell'etilene sono stati effettuati sui campioni Cu10Ce_vortex, Pt-Al₂O₃ e sul campione impregnato al 10% con ceria commerciale.



Figura 4.18: Conversione dell'etilene al variare della temperatura durante il test di ossidazione dell'etilene

In questo confronto dei test di ossidazione dell'etilene, a differenza del caso precedente, in accordo con la letteratura, il Pt-Al₂O₃ è il catalizzatore più performante, infatti raggiunge il 50% a T=160 °C e a T=179 °C il 90%, rispetto per esempio al campione migliore tra i sei visti precendentemente A-Cu20Ce, che invece converte questa stessa percentuale a 259 °C. I campioni Cu10Ce_vortex e I-Cu10Ce-sigma mostrano una curva di attività, simile al catalizzatore A-Cu5Ce, che si discosta maggiormente dagli altri campioni che hanno delle curve quasi coincidenti, i due sembrano molto simili ma nonostante ciò convertono il 50% di CO ad una temperatura rispettivamente di 301 °C e 288 °C, abbastanza maggiore della ceria pura.

Si può concludere che tutti i catalizzatori hanno una migliore attività rispetto alla A-CeO₂ che per raggiungere il 50% di conversione necessita di un valore di T=360 °C, che corrisponte a più del doppio della temperatura raggiunta dal catalizzatore con il platino e a più di 100°C in più del catalizzatore A-Cu20Ce.

Catalizzatore	T _{10%} (°C)	T50% (°C)	T _{90%} (°C)
A-CeO ₂	248	360	462
A-Cu5Ce	234	298	346
A-Cu10Ce	211	260	296
A-Cu20Ce	186	226	259
I-Cu5Ce	213	267	314
I-Cu10Ce	207	256	294
I-Cu20Ce	209	258	301
I-Cu10Ce-sigma	245	288	357
Cu10Ce_vortex	241	301	353
Pt-Al ₂ O ₃	127	160	179

Tabella 4.6: Temperature corrispondenti al 10%, 50% e 90% di conversione durante le prove di ossidazione dell'etilene

4.5.3. CO-TPR

Questa prova è stata condotta in assenza di ossigeno, in cui il CO consuma l'ossigeno che proviene dal catalizzatore. Il tentativo di questa prova è stato quello di provare a vedere a quali temperature il CO riuscisse a strappare ossigeno al catalizzatore. A questo test sono stati sottoposti solo i campioni con il 5% di rame.



Figura 4.19: CO convertito al variare della temperatura durante il test di CO-TPR

Dal grafico in figura 4.19 si può notare che entrambi i catalizzatori presentano una curva che mostra che a 50 °C il campione inizia a ridursi fino a raggiungere un picco intorno ai 115 °C. Si può inoltre notare che il profilo di CO non ritorna completamente al valore di base sebbene il livello massimo di riduzione raggiunto appaia lontano dalla temperatura finale impiegata. Ciò è stato comunemente osservato già in letteratura per altri catalizzatori di rame supportati e può essere correlato al verificarsi della reazione Boudouard (2CO \rightarrow C + CO₂) che può essere promossa ad alta temperatura in presenza di rame metallico.³⁵

4.5.4. Test di stabilità

I test in cui è stata osservata la stabilità dei catalizzatori sono stati svolti per i campioni con il 5% e 10% di rame. Il campione I-Cu5Ce mostra delle curve non continue in quanto la prova è stata effettuta in tre giornate differenti fino al raggiungimento di 30 h totali. Gli altri campioni sono stati sottoposti ad una prova in continuo fino a 30 h.

I catalizzatori oltre a mostrare una notevole attività hanno dimostrato avere anche buone proprietà di stabilità poiché dopo 30 h hanno mantenuto invariate le prestazioni catalitiche.

