

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

Gasoline Particulate Filters: ossidazione di particolato in condizioni povere di ossigeno



Relatori

prof. Bensaid Samir

prof. Marco Piumetti

prof. Nunzio Russo

Candidato

Mariano Boasso

Dicembre 2017

Indice

Introduzione	iii
1. Prefazione.....	1
1.1. Stato dell'arte nel trattamento del particolato su auto diesel.....	4
1.2. Caratteristiche gas di scarico dei motori a gasolio e a benzina.....	7
2. Preparazione dei campioni	9
2.1. Sintesi	9
2.2. Invecchiamento	13
3. Caratterizzazione	15
3.1. Adsorbimento di N ₂ a -196°C.....	15
3.2. Field Emission Scanning Electron Microscopy.....	20
3.3. Analisi Compositiva.....	22
3.4. X-ray Powder Diffraction	23
3.5. X-ray Photoelectron Spectroscopy.....	24
3.6. Attività Catalitica	25
4. Risultati Sperimentali	29
4.1. Adsorbimento di N ₂ a -196°C.....	29
4.2. Field Emission Scanning Electron Microscopy.....	31
4.3. Analisi Compositiva.....	37
4.4. X-ray Powder Diffraction	38
4.5. X-ray Photoelectron Spectroscopy.....	44
4.6. Attività Catalitica	52
5. Conclusioni.....	79
Bibliografia.....	81

Introduzione

L'emissione di inquinanti derivanti dalla combustione di sostanze di origine fossile può generare diversi problemi di inquinamento, con conseguenti problemi sulla salute umana e sugli ecosistemi. Per questo motivo e a causa dell'aumento della quantità di auto globalmente circolanti il settore automobilistico ha dovuto rispettare norme sull'emissione di inquinanti sempre più stringenti [1]. Le sostanze monitorate sono principalmente gli idrocarburi incombusti, il monossido di carbonio (CO), gli ossidi di azoto (NO_x) e di zolfo (SO_x) e il particolato carbonioso (PM). Quest'ultimo in particolare può causare problemi cardiovascolari, respiratori e cutanei [2]–[5].

In Europa a partire dal 1992 è entrata in vigore la prima normativa della serie denominata con la sigla “Euro-“. Fino al 2009 (Euro 4) per il particolato era in vigore un limite di legge, in g/km, solo per i motori a ciclo diesel, mentre successivamente la norma venne estesa anche ai motori a benzina, con l'aggiunta del parametro PN (*Particulate Number*, #/km). Da settembre 2017 la regolamentazione Euro 6 prevede che anche per i motori a benzina a iniezione diretta di nuovi modelli di auto il limite sia ridotto a 6.0×10^{11} particelle al chilometro [6]. Per questo motivo si sta pensando di adottare, similmente a quanto fatto con i diesel, un sistema di post trattamento dei gas di scarico apposito per tale inquinante.

Il sistema che ha dato i migliori risultati nelle auto a gasolio è il filtro antiparticolato (DPF, *Diesel Particulate Filter*) e quindi è naturale pensare all'introduzione di un GPF (*Gasoline Particulate Filter*) [7]. Le caratteristiche dei gas di scarico dei due tipi di veicolo sono però diverse ed è quindi necessaria un'attenta analisi.

I tentativi di abbattimento delle sostanze carboniose hanno riscontrato i risultati migliori con l'utilizzo di metalli nobili, ma dato il loro elevato costo è in atto un'azione di ricerca al fine di sostituirli con sostanze a minor valore commerciale, come ad esempio i metalli di transizione e i lantanidi [8].

La sostanza scelta per il presente lavoro è l'ossido di cerio o ceria (CeO₂) perché esso ha la capacità di immagazzinare l'ossigeno del gas di scarico (*oxygen storage capacity*) [9], per poi riutilizzarlo nell'ossidazione del particolato tramite meccanismo Mars-van Krevelen [10]. Quindi è in grado di fungere da volano per la concentrazione di ossigeno. Inoltre buoni risultati di attività catalitica sono già stati ottenuti con percentuali di ossigeno relativamente alte [8].

Al fine di cercare di migliorare le prestazioni di attività e di stabilità della ceria sono stati sintetizzati dei campioni dopati con metalli di transizione [11]. Successivamente questi catalizzatori sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche di analisi e in fine se ne è studiata l'attività catalitica.

Lo scopo di questo lavoro non è solo quello di cercare il “miglior catalizzatore” ma anche quello di comprendere come il comportamento catalitico sia influenzato dalle proprietà che ogni catalizzatore presenta in fase di caratterizzazione.

1. Prefazione

La combustione di miscele idrocarburiche porta alla formazione di una certa quota di sostanze oltre a CO_2 e H_2O . I meccanismi che ne causano la generazione, oltre a ridurre l'efficienza energetica del sistema, provocano problemi di gestione degli inquinanti, in quanto dannosi per la salute umana e per l'ambiente.

Nel settore dei trasporti gestire le emissioni a monte è particolarmente difficile poiché nei motori a combustione interna la reazione è per necessità molto veloce e il sistema stressato. Inoltre essendo fonti di generazione non stazionarie, anche per il sistema di post-trattamento la soluzione non è facile, perché deve avere dimensioni contenute e possibilmente non necessitare di reagenti ausiliari. Questo riduce la scelta tra le tecnologie che possono essere utilizzate, rendendo ancora più difficile trovare una soluzione al problema.

A causa dell'elevata quantità di veicoli circolanti in tutto il mondo si è reso necessario cercare di contenere con delle leggi l'emissione delle sostanze inquinanti, come gli idrocarburi incombusti (o parzialmente ossidati), il monossido di carbonio (CO), gli ossidi di azoto (NO_x) e di zolfo (SO_x) e il particolato carbonioso (PM).

Il monossido di carbonio è una molecola molto pericolosa in quanto ha un'affinità con l'emoglobina del sangue circa 240 volte maggiore rispetto all'ossigeno, causando quindi un deficit nella capacità di trasporto del sangue [12]. Dosi sufficientemente elevate o esposizioni prolungate a tale molecola possono causare la morte dell'individuo, poiché la CO respirata, formando la carbossiemoglobina, di fatto riduce la possibilità di trasporto di ossigeno fino a quando l'organismo non genera nuova emoglobina per sostituire quella "danneggiata".

Gli idrocarburi incombusti (o parzialmente combusti) comprendono una serie di molecole tra le più disparate, che sono in grado di provocare problemi sia all'uomo che all'ambiente [13]. In particolar modo quelle aromatiche possono avere effetto cancerogeno.

Gli ossidi di azoto sono delle sostanze altamente ossidanti che possono provocare problemi di irritazione oculare e all'apparato respiratorio: irritazione delle mucose, alterazioni tessutali e cellulari a livello dei polmoni per esposizioni prolungate, fino ad edemi polmonari per esposizioni ad alte concentrazioni [14], [15]. La molecola più attiva in questo senso risulta essere l' NO_2 , la quale ha potere ossidante anche maggiore di quello dell'ossigeno. Inoltre in combinazione con molecole idrocarburiche e alla presenza della radiazione solare è in grado di dare origine allo smog fotochimico [3].

Gli ossidi di zolfo negli ultimi anni non sono più un problema nella gestione dei gas di scarico perché sono stati quasi totalmente banditi dai combustibili [7], poiché erano la causa delle piogge acide. L'estrazione dello zolfo a monte ha portato beneficio anche alla sezione di trattamento dei fumi in quanto esso risulta essere un comune veleno per i catalizzatori.

Infine, il particolato carbonioso è formato da un insieme di sostanze: ceneri, soot e VOC. La sua composizione è influenzata principalmente dal tipo di veicolo, dalle condizioni di guida e dal carburante. Nella Figura 1.1 ne è riportata una sua composizione tipica.

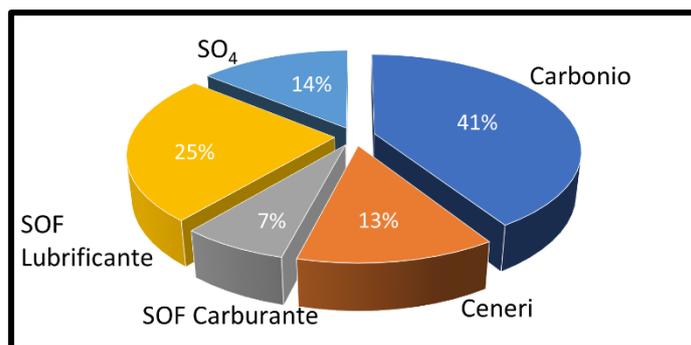


Figura 1.1: Tipica composizione particolato diesel con modifiche[16].

Il problema di queste particelle solide è che la parte carboniosa, il soot, oltre ad essere composto da molecole aromatiche ad alto numero di anelli, è un vettore per metalli pesanti e molecole organiche parzialmente ossidate che si vanno a condensare sulla sua superficie in fase di raffreddamento del gas [4], [17]. Il PM viene classificato in base alla dimensione delle particelle che lo compongono, ad esempio il PM₁₀ comprende quegli agglomerati di dimensione fino a 10 µm [18]. Più questa dimensione è piccola e più il particolato è in grado di penetrare all'interno del sistema respiratorio, dove può permanervi e provocare vari disagi a bronchi e polmoni o addirittura penetrare nel sangue e dare problemi al sistema cardiocircolatorio [2]–[5].

La Figura 1.2 evidenzia come tale problema sia rilevante particolarmente per il sud-est europeo.

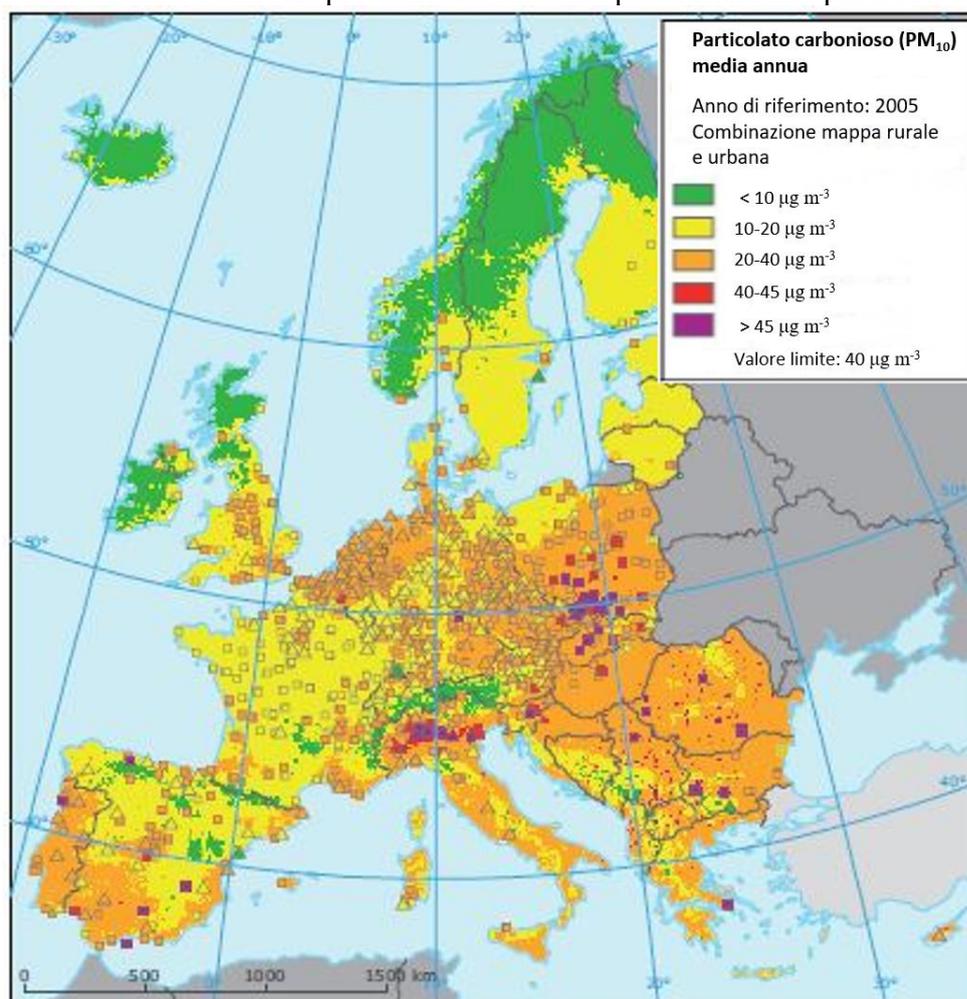


Figura 1.2: Concentrazione media annua di PM₁₀ in Europa con modifiche [19].

L'abbattimento degli inquinanti prodotti viene quindi sottoposto a regolamentazioni legislative nei principali paesi sviluppati. Tali leggi impongono che durante determinati test i veicoli rispettino dei limiti di emissione.

Attualmente in Europa è in vigore la normativa Euro 6, l'ultima di una serie di regole che via via si sono fatte più stringenti[20]:

EU emission standards for passenger cars (Category M₁*)

Stage	Date	CO	HC	HC+NOx	NOx	PM	PN
		g/km					
Positive Ignition (Gasoline)							
Euro 1 †	1992.07	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	-	-
Euro 2	1996.01	2.2	-	0.5	-	-	-
Euro 3	2000.01	2.30	0.20	-	0.15	-	-
Euro 4	2005.01	1.0	0.10	-	0.08	-	-
Euro 5	2009.09 ^b	1.0	0.10 ^d	-	0.06	0.005 ^{e,f}	-
Euro 6	2014.09	1.0	0.10 ^d	-	0.06	0.005 ^{e,f}	6.0×10 ¹¹ e,g
Compression Ignition (Diesel)							
Euro 1 †	1992.07	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	0.14 (0.18)	-
Euro 2, IDI	1996.01	1.0	-	0.7	-	0.08	-
Euro 2, DI	1996.01 ^a	1.0	-	0.9	-	0.10	-
Euro 3	2000.01	0.64	-	0.56	0.50	0.05	-
Euro 4	2005.01	0.50	-	0.30	0.25	0.025	-
Euro 5a	2009.09 ^b	0.50	-	0.23	0.18	0.005 ^f	-
Euro 5b	2011.09 ^c	0.50	-	0.23	0.18	0.005 ^f	6.0×10 ¹¹
Euro 6	2014.09	0.50	-	0.17	0.08	0.005 ^f	6.0×10 ¹¹

* At the Euro 1..4 stages, passenger vehicles > 2,500 kg were type approved as Category N₁ vehicles
† Values in brackets are conformity of production (COP) limits
a. until 1999.09.30 (after that date DI engines must meet the IDI limits)
b. 2011.01 for all models
c. 2013.01 for all models
d. and NMHC = 0.068 g/km
e. applicable only to vehicles using DI engines
f. 0.0045 g/km using the PMP measurement procedure
g. 6.0×10¹² 1/km within first three years from Euro 6 effective dates

Figura 1.3: Limiti di emissioni delle varie normative europee per veicoli leggeri.