Si può osservare che alla T di 90 °C i catalizzatori mostrano una conversione di CO leggermente diversa da ciò che era stato osservato nei test di attività catalitica. Questo fenomeno può essere dovuto alla presenza di fenomeni di traferimento di massa che posso verificarsi a quel valore di temperatura. Inoltre, data l'esposizione per un periodo molto più lungo alle condizioni di lavoro, è possibile che si sviluppino fenomeni transitori che si manifestanonper tempi maggiori in quanto nelle prove di attività catalitica gli step di temperatura erano circa di 30 minuti, in questo caso invece si tratta di un'esposizione alle condizioni di lavoro per un tempo di 30 h.



Figura 4.20:Conversione di CO durante i test di stabilità nei catalizzatori impregnati e in aerosol

In seguito, il campione impregnato al 10% con ceria commerciale e il campione al 10% preparato nel reattore vortex sono stati sottoposti al test di stabilità.

I campioni mostrano mantenere una conversione costante nel tempo e in seguito viene mostrata la figura di confronto con i quattro catalizzatori visti precedentemente. E' interessante osservare che il campione Cu10Ce_vortex dopo 24h mostra una diminuzione della conversione di CO, anche se di una piccola percentuale.



Figura 4.21: Conversione di CO durante i test di stabilità

4.6. Analisi Raman

La spettroscopia Raman ci fornisce delle informazioni sulle modifiche della struttura del catalizzatore e sulla presenza di difetti indotti dall'aumento del contenuto di Cu.

La ceria pura presenta un intenso picco F2g a 464 cm⁻¹ correlato allo stiramento simmetrico dei legami Ce-O nel reticolo della fluorite. Una banda molto meno intensa a circa 595 cm⁻¹ (banda D) è invece associata alla presenza di difetti ed è solitamente assegnata a siti di Frenkel intrinseci, in cui viene generata una vacanza dallo spostamento di un atomo di ossigeno in una posizione interstiziale.³⁶

Gli ossidi misti rame-ceria sono caratterizzati da spettri Raman in generale abbastanza simili ma allo stesso tempo alcuni campioni mostrano alcune evidenti differenze dovute ai cambiamenti di fase.

Il picco F2g della ceria drogata è più spostato verso valori di Raman shift leggermi più bassi 460 cm⁻¹, dovuto probabilmente ad una distorsione strutturale. Inoltre, con l'aggiunta di rame compaiono nuovi componenti correlati ai difetti. In particolare, un picco centrato a 620–630 cm⁻¹ dovuto alla presenza del rame.



Figura 4.22: Spettri Raman dei catalizzatori in aerosol freschi



Figura 4.23: Spettri Raman dei catalizzatori impregnati freschi

Questi risultati evidenziano che il rame è incorporato nella struttura della ceria, causando la distorsione del reticolo e la formazione di nuovi difetti estrinseci.

I campioni impregnati con il Cu, oltre a mostrare un aumento della banda dei difetti rispetto alla ceria pura mostrano la presenza dei picchi tipici di CuO che iniziano ad essere visibili negli spettri Raman dei catalizzatori con il contenuto del 10% di rame e del 20%, dove risultano essere ancora più evidenti. Infatti, la banda dei difetti si modifica maggiormente. Questa modifica è una conseguenza della segregazione dell'ossido di rame.

Queste componenti che mostrano la presenza dell'ossido di rame sono centrate a circa 280, 335 e 612 cm⁻¹.²⁶

La deconvoluzione spettrale ha permesso di stimare l'abbondanza di difetti nella struttura dell'ossido di cerio, calcolando il rapporto tra l'area della banda del difetto (D) e l'area del picco F2g della ceria (D/F2g). L'area D che è stata calcolata come somma delle componenti D1, D2, D3.

Nei catalizzatori in aerosol la quantità di difetti inizialmente cresce con l'aumentare della percentuale di Cu ed è massima per il campione al 20%, molto simile al catalizzatore al 10% di rame.

Nei campioni impregnati l'aggiunta di rame aumenta la banda dei difetti nel campione I-Cu10Ce rispetto al catalizzatore I-Cu5Ce, mentre nel catalizzatore al 20%, il rapporto D/F2g è molto simile al campione I-Cu5Ce. In generale, il rapporto D/F2g non sembra subire grandi variazioni mentre negli spettri dei catalizzatori I-Cu10Ce e I-Cu20Ce è visibile che avviene la segregazione delle particelle di CuO piuttosto che la formazione di difetti strutturali nella struttura di ceria.

Catalizzatori freschi	D/F2g
A-CeO ₂	0,04
A-Cu5Ce	0,74
A-Cu10Ce	1,73
A-Cu20Ce	1,79
I-Cu5Ce	0,66
I-Cu10Ce	0,8
I-Cu20Ce	0,69

Tabella 4.7: Dati del rapporto D/F2g nei catalizzatori freschi

Per i catalizzatori I-Cu10 e I-Cu20 è stato anche calcolato il rapporto della componente C1/F2g ottenendo rispettivamente 0,02 e 0,15.

• Catalizzatori dopo l'ossidazione di CO

Dopo l'ossidazione di CO, i campioni sono stati sottoposti nuovamente alla spettroscopia Raman per confrontare i risultati ottenuti con i dati dei catalizzatori freschi ed evidenziare eventuali modifiche della struttura in seguito alla reazione.

Catalizzatori	D/F2g fresco	D/F2g COox
A-Cu5Ce	0,75	0,75
A-Cu10Ce	1,73	1,31
A-Cu20Ce	1,79	1,23
I-Cu5Ce	0,66	0,64
I-Cu10Ce	0,8	0,62
I-Cu20Ce	0,69	0,23

Tabella 4.8: Dati del rapporto D/F2g nei catalizzatori prima e dopo il test di ossidazione di CO

Sono stati calcolati i dati del rapporto D/F2g e dal confronto con i dati dei catalizzatori freschi. Si evidenza una diminuzione dei difetti reticolari dopo la reazione di ossidazione in tutti i campioni eccetto nei campioni contenenti il 5% di rame che sembrano mantenere costante il valore. Negli altri campioni la diminuzione è più accentuata e nei catalizzatori contenenti il 20% di rame in particolare si può notare che mostrano maggiore diminuzione della banda, l'impregnato al 20% più di tutti, infatti, il valore diminuisce del 66% rispetto al catalizzatore fresco.



Figura 4.24:Spettri Raman dei catalizzatori in aerosol dopo il test di ossidazione di CO



Figura 4.25: Spettri Raman dei catalizzatori impregnati dopo il test di ossidazione di CO

Analizzando invece i campioni singolarmente e osservando ciascuna componente si può notare come nei catalizzatori in aerosol la componente D1, ovvero la componente legata ai difetti di Frenkel è sempre maggiore rispetto alle altre componenti. Mentre nei campioni impregnati le

componenti D1, D2 e D3 sembrano avere aree molto simili tra loro. Il campione I-Cu20Ce mostra avere una grande prevalenza invece della componente D2 associata ai difetti estrinseci dovuti alla presenza del rame.

Catalizzatori dopo CO ox	D1	D2	D3
A-Cu5Ce	0,26	0,26	0,22
A-Cu10Ce	0,48	0,45	0,38
A-Cu20Ce	0,46	0,39	0,38
I-Cu5Ce	0,21	0,20	0,22
I-Cu10Ce	0,26	0,21	0,15
I-Cu20Ce	0,18	0,24	0,04

Tabella 4.9: Valori delle bande D1, D2, D3 negli spettri Raman dei catalizzatori dopo la reazione di ossidazione di CO

Infine, si può notare che il catalizzatore che presenta una banda di difetti maggiore è il campione A-Cu10Ce, che nei precedenti test di attività catalitica era risultato essere il più attivo. In accordo con ciò anche il catalizzatore I-Cu20Ce che aveva le prestazioni più basse, infatti, ha una banda di difetti minore rispetto agli altri, nello specifico le componenti D1 e D3 molto basse. Da ciò si può dedurre che la maggiore presenza di difetti nella struttura porta ad un aumento della conversione del monossido di carbonio.