È importante sottolineare che tali cifre si riferiscono a differenti cicli guida. Infatti inizialmente il ciclo guida a cui era necessario sottoporre il veicolo era l'ECE 15+EUUDC, dove il mezzo doveva eseguire una determinata sequenza di condizioni di marcia simulando sia il comportamento urbano che extraurbano. Questo tipo di test però non teneva in considerazione le partenze a freddo e quindi di una buona quantità di inquinanti. La bassa temperatura dei gas di scarico all'avvio, infatti, non è ancora sufficiente per un buon funzionamento del sistema di trattamento. Per questo motivo dal 2000 (Euro 3) venne introdotto il ciclo NEDC (*New European Driving Cycle*), simile alla versione precedente ma che appunto tiene conto della fase di accensione. Da settembre 2017 è stato introdotto per i nuovi modelli il ciclo WLTC (*Worldwide harmonised Light vehicles Test Cycle*), con l'obiettivo di rendere il test ancora più rappresentativo delle emissioni reali. Solo da settembre 2018 esso verrà esteso a tutti i veicoli immatricolati. Tutti questi test verranno però eseguiti su banco dinamometrico e quindi per accertarsi che le emissioni reali di guida non si discostino eccessivamente da esse è stato introdotto anche l'RDE (*Real Driving Emissions*) come supporto al WLTC. Tale test si svolge montando un'apposita serie di strumentazioni a bordo del veicolo e misurando le emissioni mentre questo esegue un percorso su strada. I limiti che dovranno essere rispettati sono quelli del WLTC moltiplicati per un fattore di conformità, che tiene conto della minor precisione degli strumenti di misura e della maggior variabilità delle condizioni di test.

Nonostante possa cambiare il tipo di test è chiaro che la tendenza dell'Unione Europea è rivolta ad una riduzione sempre maggiore delle emissioni. Da settembre 2017 anche le auto a benzina a iniezione diretta dovranno rispettare il limite di $6.0 \cdot 10^{11}$ particelle al chilometro [6]. Tale imposizione era inizialmente prerogativa delle auto diesel, in quanto la carica combustibile più pesante era responsabile di maggiori emissioni di particelle carboniose. Tuttavia la necessità di produrre da parte delle case automobilistiche modelli a minor consumo di carburante sta portando al passaggio delle auto a benzina così dette *port fuel injection* a quelle a iniezione diretta, con l'effetto collaterale di una produzione maggiore di numero di particelle [6].

Risulta naturale quindi ricercare una soluzione per l'abbattimento del particolato andando ad analizzare le soluzioni già adottate per sulle auto a gasolio.

1.1. Stato dell'arte nel trattamento del particolato su auto diesel

Il grande problema dell'ossidazione catalitica del particolato con un reattore eterogeneo è il far avvenire contemporaneamente la reazione tra due solidi e un gas. In particolare l'interazione tra i due solidi di solito si limita a pochi punti di contatto in cui sono presenti i siti attivi [21]. Ciò limita enormemente la velocità di reazione e quindi l'efficacia che un catalizzatore può avere.

Vari studi sono stati e vengono tutt'ora condotti per ovviare a questo problema e negli ultimi anni alcune soluzioni sono state proposte.

Approcciandoci a questo problema è però importante anche evidenziare che la riduzione dei costi di gestione di questi inquinanti è auspicabile e va tenuta in considerazione

Le tecnologie utilizzate e in fase di studio sono le seguenti:

- CDPF (Catalytic Diesel Particulate Filters):
Si tratta di un monolita ceramico o metallico su cui viene depositato un *washcoat* (con o senza particolari proprietà catalitiche) ed eventualmente dispersa un'ulteriore sostanza particolarmente attiva.

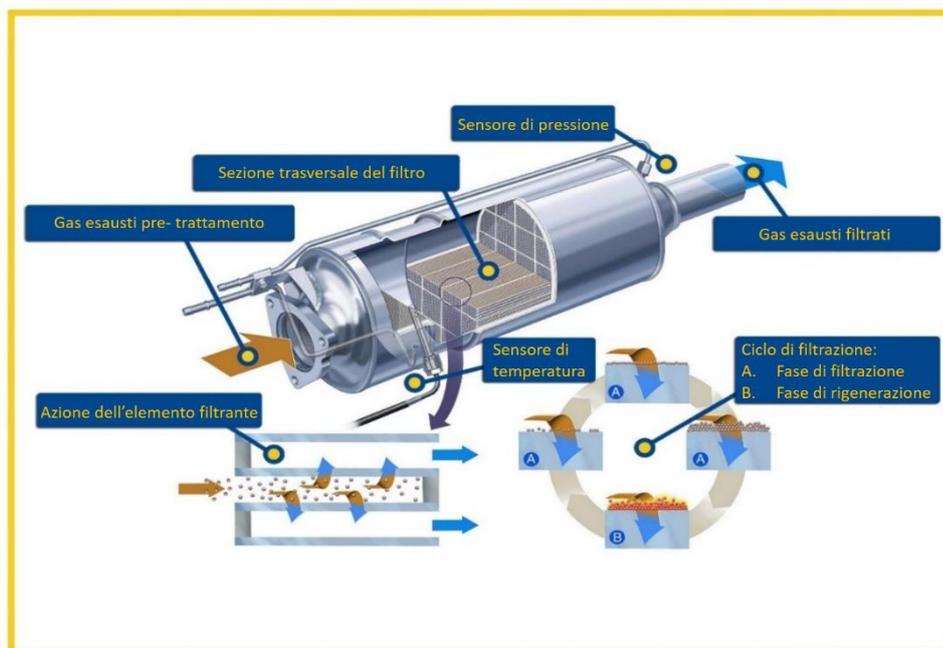


Figura 1.4: Filtro anti-particolato.

Le principali parametri d'interesse che un sistema di trattamento del particolato di questo tipo deve possibilmente avere sono: bassi costi operativi e d'investimento, elevata resistenza a shock termici e meccanici, alte temperature di fusione, compatibilità chimica coi gas di scarico, buon compromesso tra alta efficienza di filtrazione e basse perdite di carico, efficacia nella rigenerazione e durabilità nel tempo [3].

Al momento, industrialmente è ancora previsto l'impiego di metalli nobili (es. Pt) come principali agenti ossidanti, ma nel mondo della ricerca l'interesse è stato rivolto verso perovskiti, spinelli e altri ossidi misti [8].

L'ossido più studiato è però quello di cerio poiché possiede l'abilità di liberare specie ossigeniche attive quali perossidi e superossidi in grado di reagire col soot[6], [8].

La rigenerazione del filtro è di tipo attivo, cioè è necessario post-iniettare una certa quantità di carburante che brucerà nel convertitore ossidativo a monte e innalzerà la temperatura dei gas in ingresso al DPF. Quindi bisogna tenere in conto di questo consumo che sarà tanto minore quanto più sarà attivo il catalizzatore. Le sostanze più attive sono i costosi metalli nobili ed è quindi necessario trovare un buon compromesso tra costo d'investimento iniziale e costo operativo. Nel caso si riesca ad utilizzare come specie catalitica principale una sostanza a basso costo questa tecnologia risulterebbe essere la più promettente e quindi gran parte degli sforzi sono indirizzati in questa direzione.

- Sistema PSA:

Le auto appartenenti al gruppo omonimo montano un filtro anti-particolato non catalitico che trattiene le particelle di PM. Il catalizzatore deriva da un additivo appositamente dosato assieme al carburante, garantendo un intimo contatto soot-catalizzatore. Tale sostanza solitamente è un composto metallo-organico a base di cerio, che in seguito alla combustione del carburante provoca la formazione di numerose particelle di ceria all'interno delle particelle carboniose. Recentemente ci sono stati tentativi anche con catalizzatori a base di ferro [4].

Questa soluzione, garantendo un elevato numero di punti di contatto tra PM e catalizzatore, permette di abbassare la temperatura di combustione del soot da 600°C a 400°C [8], [22], [23].

Gli aspetti positivi sono la riduzione della quantità di combustibile che è necessario post-iniettare per far bruciare le particelle di soot raccolte nel filtro e la maggior uniformità di temperatura all'interno del monolita durante la combustione rispetto a come avviene in uno ricoperto di materiale attivo (CDPF).

Gli aspetti negativi riguardano i costi relativi al sistema di gestione della dosatura dell'additivo e all'additivo stesso, oltre all'*oversizing* necessario del filtro, che col trascorrere del tempo accumulerà una certa quantità di particelle catalitiche che tenderanno ad intasarlo.

- Sistema CRT:

Il sistema CRT (Continuously-Regenerating-Trap) della Johnson Matthey ha tra i suoi maggiori pregi quello di non necessitare di una rigenerazione attiva con conseguente consumo di carburante.

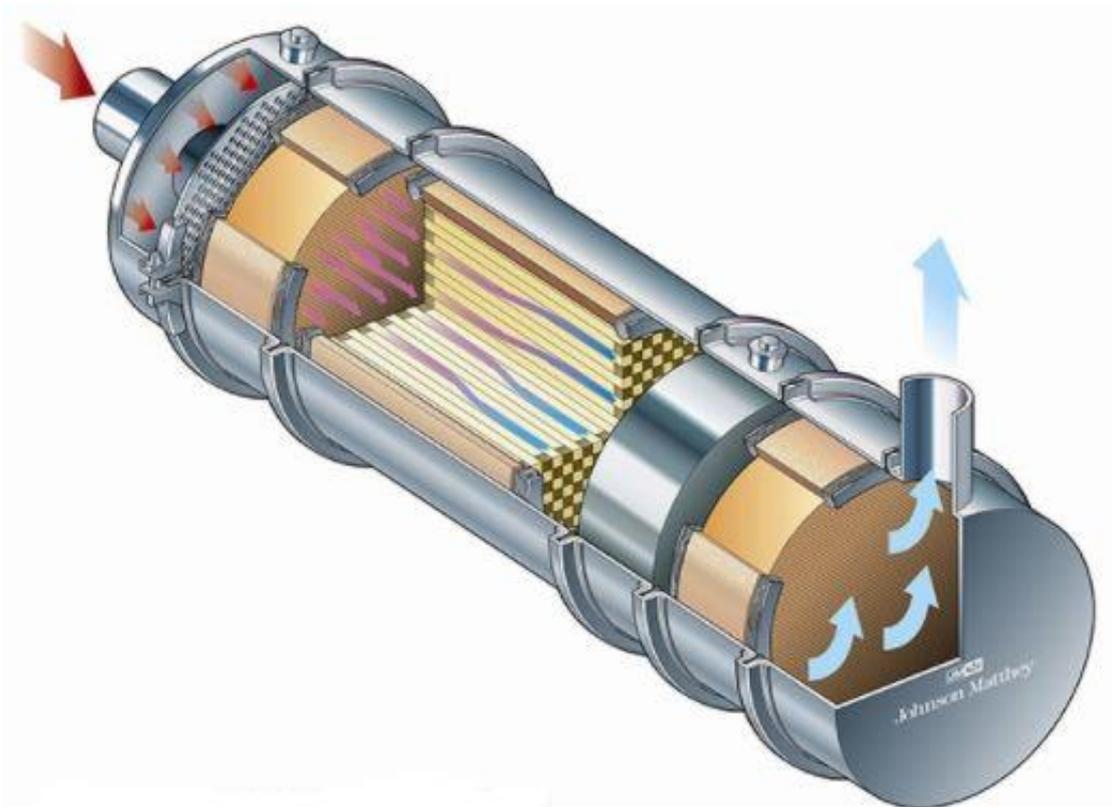


Figura 1.5: Sistema CRT della Johnson Matthey.

Infatti l'utilizzo sinergico di ossigeno e biossido di azoto permette di abbassare la temperatura necessaria alla combustione all'interno del range di temperatura nel quale si trovano normalmente i gas di scarico [4], [8]. L' NO_2 ha un potere ossidante superiore a quello dell' O_2 ed è in grado di agire in sinergia con esso, ma la sua concentrazione nei gas di scarico è relativamente bassa. È necessario quindi convertire l' NO , presente in quantità superiore, in NO_2 . Per poter far ciò è possibile sfruttare e adattare il catalizzatore ossidativo (DOC) presente a monte del filtro. In realtà, per ottenere una resa migliore del sistema la tendenza è quella di ricoprire anche il DPF con una fase attiva che permetta di convertire e poi utilizzare sotto forma di NO_2 più volte la stessa molecola di NO . Ciò comporta un'ulteriore spesa, soprattutto perché spesso vengono utilizzati metalli nobili. Altro aspetto negativo è che l'utilizzo massiccio di NO_x comporta la necessità di un trattamento più spinto a valle, andando ad aggravare ancora di più il problema che le auto diesel hanno con il trattamento degli ossidi di azoto.

- Sali fusi:
L'utilizzo di sali che ad alte temperature passano allo stato fluido incrementa notevolmente il numero di punti di contatto e quindi la velocità di reazione, ma questa mobilità viene pagata con una perdita ingente di catalizzatore a causa della sua bassa stabilità [22]. Per questo motivo questa strategia è poco adottata e recentemente anche meno studiata.

1.2. Caratteristiche gas di scarico dei motori a gasolio e a benzina

Per valutare la possibilità di utilizzare le tecnologie sopra citate è prima necessario evidenziare le similarità e le differenze presenti tra i fumi dei due tipi di veicoli.

In Figura 1.6 sono riportati in modo comparativo le composizioni di tipici gas di scarico.

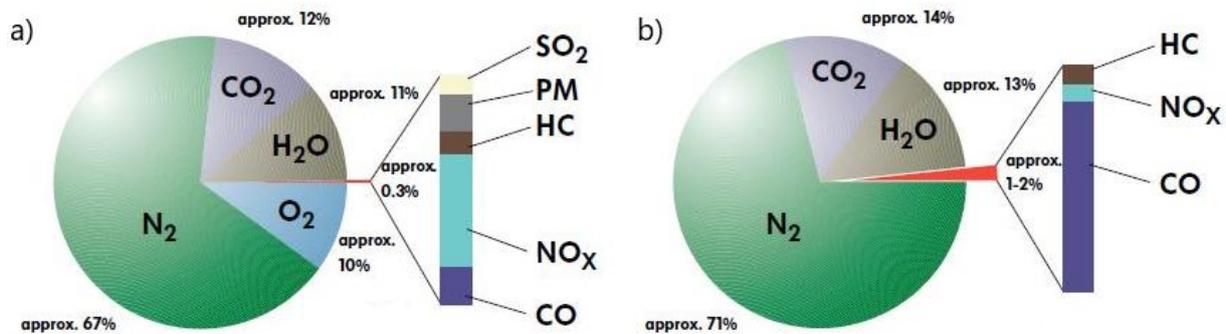


Figura 1.6: Composizione dei gas di scarico tal quali di motori a a) gasolio e b) benzina con modifiche[24].

La differenza più evidente è che allo scarico delle auto a benzina l'ossigeno è quasi assente, perché il motore lavora con una miscela aria combustibile circa stechiometrica; ciò può sembrare una cosa negativa, considerando la maggior presenza di idrocarburi incombusti e CO ancora da ossidare[22], ma nella pratica la composizione stechiometrica di alimentazione tra aria e carburante consente di poter ossidare HC e CO e ridurre gli NO_x contemporaneamente nel TWC (*Three Way Catalyst*).

La riduzione degli ossidi di azoto, presenti comunque in quantità inferiore che nelle auto diesel, a N₂ a monte del DPF rende inattuabile il sistema CRT [7].

Il sistema che ha più buone probabilità di essere montato sulla nuova generazione di auto a benzina si basa dunque sull'utilizzo di un filtro e di un catalizzatore solido, sia esso fornito tramite additivo o depositato direttamente sul DPF.

Altra caratteristica che l'agente catalitico dovrà possedere è l'abilità di fornire ossigeno anche quando questo sarà carente nel feed gassoso e per questo motivo la ceria con la sua *oxygen storage capacity* è una delle sostanze più promettenti.

Inoltre è necessario tenere anche in considerazione che la minor quantità di aria in camera di combustione dei motori a benzina rispetto a quelli diesel provoca temperature più elevate nei fumi e quindi si ha la necessità di un sistema di trattamento termicamente più stabile. Si parla infatti di anche 1000°C per le auto a benzina e di 200-500°C per quelle a gasolio [8].

Queste temperature in gioco, come riportato da [7], possono essere anche sufficienti per un certo grado di rigenerazione passiva sfruttando le immissioni di aria durante il *fuel cut*. Il problema che comunque si presenta è quello della scarsa e disuniforme quantità di ossigeno, potenzialmente risolvibile con la ceria.

2. Preparazione dei campioni

Nell'industria automobilistica il sistema catalitico adoperato si basa nella quasi totalità dei casi sull'utilizzo di metalli nobili. Essi però hanno un elevato costo commerciale e per questo motivo è grande la spinta verso la ricerca di catalizzatori alternativi.

Un materiale sempre più studiato negli ultimi anni è la ceria, sia per la sua buona attività catalitica sia per la sua abilità di immagazzinamento di ossigeno. Soprattutto per quest'ultima proprietà essa è già ampiamente utilizzata nei convertitori *Three Way Catalyst* (TWC) per sopperire alle continue variazioni del contenuto di ossigeno nel gas di scarico, il quale si trova a concentrazioni di O₂ quasi nulle a causa dell'alimentazione stechiometrica tipica delle auto a benzina. La ceria infatti ha un comportamento redox che le permette di rilasciare e consumare ossigeno in cicli riduttivi e ossidativi, cambiando la sua composizione tra CeO₂ e CeO_{2-x} (Ce⁴⁺ e Ce³⁺) [11].

Viste le vantaggiose proprietà di questo materiale, essa è molto studiata anche per il suo utilizzo come catalizzatore nei filtri anti-particolato per ridurre la temperatura necessaria in fase di rigenerazione della trappola. Tali temperature però possono essere molto elevate a causa dell'accumulo delle particelle carboniose che bruciando producono calore [4], [25]. Questo comporta che il catalizzatore debba essere in grado di conservare la sua attività anche in seguito a tali stress termici.

La ceria di per sé non ha un'ottima resistenza a fenomeni di invecchiamento che ne riducono l'attività catalitica, come il *sintering* [25]. Per questo motivo si è proceduto a sintetizzare dei campioni dopati al fine di creare maggiori difetti reticolari e quindi cercare di ostacolare le modificazioni strutturali causate dalle alte temperature.

I dopanti presi in considerazione sono stati il rame e il manganese, inseriti singolarmente o in combinazione tra loro e sono stati confrontati con la ceria pura nanocubica.

Quest'ultima è stata scelta come riferimento perché è stato dimostrato che le cerie nanostrutturate possiedono maggior OSC [26] e tra di esse i migliori risultati catalitici sono già stati ottenuti proprio con le strutture cubiche [27].

2.1. Sintesi

Nella sintesi della ceria le condizioni di sintesi influenzano la struttura cristallina, l'area superficiale e il tipo di strutture che si possono formare a livello nanometrico. Quest'ultima caratteristica è particolarmente dipendente da temperatura e pH [27].

La procedura seguita per tutti i campioni è quella della sintesi per via idrotermale [5], utile, nel caso della ceria pura, alla formazione dei nanocubi. L'intento di una procedura unificata è di rendere confrontabile il più possibile l'aspetto del dopaggio sull'attività dei diversi catalizzatori e di vedere se la distorsione reticolare, causata dall'inserimento di una bassa concentrazione di speci estranee, sia tale da inibire la formazione di nanocubi.

2.1.1. Ceria nanocubi

Per la produzione di circa 1.6 g di ceria vengono sciolti 4.4 g di Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich) in 10 ml di acqua. La soluzione viene lasciata in agitazione per almeno 10 minuti.

Contemporaneamente vengono solubilizzati 48 g di NaOH in 70 ml di acqua e lasciati in agitazione fino al raffreddamento della soluzione.

In seguito si procede a inserire goccia a goccia la prima soluzione nella seconda tramite una pipetta in vetro, per poi lasciare in agitazione per altri 60 minuti con lo scopo di favorire l'accrescimento dei nuclei formatisi durante l'unione delle due soluzioni.



Figura 2.1: Aggiunta goccia a goccia della soluzione di precursore di ceria in quella di NaOH.

Al termine di tale tempo si può procedere all'inserimento della sospensione in un'autoclave in teflon, aggiungendo ulteriore acqua deionizzata fino ad un volume complessivo di 150 ml, il quale coincide circa con il riempimento di 2/3 dell'autoclave.



Figura 2.2: Autoclave in teflon a destra e suo involucro metallico a sinistra.

L'autoclave in teflon viene ora inserita all'interno della sua scocca metallica e messa in forno per 24 ore a 180°C (raggiunti con una rampa di 3°C/min).

Al termine del trattamento ciò che ne risulta è possibile vederlo nell'immagine di Figura 2.3.



Figura 2.3: Soluzione di sintesi in seguito al trattamento idrotermale.

Trascorso tale tempo la si lascia raffreddare naturalmente e poi il suo contenuto viene centrifugato per 5 minuti a 2900 rpm suddividendolo in 4 provette falcon.

Si procede ad un lavaggio con etanolo, portando il più possibile in sospensione il solido depositato, al fine di eliminare le tracce di NaOH residuo.

Dopo ulteriore centrifugazione si effettua allo stesso modo un lavaggio con acqua deionizzata per portare in soluzione eventuali sali di cerio venutisi a formare durante la sintesi.

Le falcon contenenti il solo deposito vengono poi messe in forno a 70°C per tutta la notte e il giorno dopo si passa al mortaio per rendere il ricavato una polvere a granulometria il più uniforme possibile.

Fatto ciò si può procedere ad una calcinazione a 550°C per 4 ore al fine di attivare la fase catalitica.

2.1.2. Ceria dopata

La procedura differisce da quella della ceria pura solo per l'aggiunta del nitrato del metallo che si vuole utilizzare all'interno dei 10 ml di acqua deionizzata.

Tale aggiunta determina anche una diversa colorazione delle soluzioni e poi delle polveri.

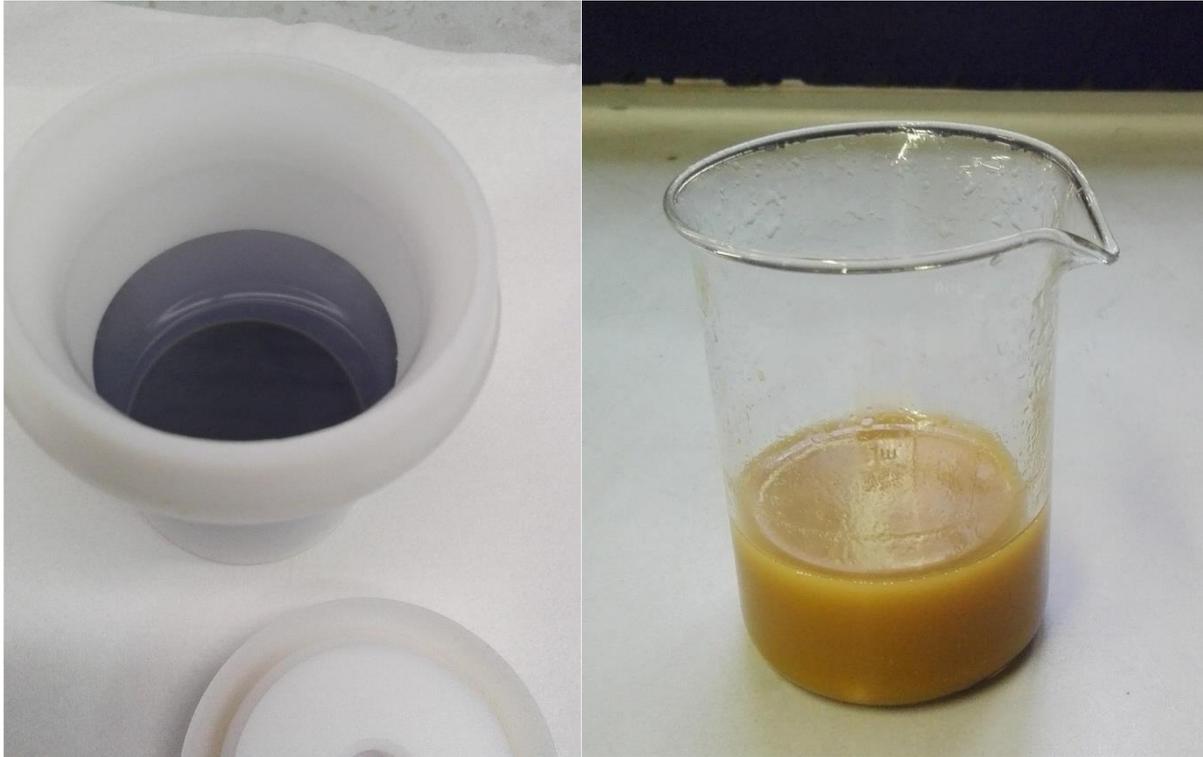


Figura 2.4: Soluzioni ottenute dopo il trattamento idrotermale di ceria dopata a sinistra con rame e a destra con manganese.

Le quantità dei nitrati sono state calcolate al fine di avere la stessa quantità totale in moli di precursori.

Nella Tabella 2.1 sono riportate la quantità utilizzate per le varie sintesi.

Tabella 2.1: Quantità di precursori utilizzati durante la sintesi.

Campione	Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich)	MnN₂O₆·4H₂O (Sigma-Aldrich)	CuN₂O₆·3H₂O (Sigma-Aldrich)
Ce95Mn5	4.166 g	0.127 g	-
Ce95Cu5	4.166 g	-	0.122 g
Ce95Mn2.5Cu2.5	4.166 g	0.063 g	0.061 g
CeO₂	4.400 g	-	-

Ad esempio la denominazione Ce95Mn5 sta ad indicare il campione di ceria dopato con un 5% atomico di manganese sul totale tra cerio e manganese.

2.2. Invecchiamento

I catalizzatori impiegati per l'abbattimento del particolato devono possedere un'alta stabilità termo-chimica tale per cui dopo una percorrenza di 120000 km il sistema di trattamento deve ancora possedere il 70% della sua attività originale [3].

Durante il tempo utile a percorrerli i vari catalizzatori saranno soggetti a shock termici e molteplici innalzamenti prolungati di temperatura. Per questo motivo i materiali sintetizzati sono anche stati sottoposti ad invecchiamento accelerato.

La quantità necessaria di ogni polvere è stata caricata all'interno di navicelle ceramiche e poi inserita in forno impostato con una rampa di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e una temperatura di *set-point* di 700°C , mantenuti per 8 ore.



Figura 2.5: Campioni pronti per l'invecchiamento. Dall'alto in basso: $\text{Ce}_{95}\text{Mn}_{2.5}\text{Cu}_{2.5}$, $\text{Ce}_{95}\text{Cu}_5$, $\text{Ce}_{95}\text{Mn}_5$, CeO_2 .

3. Caratterizzazione

In questo capitolo verranno riportate e spiegate brevemente le varie tecniche adottate per definire le proprietà dei catalizzatori [28].

3.1. Adsorbimento di N_2 a $-196^\circ C$

L'analisi delle proprietà morfologiche quali area superficiale (S_{BET}), dimensione (d_p), volume (V_p) e distribuzione dei pori è stata eseguita tramite il fisisorbimento di azoto a $-196^\circ C$.

L'apparecchiatura utilizzata è la Micromeritics TriStar II ASAP 3020, la quale basandosi sulla teoria delle isoterme di Langmuir è in grado di fornire tutta una serie di dati utili alla caratterizzazione dei campioni.



Figura 3.1: A sinistra strumento per il pretrattamento. A destra macchina della BET.

I campioni devono essere inseriti all'interno di apposite burette e attentamente pesati al fine di ottenere un'area superficiale specifica il più accurata possibile.

I catalizzatori prima della prova di adsorbimento devono subire un pretrattamento a 200°C per circa 2 ore sotto un certo grado di vuoto al fine di asportare le sostanze eventualmente liberate con la temperatura.

Dopo tale trattamento è possibile caricare la macchina per la prova di adsorbimento, la quale si svolge incrementando la pressione dell'azoto e registrando quanto di quello inviato rimane adeso sul campione. Tale procedura fornisce un'isoterma di adsorbimento che può essere ricondotta ad una delle forme tipiche, a cui corrispondono determinate proprietà delle varie polveri.

Le isoterme tipo sono quelle riportate nella Figura 3.2.

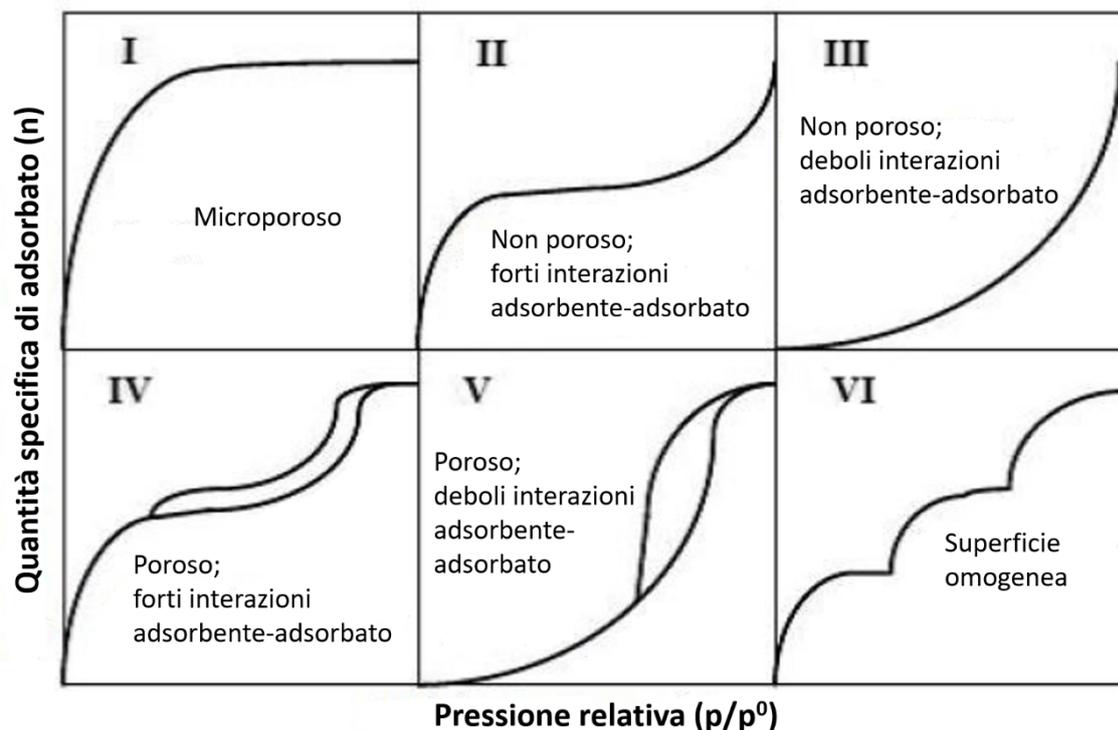


Figura 3.2: Isoterme di adsorbimento con azoto a -196°C secondo IUPAC con modifiche.