Inoltre, per i catalizzatori I-Cu10 e I-Cu20 è stato anche calcolato il rapporto della componente C1/F2g ottenendo rispettivamente, 0,02 e 0,23.

• Catalizzatori dopo l'ossidazione dell'etilene

La spettroscopia Raman è stata applicata anche per i campioni dopo essere stati sottoposti all'ossidazione dell'etilene. I campioni hanno mostrato una diminuzione della banda dei difetti rispetto ai catalizzatori freschi come era stato visto nel caso precedente per l'ossidazione di CO. L'aumento è anche in questo caso più accentuato nei campioni con rame al 20% e dai dati mostrati nella tabella successiva emerge in particolare il campione impregnato al 20% con un valore molto basso di 0,14.

Catalizzatari	D/F2g	D/F2g
	fresco	Et-ox
A-Cu5Ce	0,74	0,83
A-Cu10Ce	1,73	1,40
A-Cu20Ce	1,79	1,35
I-Cu5Ce	0,66	0,54
I-Cu10Ce	0,8	0,52
I-Cu20Ce	0,69	0,14

Tabella 4.10: Dati del rapporto D/F2g nei catalizzatori prima e dopo i test di ossidazione dell'etilene

Per i catalizzatori in aerosol, si può notare che il rapporto banda dei difetti/F2g è minore rispetto al valore calcolato per i catalizzatori freschi ma rispetto ai catalizzatori dopo ossidazione di CO è sempre maggiore. Tuttavia, è una minima variazione e il trend degli spettri Raman non si discosta dagli spettri visti in precedenza.

Anche dopo l'ossidazione dell'etilene il campione A-Cu10 presenta una banda D1, maggiore rispetto agli altri catalizzatori, circa tre volte più grande del catalizzatore I-Cu20Ce. In generale si può affermare che i campioni in aerosol hanno una banda di difetti maggiore rispetto ai componenti impregnati; infatti, come confermato dalle caratterizzazioni viste precedentemente questi sono i catalizzatori che hanno mostrato una dimensione di cristalliti minore e un'area superficiale maggiore.

Catalizzatori dopo Et_ox	D1	D2	D3
A-Cu5Ce	0,31	0,28	0,23
A-Cu10Ce	0,57	0,42	0,41
A-Cu20Ce	0,54	0,40	0,41
I-Cu5Ce	0,19	0,16	0,19
I-Cu10Ce	0,21	0,17	0,14
I-Cu20Ce	0,18	0,20	0,07

Tabella 4.11: Valori delle bande D1, D2, D3 negli spettri Raman dei catalizzatori dopo la reazione di ossidazione dell'etilene



Figura 4.26: Spettri Raman dei catalizzatori in aerosol dopo i test di ossidazione dell'etilene

Inoltre, è stato calcolato il rapporto C1/F2g per i campioni che mostrano i picchi dell'ossido di rame ed è risultato 0,02 per il campione I-Cu10Ce e 0,14 per I-Cu20Ce. I due valori sono molto differenti tra ma allo stesso tempo è un risultato coerente e in linea con ciò che è mostrato negli spettri Raman di questi catalizzatori.



Figura 4.27: Spettri Raman dei catalizzatori impregnati dopo i test di ossidazione dell'etilene

• Catalizzatori dopo i test di stabilità

Inoltre, sono stati osservati gli spettri Raman dei catalizzatori a 5% e 10% che sono stati sottoposti al test di stabilità.