TIPO I: tipica dei solidi microporosi ($d_p < 2$ nm) e corrispondente all'adsorbimento di un monostrato di molecole di azoto sulla superficie, coerentemente alla teoria di Langmuir.

TIPO II e III: curva che descrive la risposta di solidi macroporosi ($d_p > 50$ nm) o non porosi, rispettivamente con forti o deboli forze di interazione tra fluido e parete.

TIPO IV e V: andamento correlabile ai solidi mesoporosi ($2\text{nm} < d_p < 50$ nm), rispettivamente con forti o deboli forze di interazione tra fluido e parete. Questi grafici presentano un'isteresi, cioè un diverso andamento a seconda se ci si trovi in fase di adsorbimento o di desorbimento.

TIPO VI: caratteristica dei solidi con forze fluido-parete relativamente forti e solitamente con fluido vicino alla sua temperatura di fusione.

Ad ogni tratto della curva corrisponde un diverso fenomeno, come si può vedere in Figura 3.3.

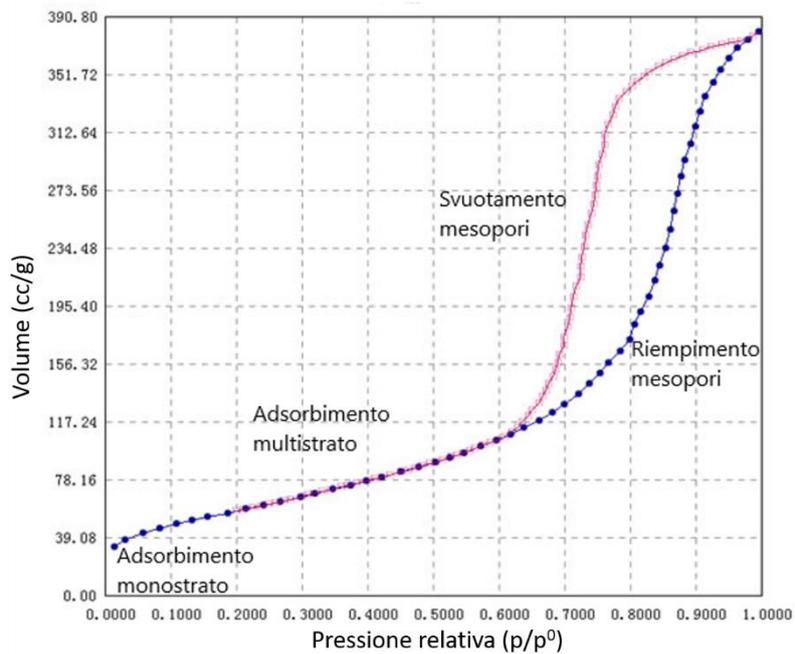


Figura 3.3: Fenomeni di adsorbimento isoterma di N₂ su campione mesoporoso con modifiche.

Nei materiali porosi si genera un'isteresi perché la condensazione che riempie i pori e l'evaporazione che li svuota incontrano diverse resistenze, che determinano un ugual riempimento del poro a due differenti pressioni parziali.

Nella Figura 3.4 sono rappresentate le varie fasi che si susseguono durante la prova di adsorbimento-desorbimento.

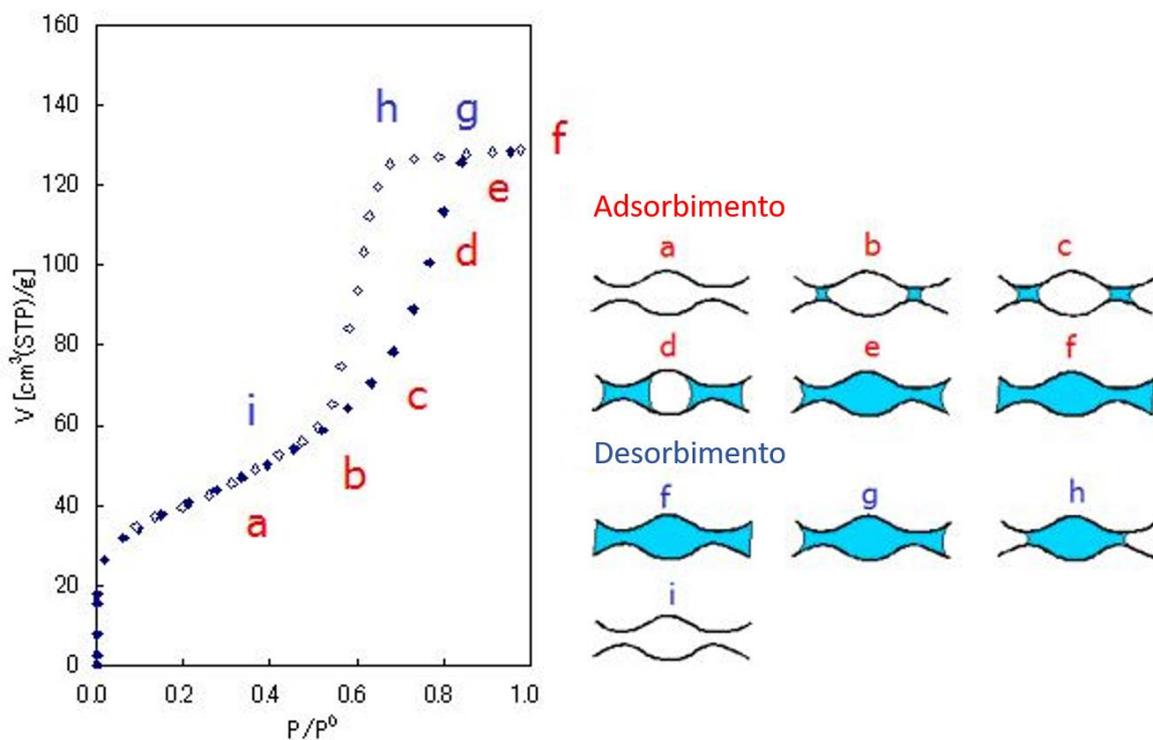


Figura 3.4: Fasi della prova di adsorbimento-desorbimento con azoto a -196°C e relativi riempimenti dei pori con modifiche[29].

Nei materiali mesoporosi la forma dell'isteresi può essere ricondotta alla forma del poro:

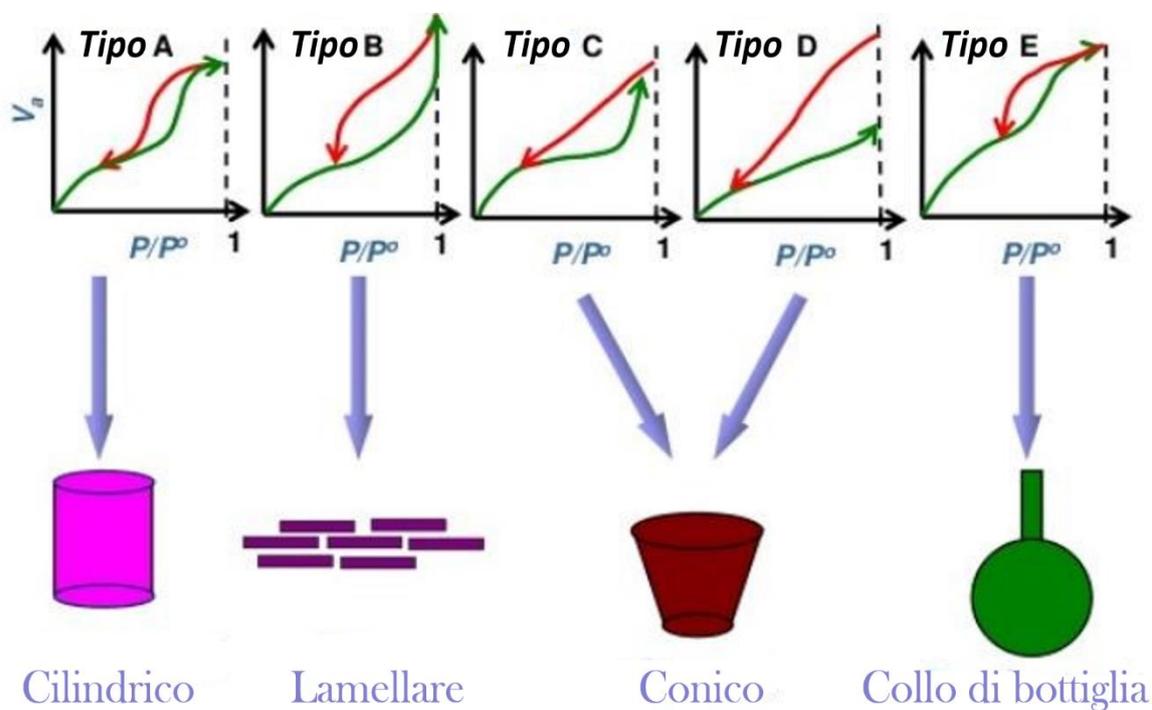


Figura 3.5: Corrispondenza tra forma dell'isteresi e quella del poro con modifiche[30].

La IUPAC fornisce anche in questo caso delle indicazioni generali, riportate in Figura 3.6.

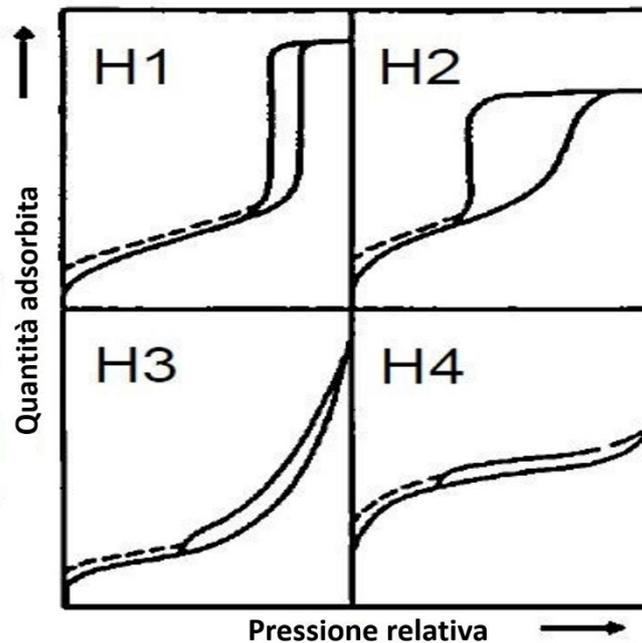


Figura 3.6: Forme tipo di isteresi secondo IUPAC con modifiche.

Dove sussistono le seguenti corrispondenze:

- H1: materiali porosi con pori di dimensioni molto simili tra loro e di forma simil-cilindrica;
- H2: distribuzione e struttura dei pori complessa;
- H3: isteresi data dalla condensazione extra-particellare o dalla combinazione di pori lamellari;
- H4: polveri contenenti sia micropori che mesopori;

La teoria utilizzata per ricavare l'area superficiale è la BET (Brunauer-Emmett-Teller), la quale è un'estensione a più *monolayer* sovrapposti della teoria di Langmuir e si può ottenere dalla seguente formula:

$$S_{BET} = \frac{n_m A_m N}{m} \quad (3.1)$$

Dove:

- n_m è la capacità del monostrato (moli);
- A_m è l'area occupata da una molecola (m^2/g), noto che una molecola di N_2 occupa 16.2 \AA ;
- N è il numero di Avogadro (molecole/mole);
- m la massa di catalizzatore.

La capacità del monostrato è calcolata tramite *fitting* lineare dell'isoterma di adsorbimento, interpolandola con la seguente equazione:

$$\frac{P/P^0}{n(1-P/P^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (3.2)$$

Dove:

- P/P^0 è la pressione relativa;
- n è la quantità di azoto adsorbito;
- C è una costante dipendente del sistema;
- n_m è la capacità del monostato (moli).

La distribuzione e dimensione dei pori viene ricavata a partire dall'equazione di Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{2\gamma V}{rRT} \quad (3.3)$$

Dove:

- P/P^0 è la pressione relativa;
- r è il diametro cilindrico dei pori;
- γ è la tensione superficiale del liquido;
- V è il volume molare del liquido;
- R è la costante perfetta dei gas;
- T è la temperatura.

Infine il volume dei pori è determinato tramite la quantità di gas che viene adsorbito e la loro distribuzione è determinata a partire dal volume e dalla dimensione dei pori.

3.2. Field Emission Scanning Electron Microscopy

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica di analisi che si basa sul bombardamento del campione con un fascio concentrato (10 \AA) di elettroni ad alta energia (da centinaia a decine di migliaia di eV).

La tecnologia SEM utilizza un filamento di tungsteno riscaldato a 2800°C tramite passaggio di corrente elettrica, mentre la FE-SEM sfrutta un alto gradiente di potenziale elettrico, utilizzando quindi una fonte così detta "a freddo". Con quest'ultima è possibile ottenere un fascio di dimensioni minori e quindi una maggior risoluzione.



Figura 3.7: Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo.

L'interazione di tale fascio genera diverse risposte da parte del campione e possono essere utilizzate per conoscerne diverse sue proprietà. Le principali informazioni provengono da raggi X, BSE (*Back Scattered Electrons*) ed elettroni secondari.

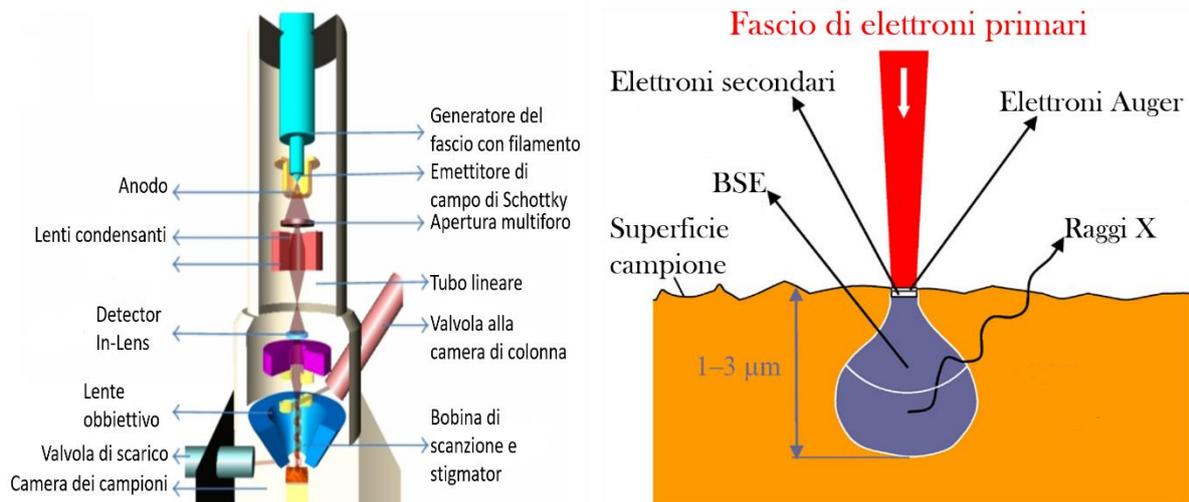


Figura 3.8: Principio di funzionamento del FE-SEM con modifiche.

I primi derivano dall'emissione energetica dovuta alla ricaduta di elettroni esterni dell'atomo, che vanno a riempire le lacune lasciate dagli elettroni interni scalzati dal fascio incidente. Similmente a quanto è possibile fare con l'XPS si può ottenere una stima della composizione

elementare del campione nei 20-30 nm di profondità dalla superficie (analisi EDS: *Electron Diffraction Spectroscopy*).

Gli ultimi invece servono per ottenere un'immagine superficiale in 3D del campione e vengono generati dall'eccitazione degli elettroni più esterni degli atomi superficiali.

I BSE infine vengono utilizzati per evidenziare tramite contrasti di grigio la presenza dei diversi tipi di atomo: atomi a peso atomico maggiore risultano avere una riflessione maggiore e danno dei toni di grigio più chiari.

3.3. Analisi Compositiva

L'ICP (*Inductively Coupled Plasma*) è una tecnica che permette di rilevare concentrazioni all'interno delle soluzioni fino a qualche parte per miliardo. Essa sfrutta una torcia al plasma che ionizza gli atomi.

Per poter analizzare le concentrazioni dei metalli all'interno delle polveri è necessario portarli in soluzione. Per fare ciò è previsto un attacco standardizzato con acidi diversi a seconda del metallo da analizzare. È necessario quindi pesare una quantità di polvere e inserirla in un certo volume del mix di acidi necessari, per poi portare il tutto ad una certa temperatura per un tot di tempo.

Finito questo trattamento è necessario diluire le soluzioni per rientrare nel *range* di misurazione dello strumento. Fatto ciò e inserito il campione in una provetta può iniziare l'analisi vera e propria.

Una piccola quantità di liquido viene prelevata e trasportata tramite un flusso di argon che fa da *carrier*. Viene poi finemente nebulizzata e fatta passare attraverso una fiamma al plasma che rimuove uno degli elettroni più esterni degli atomi, ionizzandoli. Il tutto viene poi mandato all'analizzatore che restituisce la concentrazione rilevata nel volume di prelievo.



Figura 3.9: Strumentazione per analisi composizionale.

3.4. X-ray Powder Diffraction

La tecnica di diffrazione ai raggi X (XRD) viene utilizzata per caratterizzare i materiali da un punto di vista cristallografico, sfruttando l'interazione che la radiazione elettromagnetica di una certa lunghezza d'onda ha con la disposizione ordinata della materia.

La diffrazione che il raggio subisce incontrando il campione può essere descritta con la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.4)$$

Dove n è un numero naturale, θ è l'angolo di diffrazione e d è la distanza tra i piani cristallini.

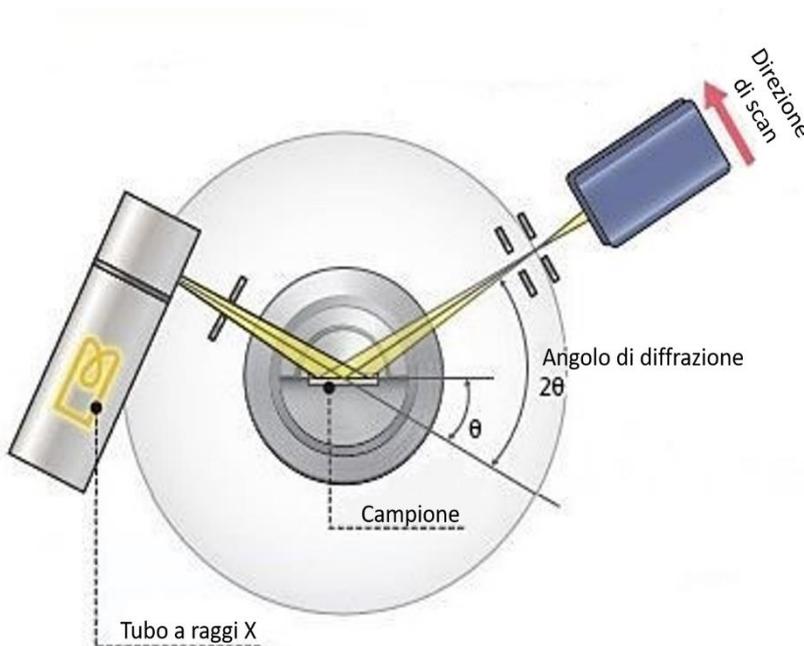


Figura 3.10: Schema di funzionamento apparecchiatura XRD con modifiche.

del risultato che questo tipo di caratterizzazione fornisce.

L'analisi si svolge indirizzando il fascio elettromagnetico prodotto da un tubo a raggi X e facendo spaziare l'angolo d'incidenza tra esso il campione.

L'apparecchiatura a disposizione è un X'Pert Philips PW3040 che utilizza una radiazione Cu K α (range $2\theta=20^\circ-70^\circ$; step= $0.05^\circ 2\theta$; tempo per step= 0.2 s).

La Figura 3.11 mette in evidenza il fenomeno fisico che sta alla base

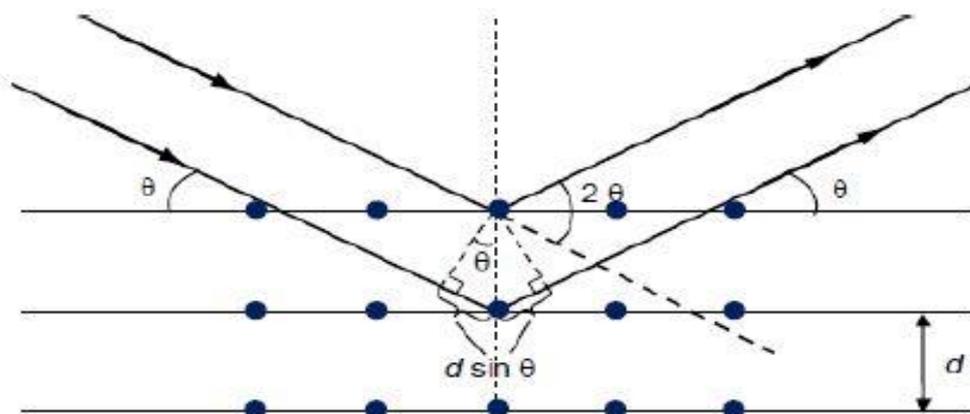


Figura 3.11: Schema di interazione del fascio di raggi X con i piani cristallini.

Al variare dell'angolazione si arriverà a certi valori di θ per cui i fasci di raggi X interagiranno costruttivamente e il detector riceverà un segnale che tradurrà nei picchi di un comune spettro XRD. Tali picchi possono essere utilizzati per un'analisi sia qualitativa sia quantitativa:

- qualitativa: a seconda della posizione dei picchi in un diagramma intensità su 2θ è possibile identificare la sostanza analizzata e il suo stato cristallino; infatti ad ogni picco corrispondono determinati indici di Miller e ogni sostanza possiede il suo spettro caratteristico. Confrontando quindi i risultati ottenuti con il *Powder Diffraction File* (PDF) è possibile risalire alle sostanze e alla conformazione cristallina del campione. Inoltre è possibile vedere se più sostanze o elementi (come accade per il dopaggio) vadano a formare una singola fase o se rimangano segregate.
- quantitativa: conoscendo la lunghezza d'onda della radiazione inviata si può risalire alla distanza tra i piani cristallini tramite la legge di Bragg. Inoltre dall'analisi dei picchi è possibile ottenere la dimensione delle particelle sub-micrometriche tramite la formula di Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (3.5)$$

Dove 0.9 è un fattore di forma, λ è la lunghezza d'onda della radiazione impiegata, FWHM è l'ampiezza del picco a mezza altezza e θ è l'angolo di rifrazione.

Infine l'intensità dello shift dei picchi, ad esempio come avviene tra un composto puro e il corrispondente dopato, è indice della quantità di difetti strutturali e della deformazione delle celle elementari.

3.5. X-ray Photoelectron Spectroscopy

L' XPS è una tecnica di caratterizzazione superficiale (profondità di analisi fino a 30 nm). Essa principalmente fornisce la composizione del campione sulla superficie con relativa coordinazione e legami degli elementi tra loro.

La procedura consiste nell'inviare sul campione dei raggi X ad una certa lunghezza d'onda, quindi con una certa energia, e registrare i fotoelettroni che vengono prodotti dal materiale in esame in seguito all'assorbimento dell'energia trasferitagli dalla radiazione. Tali fotoelettroni saranno caratterizzati da una certa energia cinetica, la quale deriverà dall'energia della radiazione incidente secondo l'equazione (3.6):

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad (3.6)$$

dove h è la costante di Planck, ν è la frequenza della radiazione incidente, E_B è l'energia di legame e Φ è la funzione di lavoro.

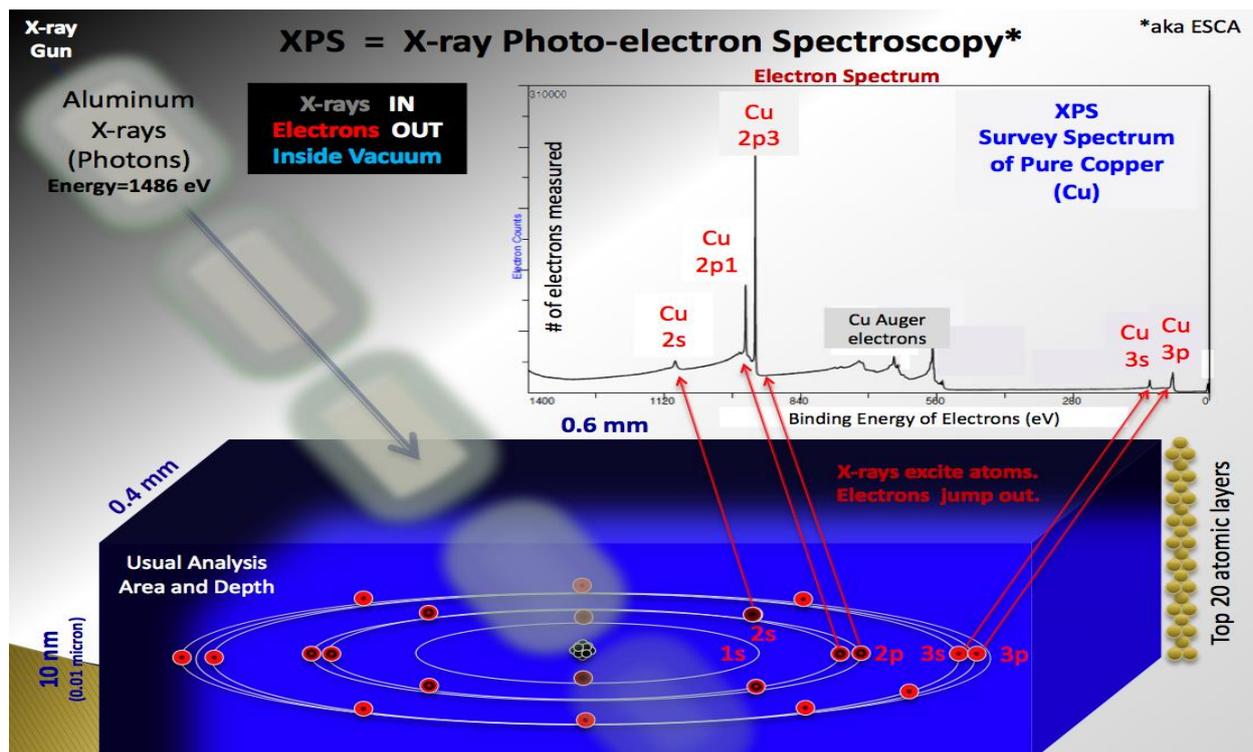


Figura 3.12: Schema esplicativo del principio di funzionamento dell'analisi XPS.

Tramite l' E_B è possibile costruire un diagramma intensità su energia di legame in cui ad ogni picco corrisponde l'elettrone interno di un atomo. Tali elettroni però saranno più o meno energetici a seconda delle interazioni che quell'atomo ha con gli altri che lo circondano e quindi a seconda dello *shift* energetico si potrà risalire al tipo di legame.

Inoltre tramite l'intensità dei picchi è possibile ottenere la composizione superficiale del catalizzatore.

3.6. Attività Catalitica

Al fine di verificare l'effettiva efficacia dei catalizzatori è importante testare l'attività di conversione degli inquinanti di interesse per l'applicazione pratica.

3.6.1. Preparazione del reattore

Il catalizzatore viene inserito in un tubo a U di quarzo (diametro esterno 6 mm, diametro interno 4 mm), nel quale viene sostenuto dalla lana di quarzo. Le sostanze che possono essere inserite a formare il letto catalitico sono silice amorfa (per evitare l'impaccamento del letto), catalizzatore e soot (Degussa Printex-U). Le quantità variano a seconda della prova catalitica effettuata.

Il reattore viene poi inserito all'interno di un forno elettrico controllato tramite controllore PID e collegato al sistema di alimentazione e scarico. Inoltre viene posizionata una termocoppia circa 1 mm al di sopra del letto per registrare la temperatura effettiva di reazione.



Figura 3.13: Reattore e forno impiegati nelle prove di attività catalitica.

3.6.2. Test catalitici

Il reattore è collegato a valle con un analizzatore NDIR (ABB Uras 14) per la misura di CO e CO₂ e con un EMERSON Rosemount Analytical per l'ossigeno.

Le prove catalitiche sono state condotte a diverso tenore di ossigeno per ognuno dei catalizzatori presi in esame e le concentrazioni scelte per l'analisi sono state del 10%, 1%, 0,5% e 0% di O₂.

3.6.2.1. Ossidazione del CO

Per la reazione con questo tipo di molecola sono stati previsti due tipi di prove catalitiche:

- Ossidazione in isoterma:

L'ossidazione del monossido di carbonio è effettuata inserendo nel reattore 100 mg di catalizzatore e inviando una portata composta da CO, O₂ e N₂ complessivamente di 50 ml/min. Le portate relative dei vari composti variano a seconda della concentrazione desiderata, mantenendo sempre però una concentrazione di 1000 ppm per il monossido di carbonio.

Prima del vero e proprio test catalitico il catalizzatore subisce un pretrattamento in azoto (100 ml/min) a 100 °C per 30 min. Dopo questa fase si lascia raffreddare il forno fino ad una temperatura di 50 °C, perché la temperatura precedente potrebbe essere già tale per dare il via alla reazione. Durante il raffreddamento viene generata in by-pass al reattore la miscela desiderata di CO, O₂ e N₂. Stabilizzatasi la temperatura tale miscela viene inviata al reattore e dopo un certo tempo, utile ad acquisire un numero tale di dati da poterne fare una media, si inizia ad aumentare la temperatura di 50°C in 50°C lasciando stabilizzare di volta in volta le concentrazioni (aumenti eseguiti con rampa di 5°C/min).

- CO-TPR:

La reazione avviene in assenza di ossigeno in alimentazione e quindi il catalizzatore ne sarà l'unica fonte. Il reattore viene caricato con 45 mg di polvere di catalizzatore miscelati con spatola a 150 mg di silice inerte.

Anche in questo caso vi è un pretrattamento (1 ora in azoto, 200 ml/min, 100°C) seguito da una fase di raffreddamento a 50°C.

La prova catalitica vera e propria si svolge attraverso una rampa di temperatura (10 °C/min) fino a 700°C e con una concentrazione di CO di 1000 ppm in azoto per una portata complessiva di 200 ml/min.

3.6.2.2. Ossidazione del soot

Tale prova catalitica è stata effettuata tramite la tecnica del *tight contact* [8], cioè miscelando intimamente silice, catalizzatore e soot tramite un mulino (IG/W2/E, Giuliani Tecnologie) per 15 minuti a 290 rpm. Le quantità utilizzate sono 150 mg di silice, 45 mg di catalizzatore e 5 mg di soot.