Catalizzatori	D/F2g CO ox iso	D/F2g CO ox stabilità
A-Cu5Ce	0,75	0,80
A-Cu10Ce	1,31	1,48
I-Cu5Ce	0,64	0,65
I-Cu10Ce	0,62	0,59

Tabella 4.12: Confronto del rapporto D/F2g nei catalizzatori dopo i test di ossidazione di CO e dopo le prove di stabilità

I calcoli effettuati del rapporto tra l'area della banda dei difetti e il picco F2g sono stati confrontati con i valori ottenuti dei campioni dopo l'ossidazione di CO. Si può notare come la banda dei difetti in nessuno dei campioni ha mostrato grandi modifiche, per i campioni in aerosol al 5 e 10% si vede un leggero aumento, così come per l'impregnato al 5%. Il catalizzatore I-Cu10Ce mostra una leggera diminuzione, ma dato il cambiamento di un valore così basso si può considerare trascurabile questa variazione.



Figura 4.28: Spettri Raman dei catalizzatori in aerosol dopo i test di stabilità



Figura 4.29: Spettri Raman dei catalizzatori impregnati dopo i test di stabilità

• Catalizzatori dopo ossidazione CO con ossigeno allo 0,05%

I catalizzatori al 10% dopo la reazione di ossidazione di CO con una percentuale più bassa di O₂, 0,05% che corrisponde alle condizioni stechiometriche, sono stati sottoposti alla spettroscopia Raman. I risultati ottenuti mostrano che per il campione in aerosol la banda dei difetti diminuisce mentre per il campione impregnato rimane costante.

Catalizzatori	D/F2g CO ox iso	D/F2g CO ox stabilità	D/F2g CO-stech
A-Cu10Ce	1,31	1,48	1,07
I-Cu10Ce	0,62	0,59	0,59

Tabella 4.13: Confronto del rapporto D/F2g dopo i test di ossidazione di CO, stabilità e CO con 0,05 % di O2



Figura 4.30: Spettri Raman dei catalizzatori dopo i test di ossidazione di CO con 0,05% di O2

• Catalizzatori dopo CO-TPR

I catalizzatori che sono stati sottoposti alla reazione di ossidazione di CO, in assenza di ossigeno hanno mostrano una forte diminuzione della banda dei difetti, negli spettri infatti si può notare come sia quasi del tutto assente. Questo comportamento è legato all'ambiente riducente e all'alta temperatura a cui sono stati sottoposti i catalizzatori durante la reazione, infatti, queste condizioni hanno indotto la fuoriuscita del rame dal reticolo della ceria.

Catalizzatori	D/F2g CO ox iso	D/F2g CO ox stabilità	D/F2g CO-TPR
A-Cu5Ce	1,31	1,48	0,21
I-Cu5Ce	0,62	0,59	0,14

Tabella 4.14: Confronto del rapporto D/F2g dopo i test di ossidazione di CO, stabilità e CO-TPR



Figura 4.31: Spettri Raman dei catalizzatori dopo i test di CO-TPR

• Confronto dei catalizzatori con I-Cu10-sigma

Infine, il campione I-Cu10 sigma non ha mostrato modifiche della banda dei difetti, infatti il rapporto D/F2g del catalizzatore fresco e del catalizzatore dopo l'ossidazione di CO è variato da 0,27 a 0,26; valore che può definirsi pressoché costante.

Si può notare nel grafico successivo, il confronto tra il campione impregnato con la ceria commerciale e quello con A-CeO₂, questo mostra come la banda dei difetti del campione con A-CeO₂ sia molto maggiore e quindi in linea anche con i risultati visti durante i test di attività catalitica.



Figura 4.32: Spettri Raman del catalizzatore I-Cu10Ce-sigma dopo il test di ossidazione di CO e confronto con I-Cu10Ce

5. Conclusioni

Un campione di ceria è stato preparato mediante tecnica aerosol, successivamente è stato dopato con il rame e sono stati preparati sei catalizzatori con due tecniche differenti: sol gel assistita da aerosol con il 5,10 e 20% di rame e impregnazione con le stesse tre percentuali di rame.