Il test è preceduto da un pretrattamento in azoto (100 ml/min) a 100°C per 30 min, dopo il quale, senza bisogno di raffreddamento del forno, si imposta una rampa di temperatura di 5°C/min fino a 700°C.

4. Risultati Sperimentali

4.1. Adsorbimento di N_2 a $-196^\circ C$

Nella Figura 4.1 sono riportate le isoterme di adsorbimento dei quattro campioni presi in esame.

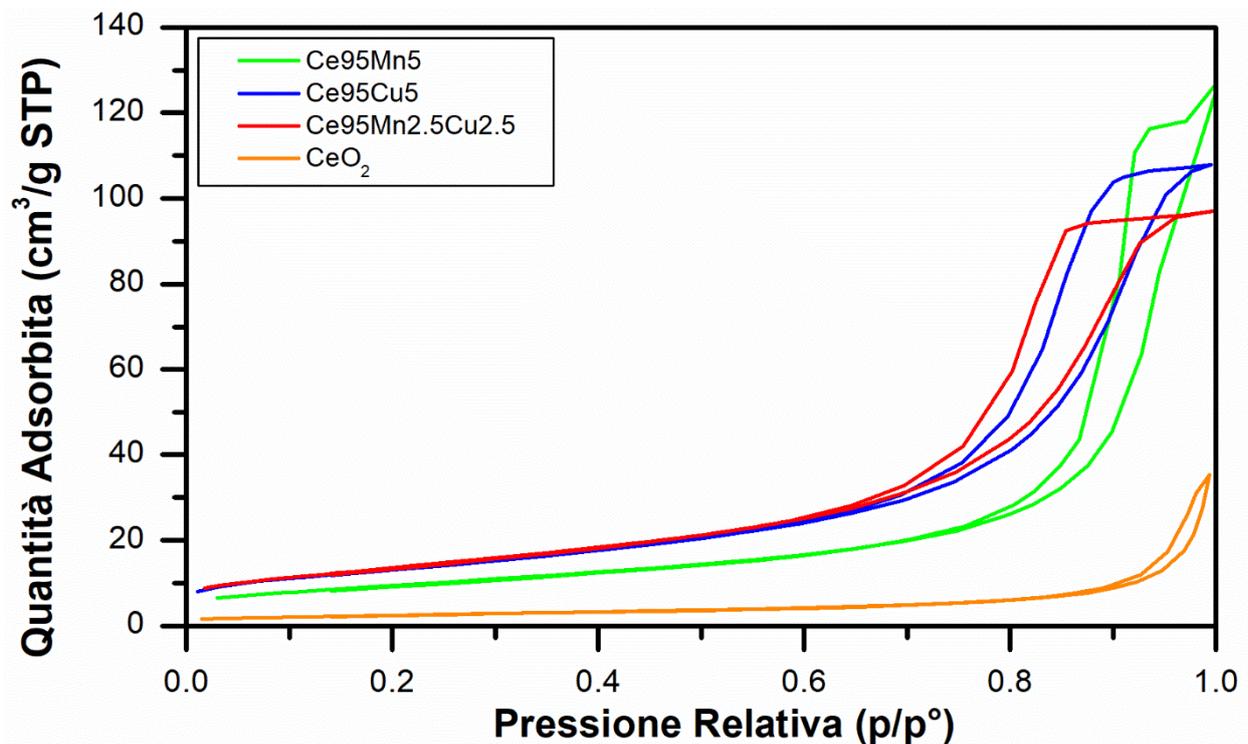


Figura 4.1: Isoterme di adsorbimento-desorbimento con azoto a $-196^\circ C$.

Confrontando l'andamento di queste curve con gli andamenti standard proposti dalla IUPAC si può dedurre che:

- La ceria ha un andamento del tipo III, cioè di un materiale non poroso con deboli forze di interazione tra adsorbente e adsorbato. L'isteresi che si presenta è analoga all'andamento H3, il quale denota una porosità extra-particellare, cioè quel network che si viene a creare con la compattazione delle particelle le une con le altre.
- I campioni contenenti il dopante hanno un andamento corrispondente alla tipologia V, dove il materiale è poroso e le interazioni tra catalizzatore e azoto sono deboli. Anche la forma dell'isteresi rimanda ad un materiale poroso con pori cilindrici. Inoltre paragonando la posizione dell'isteresi si può dire che tanto più essa sarà spostata verso destra e tanto più la dimensione dei pori sarà grande, perché secondo l'equazione di Kelvin (3.3) per pori più grossi la pressione parziale necessaria alla condensazione è maggiore.

Nella Tabella 4.1 sono riportate le principali caratteristiche di interesse dei campioni.

Tabella 4.1: Area superficiale BET, volume complessivo e diametro medio dei pori dei campioni freschi.

Campione	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
Ce95Mn5	34	0.18	21
Ce95Cu5	48	0.16	14
Ce95Mn2.5Cu2.5	49	0.15	12
CeO ₂	9	0.03	12

È subito evidente la differenza di aree superficiali e di volume dei pori tra la ceria pura e dopata, conseguenza della diversa nanostruttura presente. In particolare i catalizzatori contenenti rame risultano quelli con una maggior SSA (*Specific Surface Area*).

Altra differenza evidente è che il Ce95Mn5 possiede, rispetto agli campioni dopati, un diametro dei pori medio più grande a circa uguale V_p , indicando la presenza di meno pori ma di dimensione maggiore. Ciò si riflette su un'area superficiale minore.

Infine il volume dei pori della ceria è di un ordine di grandezza minore rispetto a quello degli altri, in accordo con la minore area superficiale.

Lo stesso tipo di analisi è stato condotto anche su campioni sottoposti ad invecchiamento accelerato (700°C, 8h) e i confronti delle isoterme vengono riportati in Figura 4.2.

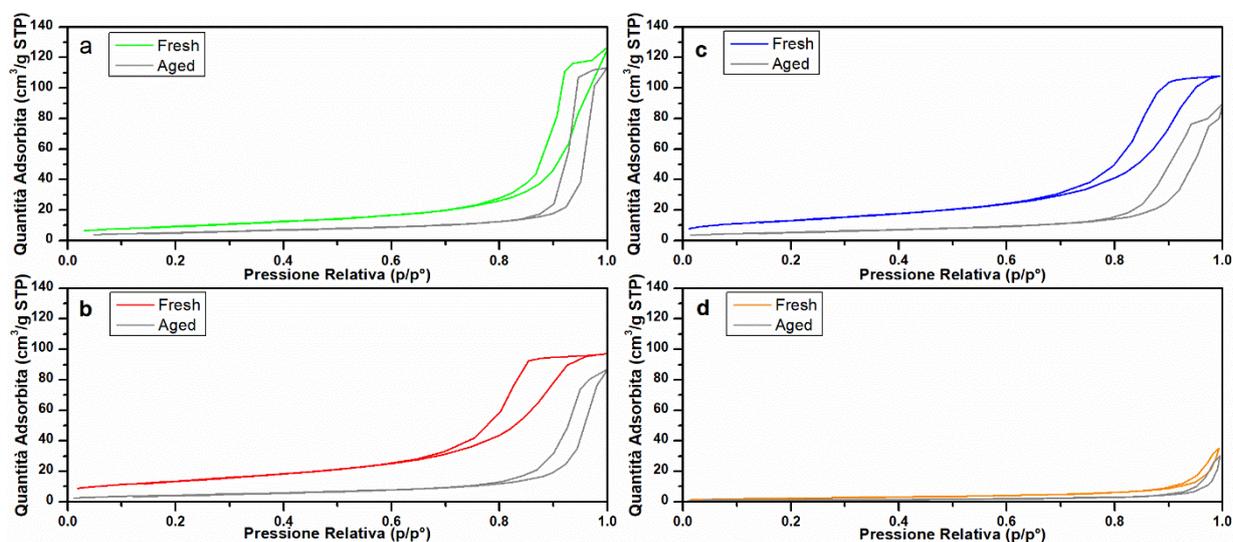


Figura 4.2: Confronto tra campioni freschi ed invecchiati delle isoterme di adsorbimento-desorbimento con azoto a -196 °C.

Ciò che si può osservare è che le curve dei campioni invecchiati sono tutte posizionate a valori più bassi (minori centimetri cubi a grammo di azoto adsorbito a pari pressione parziale) e che le isteresi sono meno ampie.

Queste ultime sono indice del fatto che durante il trattamento termico i pori hanno mediamente cambiato la loro dimensione tendendo verso una grandezza tra loro più uniforme.

L'altro fenomeno può invece essere spiegato dai dati riportati in Tabella 4.2.

Tabella 4.2: Area superficiale BET, volume complessivo e diametro medio dei pori dei campioni invecchiati.

Campione	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
Ce95Mn5	20	0.16	32
Ce95Cu5	20	0.12	23
Ce95Mn2.5Cu2.5	16	0.12	30
CeO ₂	6	0.02	15

Come ci si poteva aspettare le aree superficiali sono diminuite a causa del *sintering*, il quale ha anche comportato una diminuzione del volume dei pori, ocludendoli.

Ultima cosa da notare è l'aumento della dimensione media dei pori, fenomeno che si riflette anche nello spostamento verso destra dell'isteresi e che è causato dalla coalescenza di pori piccoli a formarne di più grossi e/o alla scomparsa di quelli a dimensione minore.

4.2. Field Emission Scanning Electron Microscopy

4.2.1. Microscopia

Nelle immagini seguenti vengono riportate le morfologie rilevate tramite la microscopia a scansione.

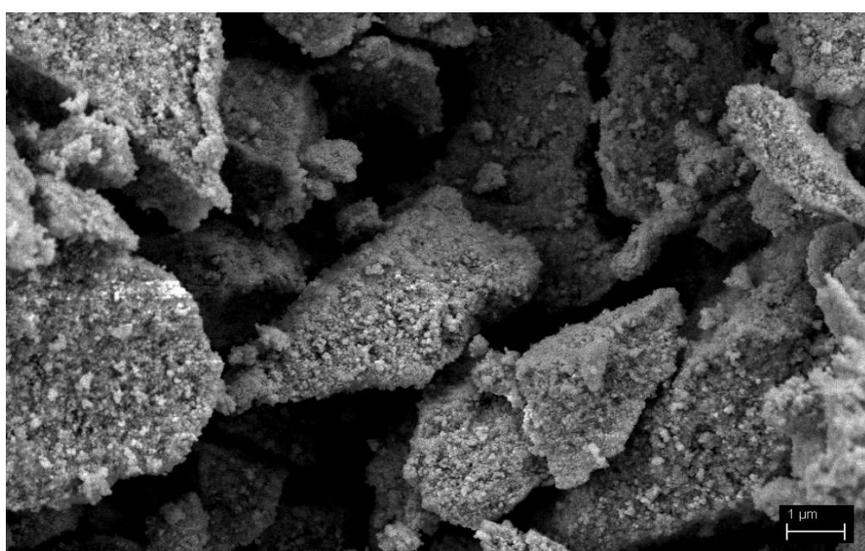


Figura 4.3: Ingrandimento 25000x del campione Ce95Cu5 fresco.

In Figura 4.3 è stato riportato a titolo d'esempio il campione contenente il rame per dare un'idea di come si presenta la polvere ad un ingrandimento di 25000 volte.

Risultano più interessanti per la comparazione tra i diversi campioni gli ingrandimenti maggiori.

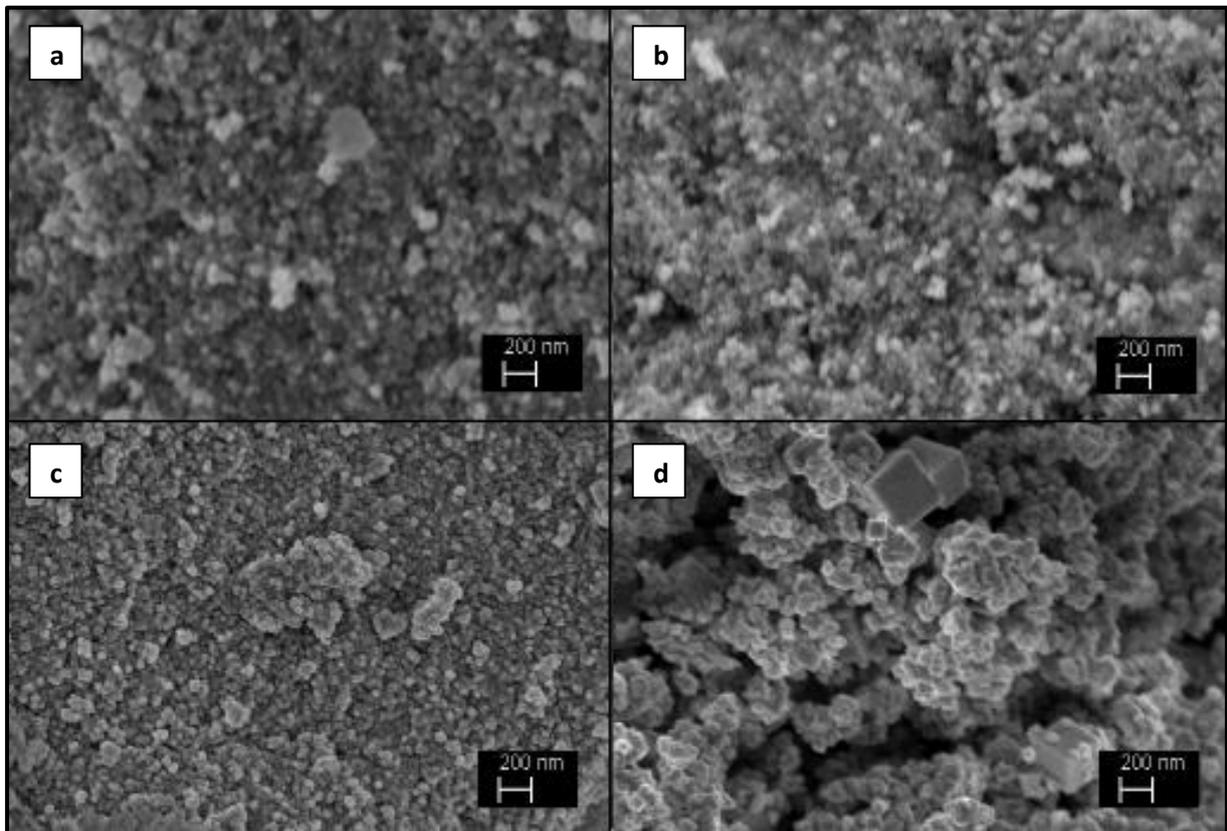


Figura 4.4: Ingrandimento 50000x del campione a) $Ce_{95}Mn_5$, b) $Ce_{95}Cu_5$, c) $Ce_{95}Mn_{2.5}Cu_{2.5}$ e d) CeO_2 freschi.

Da questo ingrandimento quello che si evince principalmente è la presenza di nanocubi soltanto nel campione con la ceria pura, nel quale peraltro le particelle risultano mediamente più grosse che negli altri campioni. Questi sono aspetti che influiranno sul diverso comportamento catalitico e avranno riscontri negli altri tipi di caratterizzazione, ad esempio area superficiale minore per campioni con diametro particellare maggiore e diversi rapporti tra i piani cristallini anche a seconda della morfologia.

La diversità della morfologia riscontrata, nonostante si sia adottata la medesima procedura di sintesi per tutti i campioni, potrebbe essere determinata dal fatto che il dopaggio con metalli aventi diametro atomico molto minore di quello del cerio provoca una distorsione eccessiva del reticolo.

È anche interessante osservare come si presentano le superfici dei catalizzatori a ingrandimenti superiori. Le immagini riportate in Figura 4.5 sono state ottenute con un ingrandimento di 250000x.

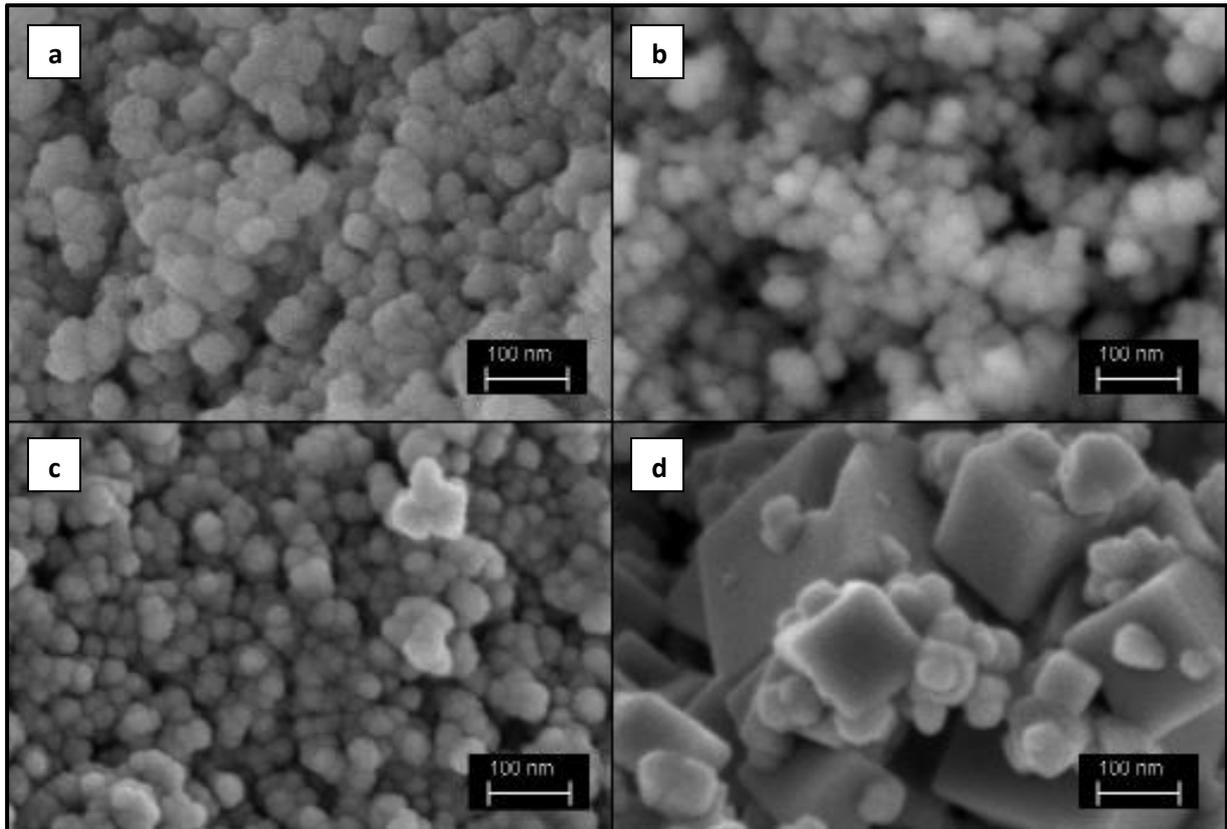


Figura 4.5: Ingrandimento 250000x del campione a) $\text{Ce}_{95}\text{Mn}_5$, b) $\text{Ce}_{95}\text{Cu}_5$, c) $\text{Ce}_{95}\text{Mn}_{2.5}\text{Cu}_{2.5}$ e d) CeO_2 freschi.

Queste immagini rivelano che i campioni dopati hanno particelle di dimensione approssimativa di 50 nm.

La ceria, invece, possiede una popolazione di nanocubi le cui dimensioni spaziano tra i 50 e i 250 nanometri, con spigoli più netti all'aumentare della grandezza.

L'analisi morfologica è stata eseguita anche sui campioni invecchiati per rilevare eventuali cambiamenti delle particelle superficiali.

La Figura 4.6 riporta le immagini ottenute con il FE-SEM ad un ingrandimento di 250000 volte.

Quello che ne risulta è che non ci sono particolari differenze nella dimensione delle particelle rispetto ai campioni freschi, ma tendenzialmente il grado di vuoto tra le particelle di quelli invecchiati è minore. Questo genera un effetto diretto sulla diminuzione dell'area superficiale.

Per verificare variazioni come il fenomeno di troncamento dei bordi dei nanocubi a favore dell'esposizione di piani più reattivi, come rilevato da [26], sarebbe necessaria una tecnica di analisi a maggiori ingrandimenti come l'HR-TEM.

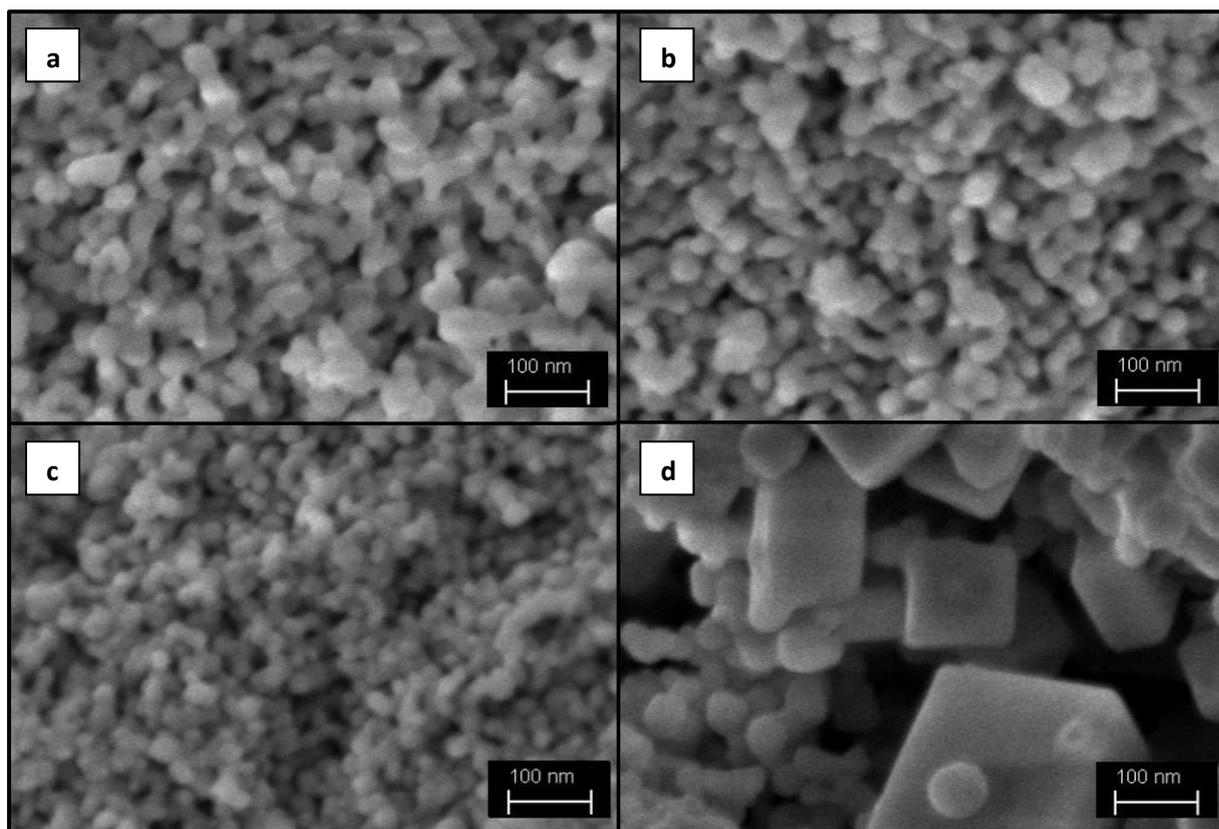


Figura 4.6: Ingrandimento 250000x del campione a) $Ce_{95}Mn_5$, b) $Ce_{95}Cu_5$, c) $Ce_{95}Mn_{2.5}Cu_{2.5}$ e d) CeO_2 invecchiati.

In Figura 4.6d si può meglio osservare ciò che in realtà accade per la ceria sia nel campione fresco che in quello invecchiato: i nanocubi non sono presenti solo sulla superficie geometrica esterna dei granuli della polvere ma paiono essere presenti anche all'interno dei pori. Questa considerazione è importante per poter correlare le proprietà del catalizzatore più profondamente ai nanocubi e meno alla compresenza di essi con particelle di altro tipo.

4.2.2. EDS

L'analisi composizionale può essere condotta su un'area o su un "punto" del campione, tenendo però in conto che esso è di dimensioni finite e che ci può essere interazione con ciò che lo circonda; a seconda della dimensione della struttura/zona analizzata in generale la composizione può risultare diversa da quella presente mediamente sulla superficie. Per questo motivo entrambi i tipi di analisi sono stati eseguiti, ma per brevità saranno riportati in seguito solo alcuni risultati.

Le misure delle concentrazioni derivano dall'ampiezza a metà altezza di uno dei picchi di ogni elemento presenti in uno spettro di emissione. È importante tenere presente che le concentrazioni dei dopanti sono basse e che quindi i loro picchi caratteristici sono poco più intensi della radiazione di fondo. Questo può generare una grossa imprecisione nella determinazione dell'ampiezza effettiva del picco.

Nei grafici seguenti sono riportati a titolo rappresentativo alcuni degli spettri ottenuti.

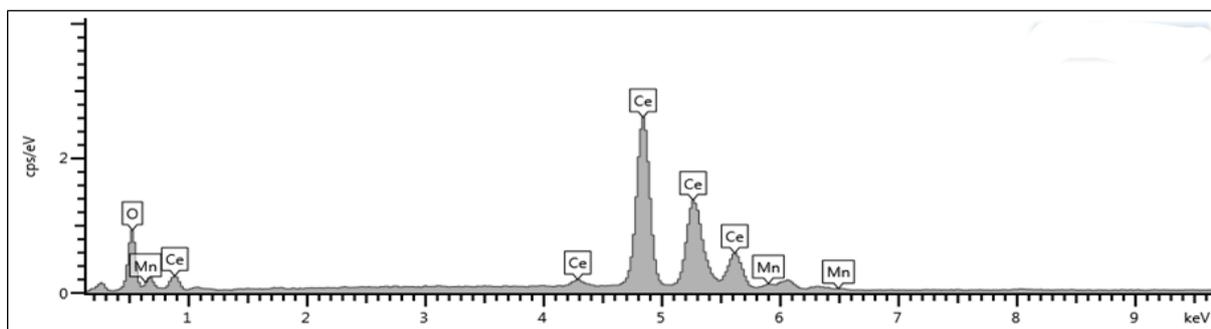


Figura 4.7: Spettro di analisi composizionale del campione Ce95Mn5.

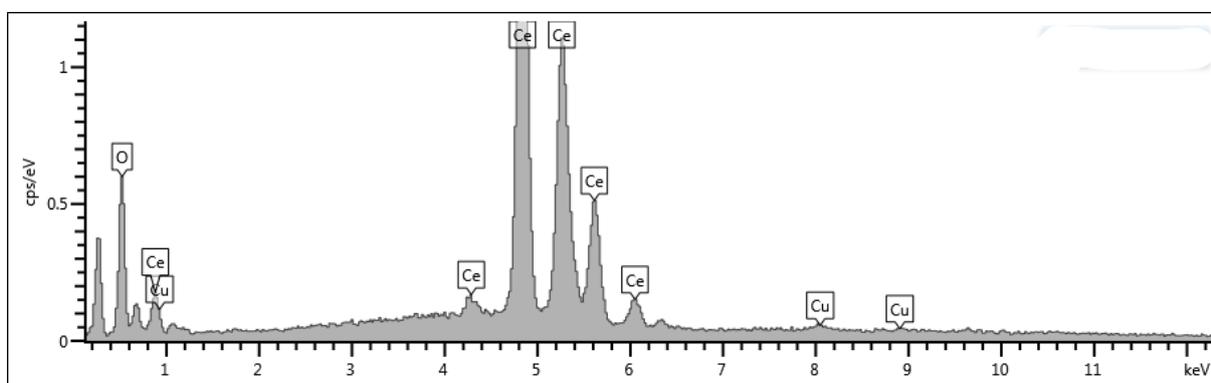


Figura 4.8: Spettro di analisi composizionale del campione Ce95Cu5.

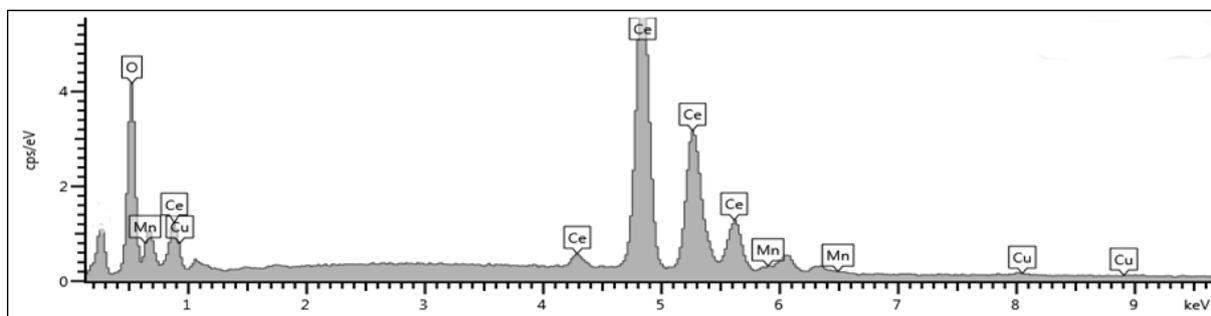


Figura 4.9: Spettro di analisi composizionale del campione Ce95Mn2.5Cu2.5.

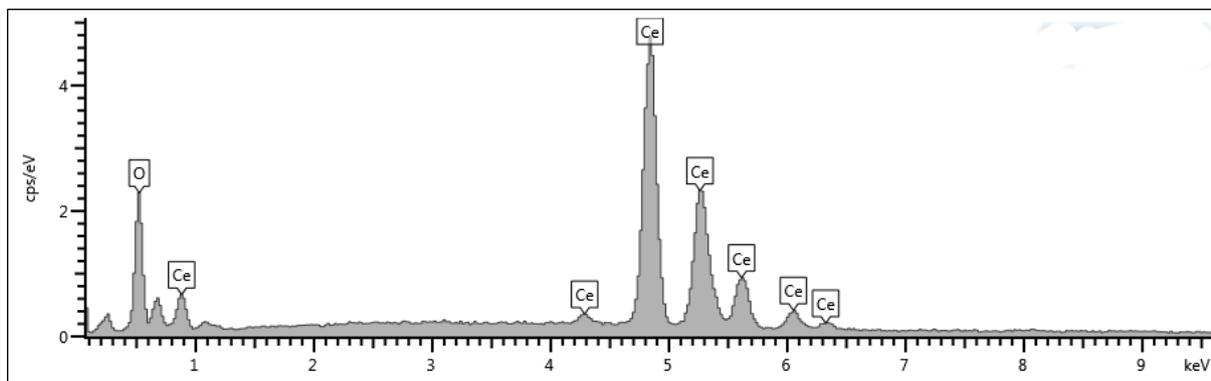


Figura 4.10: Spettro di analisi composizionale del campione CeO₂.