Questi catalizzatori sono stati sottoposti a diverse tecniche di caratterizzazione quali il fisisorbimento di N_2 a -196 °C che ci consente di avere informazioni sulla superficie specifica che è risultata maggiore nei campioni in aerosol.

La tecnica XRD ci ha fornito informazioni sulla struttura cristallina, in particolare questi risultati ci hanno rivelato che i catalizzatori I-Cu10Ce e I-Cu20Ce, hanno evidenziato la presenza dei picchi dell'ossido di rame in aggiunta a quelli tipici della ceria, da ciò ne deriva la presenza di due fasi segregate nei catalizzatori.

Le immagini fornite dal TEM e dall'EDX hanno confermano che i campioni in aerosol incorporano al meglio il rame e presentano una morfologia sferica a differenza dell'impregnato che mostra dei campioni con delle particelle disperse e con una morfologia non ben definita. Dai test di attività catalitica per l'ossidazione del monossido di carbonio e dell'etilene e successivamente dalle prove di ossidazione di CO in cui è stata variata la percentuale di ossigeno in ingresso (0,5%, 0,05%) tutti i catalizzatori hanno mostrato un notevole miglioramento delle prestazioni catalitiche rispetto all'attività della ceria pura. Si osserva che i catalizzatori raggiungono il 50% di conversione di CO a temperature comprese tra 64 e 70 °C e hanno anche mostrato una buona stabilità, mantenendo il grado di conversione costante a T=90 °C per un tempo di circa 30h. Nello specifico il catalizzatore che ha mostrato le prestazioni migliori per l'ossidazione di CO è stato il campione in aerosol contenente il 10% di rame, preparato con un reattore vortex e un catalizzatore impregnato con ceria commerciale sigma al 10% e tutti e sei i catalizzatori si sono mostrati più attivi di questi ultimi due.

La spettroscopia Raman che è in grado di fornire informazioni relative all'influenza del rame sulla struttura della ceria e sulla formazione di nuovi difetti ha confermato i risultati precedenti e si è dimostrato che nei campioni impregnati al 10 e 20% vi è la presenza di due fasi cristalline e che i campioni in aerosol presentano una maggiore area della banda dei difetti, in particolare il campione A-Cu10Ce che è il campione con un'attività catalitica migliore.

Si conclude la A-CeO₂ è un buon supporto per i catalizzatori a base di rame infatti, non sono emerse grandi differenze tra le due tecniche di sintesi utilizzate e neppure l'influenza della percentuale di rame ha mostrato rilevanti differenze, perché anche i catalizzatori con percentuale più bassa si sono mostrati molto attivi e stabili.

Possibili sviluppi futuri nello studio di questi materiali potrebbero riguardare uno studio di questi campioni in presenza di H₂O per vedere come modificano le loro prestazioni, dato che è un prodotto della combustione e che negli scarichi degli autoveicoli è presente; uno studio di questi catalizzatori a temperature più elevate e dunque in condizioni più vicine alla temperatura di combustione; un approfondimento della stabilità di questi campioni per vedere se effettivamente la loro stabilità si mantenga ad alte temperature e non si modifichi l'attività catalitica. Inoltre, potrebbe essere utile effettuare le tecniche di caratterizzazioni per vedere eventuali modifiche dei campioni esausti dopo le prove. Infine, sarebbe interessante testare

l'attività catalitica di questi catalizzatori simulando delle condizioni indoor, per esempio nell'ambito domestico in cui si è esposti a concentrazione di CO molto più basse e con maggiore presenza di ossigeno.

6. Bibliografia e sitografia

- Krishnamurthy, A., Adebayo, B., Gelles, T., Rownaghi, A. & Rezaei, F. Abatement of gaseous volatile organic compounds: A process perspective. *Catal Today* 350, 100–119 (2020).
- Dey, S., Dhal, G. C., Mohan, D. & Prasad, R. Ambient temperature complete oxidation of carbon monoxide using hopcalite catalysts for fire escape mask applications. *Advanced Composites and Hybrid Materials* vol. 2 501–519 Preprint at https://doi.org/10.1007/s42114-019-00108-5 (2019).
- 3. Feng, C., Liu, X., Zhu, T. & Tian, M. Catalytic oxidation of CO on noble metal-based catalysts. doi:10.1007/s11356-021-13008-3/Published.
- 4. Heck, R. M. & Farrauto, R. J. Automobile exhaust catalysts. Applied Catalysis A: General vol. 221 (2001).
- 5. Zang, M., Zhao, C., Wang, Y. & Chen, S. A review of recent advances in catalytic combustion of VOCs on perovskite-type catalysts. *Journal of Saudi Chemical Society* vol. 23 645–654 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.01.004 (2019).
- 6. Groneberg-Kloft, B., Kraus, T., Van Mark, A., Wagner, U. & Fischer, A. Analysing the causes of chronic cough: Relation to diesel exhaust, ozone, nitrogen oxides, sulphur oxides and other environmental factors. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology* **1**, (2006).
- Mohankumar, S. & Senthilkumar, P. Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 80 1227–1238 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.133 (2017).
- 8. Greim, H. Diesel engine emissions: are they no longer tolerable? *Archives of Toxicology* vol. 93 2483–2490 Preprint at https://doi.org/10.1007/s00204-019-02531-5 (2019).
- Hooftman, N., Messagie, M., Van Mierlo, J. & Coosemans, T. A review of the European passenger car regulations – Real driving emissions vs local air quality. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 86 1–21 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.01.012 (2018).
- 10. https://en.wikipedia.org/wiki/European_emission_standards. European emission standards.
- 11. Dey, S. & Mehta, N. S. Automobile pollution control using catalysis. *Resources, Environment* and *Sustainability* vol. 2 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.resenv.2020.100006 (2020).
- 12. Khan, F. I. & Kr Ghoshal, A. *Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. Journal of Loss Prevention in the Process Industries* vol. 13 www.elsevier.com/locate/jlp (2000).
- Yang, C. *et al.* Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review. *Chemical Engineering Journal* vol. 370 1128–1153 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.232 (2019).
- 14. Feng, C., Liu, X., Zhu, T. & Tian, M. Catalytic oxidation of CO on noble metal-based catalysts. doi:10.1007/s11356-021-13008-3/Published.

- 15. Feng, C., Liu, X., Zhu, T. & Tian, M. Catalytic oxidation of CO on noble metal-based catalysts. doi:10.1007/s11356-021-13008-3/Published.
- Dey, S., Dhal, G. C., Mohan, D. & Prasad, R. Advances in transition metal oxide catalysts for carbon monoxide oxidation: a review. *Advanced Composites and Hybrid Materials* vol. 2 626–656 Preprint at https://doi.org/10.1007/s42114-019-00126-3 (2019).
- Piumetti, M. *et al.* Cerium-copper oxides prepared by solution combustion synthesis for total oxidation reactions: From powder catalysts to structured reactors. *Appl Catal B* 205, 455–468 (2017).
- Dey, S. & Dhal, G. C. Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations. *Materials Science for Energy Technologies* vol. 3 6–24 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.09.003 (2020).
- Cam, T. S., Omarov, S. O., Chebanenko, M. I., Izotova, S. G. & Popkov, V. I. Recent progress in the synthesis of CeO2-based nanocatalysts towards efficient oxidation of CO. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* vol. 7 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.11.001 (2022).
- Piumetti, M., Bensaid, S., Fino, D. & Russo, N. Nanostructured ceria-zirconia catalysts for CO oxidation: Study on surface properties and reactivity. *Appl Catal B* 197, 35–46 (2016).
- 21. Konsolakis, M. The role of Copper–Ceria interactions in catalysis science: Recent theoretical and experimental advances. *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 198 49–66 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.037 (2016).
- 22. Lykaki, M. *et al.* Ceria nanoparticles shape effects on the structural defects and surface chemistry: Implications in CO oxidation by Cu/CeO2 catalysts. *Appl Catal B* **230**, 18–28 (2018).
- 23. Du, Y. *et al.* Recent advance of CuO-CeO2 catalysts for catalytic elimination of CO and NO. *Journal of Environmental Chemical Engineering* vol. 9 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106372 (2021).
- Debecker, D. P., Le Bras, S., Boissière, C., Chaumonnot, A. & Sanchez, C. Aerosol processing: A wind of innovation in the field of advanced heterogeneous catalysts. *Chemical Society Reviews* vol. 47 4112–4155 Preprint at https://doi.org/10.1039/c7cs00697g (2018).
- 25. Perego, C. & Villa, P. Catalyst preparation methods. Catalysis Today vol. 34 (1997).
- 26. Dosa, M. *et al.* Cerium-Copper Oxides Synthesized in a Multi-Inlet Vortex Reactor as Effective Nanocatalysts for CO and Ethene Oxidation Reactions. *Catalysts* **12**, (2022).
- 27. Khan, H. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *Canadian Journal of Chemical Engineering* vol. 98 1255–1266 Preprint at https://doi.org/10.1002/cjce.23747 (2020).
- 28. https://it.wikipedia.org/wiki/Legge_di_Bragg. Legge di Bragg.
- 29. Das, R. S. & Agrawal, Y. K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy* vol. 57 163–176 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.08.003 (2011).
- 30. https://www.rivistaitalianadigemmologia.com/2021/01/20/spettroscopia-raman-tecnicae-applicazioni-gemmologiche/. Spettrometro Raman.

https://www.rivistaitalianadigemmologia.com/2021/01/20/spettroscopia-ramantecnica-e-applicazioni-gemmologiche/.

- Sartoretti, E. *et al.* New insights on the defect sites evolution during CO oxidation over doped ceria nanocatalysts probed by in situ Raman spectroscopy. *Appl Catal A Gen* 596, (2020).
- 32. Li, M., Tumuluri, U., Wu, Z. & Dai, S. Effect of dopants on the adsorption of carbon dioxide on ceria surfaces. *ChemSusChem* **8**, 3651–3660 (2015).
- 33. Sartoretti, E. *et al.* In situ Raman analyses of the soot oxidation reaction over nanostructured ceria-based catalysts. *Sci Rep* **9**, (2019).
- 34. Dosa, M., Piumetti, M., Bensaid, S., Russo, N. & Fino, D. Novel Mn–Cu-Containing CeO 2 Nanopolyhedra for the Oxidation of CO and Diesel Soot (Part II): Effect of Oxygen Concentration on the Catalytic Activity. *Catal Letters* **149**, 107–118 (2019).
- 35. Hornés, A. *et al.* CO-TPR-DRIFTS-MS in situ study of CuO/Ce1-xTbxO2-y (x = 0, 0.2 and 0.5) catalysts: Support effects on redox properties and CO oxidation catalysis. *J Catal* **268**, 367–375 (2009).
- 36. Sartoretti, E. *et al.* Investigation of Cu-doped ceria through a combined spectroscopic approach: Involvement of different catalytic sites in CO oxidation. *Catal Today* **420**, (2023).
Ringraziamenti

Ringrazio il prof. Samir Bensaid per avermi dato l'opportunità di svolgere questa attività di tesi e ringrazio il prof. Enrico Sartoretti per tutti i suoi insegnamenti e per avermi guidato in questo percorso con gentilezza e disponibilità.

Ringrazio Salvina, Pietro, Luisa e Alice che da sempre mi incoraggiano, mi sostengono e anche a km di distanza fanno il tifo per me.

Ringrazio Calogero che ha condiviso con me questa esperienza, per essere stato al mio fianco in ogni momento.