Tenendo ben presente che un'analisi composizionale di questo tipo è tendenzialmente qualitativa, si è potuto verificare che non ci sono particolari differenze nell'analizzare un'area estesa o un "punto" della superficie. Stesso discorso vale grossomodo anche per l'analisi eseguita sul nanocubo, anche se per poter verificare correttamente la sua composizione sarebbe necessaria una tecnica come ad esempio la microscopia elettronica a trasmissione.

Le composizioni superficiali vengono quindi riportate mediate tra le varie zone nella Tabella 4.3.

Tabella 4.3: Percentuali atomiche medie rilevate da analisi EDS.

Campione	Mn (% at.)	Cu (% at.)	Ce (% at.)	O (% at.)
Ce95Mn5	2.1	-	40.7	57.2
Ce95Cu5	-	0.5	22.3	77.2
Ce95Mn2.5Cu2.5	1.1	0.7	34.5	63.7
CeO₂	-	-	31.1	68.9

Da tale tabella è possibile notare che la presenza dei dopanti è stata rilevata e che mediamente il rapporto tra cerio e ossigeno cambia. Si può vedere come il rapporto Ce:O idealmente di 1:2 della ceria sia grossomodo verificato nella ceria pura stessa e nel Ce95Mn2.5Cu2.5. Negli altri due campioni tale rapporto viene a mancare, ma per poter esserne certi e per trarre ulteriori conclusioni sono necessarie ulteriori analisi.

La Tabella 4.3 è di difficile interpretazione per quanto riguarda la percentuale di atomi di dopante rispetto alla somma di cerio e dopanti. In Tabella 4.4 sono quindi riportate tali percentuali.

Tabella 4.4: Frazioni percentuali dei dopanti rispetto alla somma di dopanti e cerio rilevati da analisi EDS.

Campione	Mn (%)	Cu (%)
Ce95Mn5	4.8	-
Ce95Cu5	-	2.0
Ce95Mn2.5Cu2.5	2.9	2.0

Da questi dati emerge che l'unico campione che ha una concentrazione abbastanza diversa da quella desiderata è quello con il rame.

4.3. Analisi Compositiva

L'ICP è stata impiegata per verificare l'efficienza di inclusione dei dopanti durante la sintesi. Questo è importante sia per valutare in modo più accurato l'effetto del dopante in relazione alla sua concentrazione, che per tenere conto di eventuali maggiori consumi di reagente. Inoltre differenti efficienze possono essere indice di maggior o minor affinità con la ceria.

In Tabella 4.5 e in Tabella 4.6 vengono riportate le percentuali atomiche misurate e teoriche, rispettivamente di manganese e rame.

Tabella 4.5: Percentuali atomiche misurate e teoriche di manganese.

Campione	Manganese (% at)		Efficienza inclusione
	Misurate	Teoriche	
Ce95Mn5	3,7	5,0	75%
Ce95Mn2.5Cu2.5	1,5	2,5	59%

Tabella 4.6: Percentuali atomiche misurate e teoriche di rame.

Campione	Rame (%at)		Efficienza inclusione
	Misurate	Teoriche	
Ce95Cu5	1,3	5,0	26%
Ce95Mn2.5Cu2.5	0,7	2,5	27%

È importante sottolineare che tali percentuali sono relative alla sola quota parte di cerio e dopanti. La misurazione può quindi risultare meno accurata rispetto a quella sul totale del campione. Questo perché è difficile prescindere da supposizioni riguardanti la coordinazione del cerio all'interno della struttura.

Paragonando queste concentrazioni con quelle provenienti dall'EDS si potrebbe anche concludere che i dopanti si posizionano prevalentemente nei pressi della superficie.

Quello che comunque è evidente è che il rame ha una minor tendenza ad entrare nel reticolo e che la sua efficienza di inclusione è abbastanza bassa. Lo scarso contenuto di questo metallo ha comunque avuto un grosso impatto sulle proprietà dei campioni, come si è potuto vedere dalla serie di caratterizzazioni e dalle prove catalitiche effettuate.

Il manganese, invece, ha una maggior affinità con il cerio e la struttura del CeO₂, probabilmente anche grazie al suo maggior numero di stati di ossidazione a disposizione, tra cui gli stessi del cerio (3+ e 4+).

È evidente che confrontare l'effetto del dopante supponendolo presente in pari concentrazione in tutti i catalizzatori non è propriamente corretto. Si potrebbe invece fare un confronto a parità di consumo di reagenti. Infatti per produrre i campioni dopati sono state impiegate circa pari quantità di precursore. Da un punto di vista di produzione di scala questo aspetto può risultare molto rilevante. Per correlare meglio la concentrazione alla reattività e ai dati derivanti dalle caratterizzazioni sarebbe utile effettuare un *set* più approfondito di sintesi. Ciò fornirebbe anche dati utili ad una maggior accuratezza per il calcolo dell'efficienza di inclusione.

4.4. X-ray Powder Diffraction

L'analisi ai raggi X restituisce degli spettri con più o meno picchi a seconda del materiale analizzato, che poi vanno ricondotti tramite la banca dati alla sostanza e alla fase corrispondente.

Nella Figura 4.11 sono riportati gli spettri dei campioni freschi.

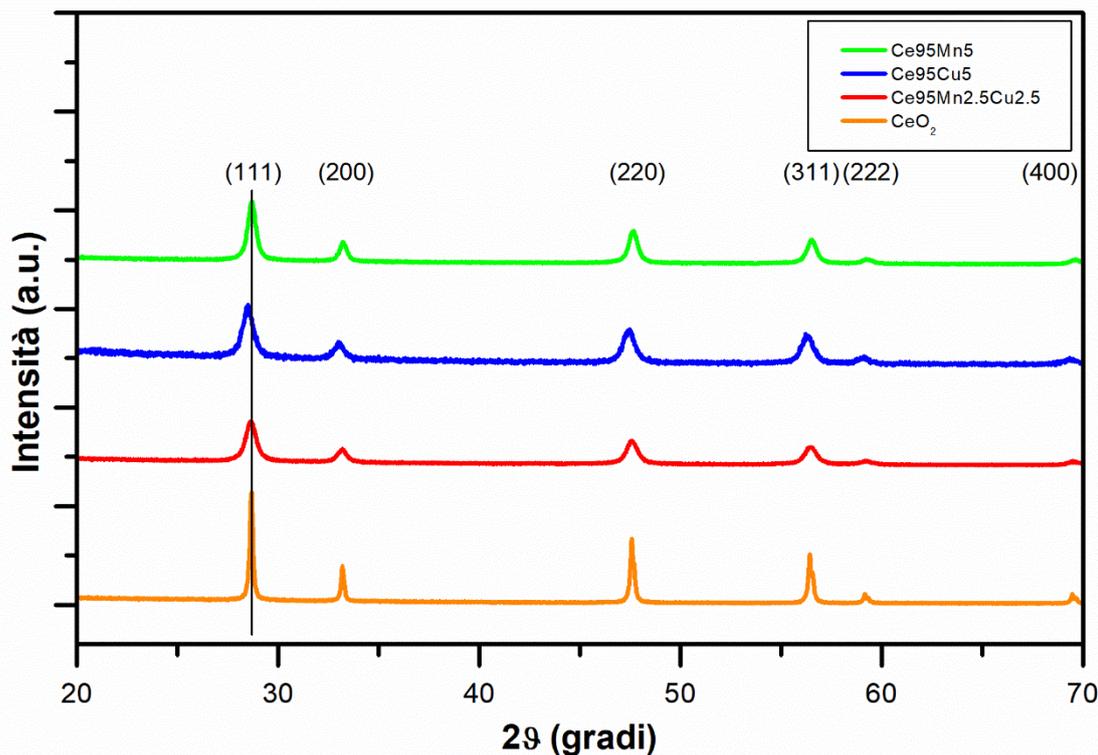


Figura 4.11: Spettri XRD dei campioni freschi.

Come si può vedere il numero dei picchi in questo intervallo di 2θ sono 6 per tutti i campioni. Questi picchi sono quelli caratteristici della ceria con struttura cubica tipo fluorite e ad ognuno di essi corrisponde un suo piano cristallino. Ciò vuol dire che i dopanti non hanno dato origine a segregazioni ma si sono distribuiti all'interno del reticolo del CeO_2 .

Per vedere l'effetto di questa inclusione è necessario osservare lo *shift* del picco principale della ceria (111).

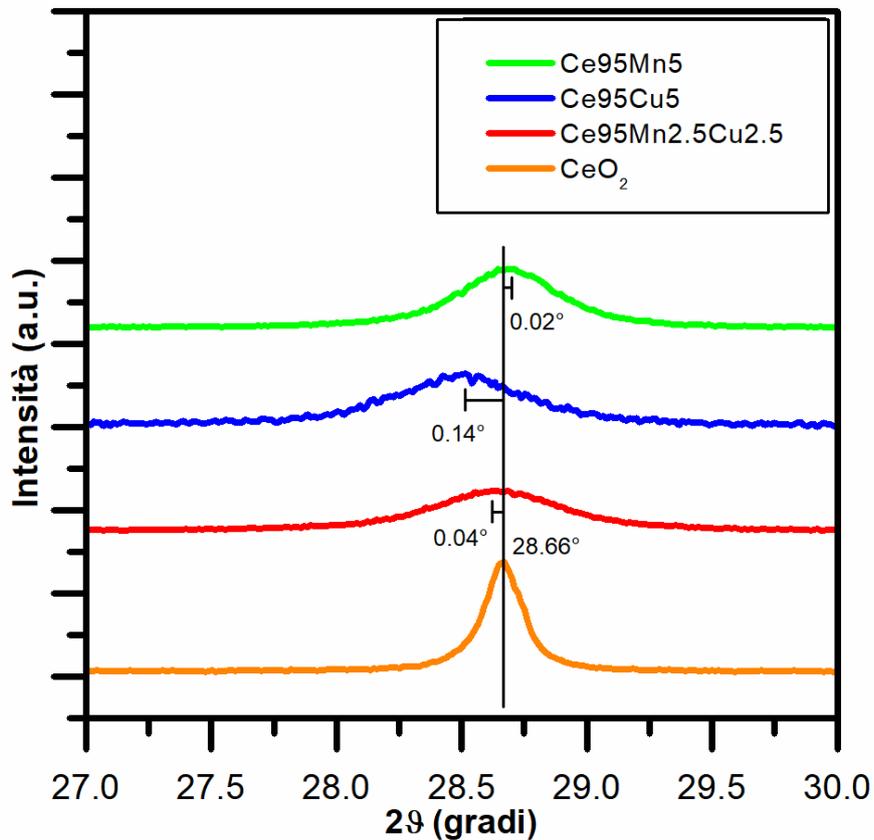


Figura 4.12: Ingrandimento sul picco principale degli spettri XRD dei campioni freschi.

Ognuno dei campioni contenente dopante presenta uno *shift*. Esso è dovuto alla deformazione che atomi diversi da quello del cerio provocano nel reticolo. La direzione dello spostamento del picco è dovuto all'interazione che lo specifico dopante ha con l'ambiente che lo circonda. Ne risulta che il manganese ha un picco a destra di quello della ceria, mentre il rame ce l'ha a sinistra. Il campione Ce95Mn2.5Cu2.5 ha un comportamento coerente presentando uno *shift* intermedio tra i due campioni precedenti.

Lo stesso tipo di analisi è poi anche stata fatta sui campioni invecchiati.

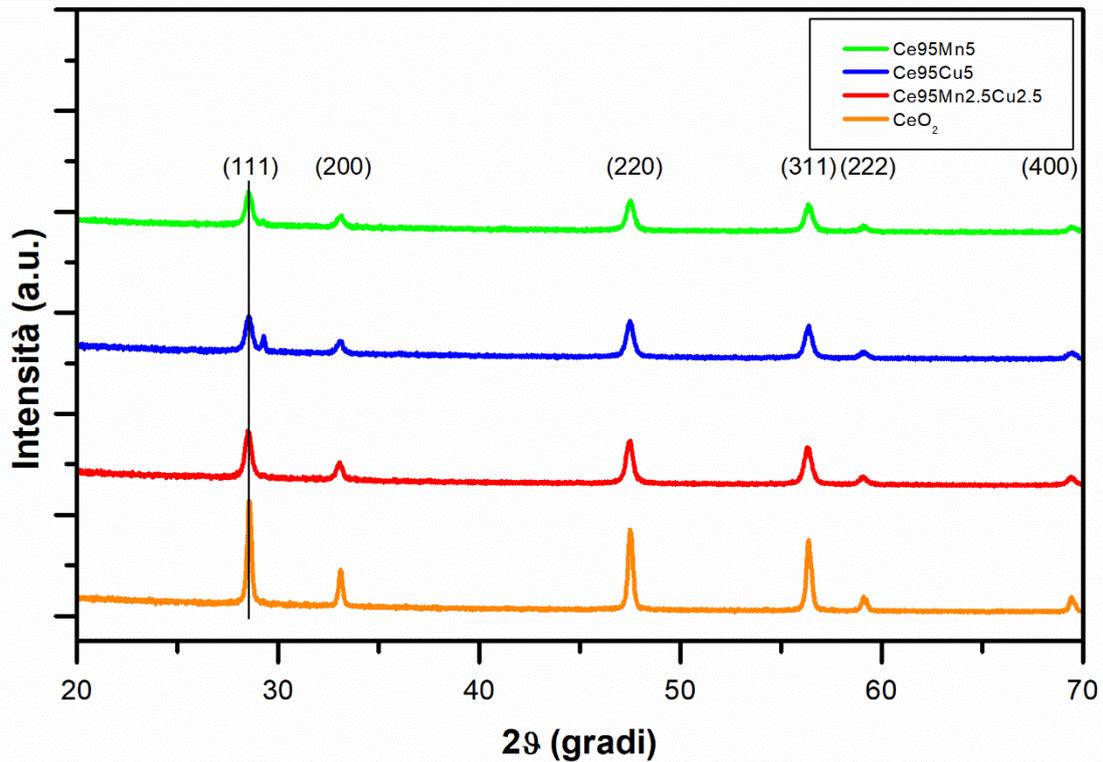


Figura 4.13: Spettri XRD dei campioni invecchiati.

Quel che ne risulta è che alcuni campioni presentano nuovi picchi. Indubbiamente il campione col rame ne presenta uno mentre il CeO_2 e il Ce95Mn2.5Cu2.5 no.

Dall'ingrandimento di Figura 4.14 è possibile vedere che il Ce95Cu5 presenta il nuovo picco a un 2θ di 29.27° . Esso può essere ricondotto alla cuprite (Cu_2O) o ad un complesso ceria-rame (CeCu_5 o CeCu_6). Non è possibile associarlo con precisione a causa della bassa concentrazione di questa fase: per poter trovare una corrispondenza con maggior certezza servirebbero più picchi identificativi, che però non sono visibili.

Il campione Ce95Mn5 potrebbe anch'esso presentare un certo grado di segregazione, come indica il leggero aumento di segnale ad un 2θ di 29.25° . La concentrazione di questa fase, se presente, è comunque di piccola entità e la sua identificazione difficoltosa.

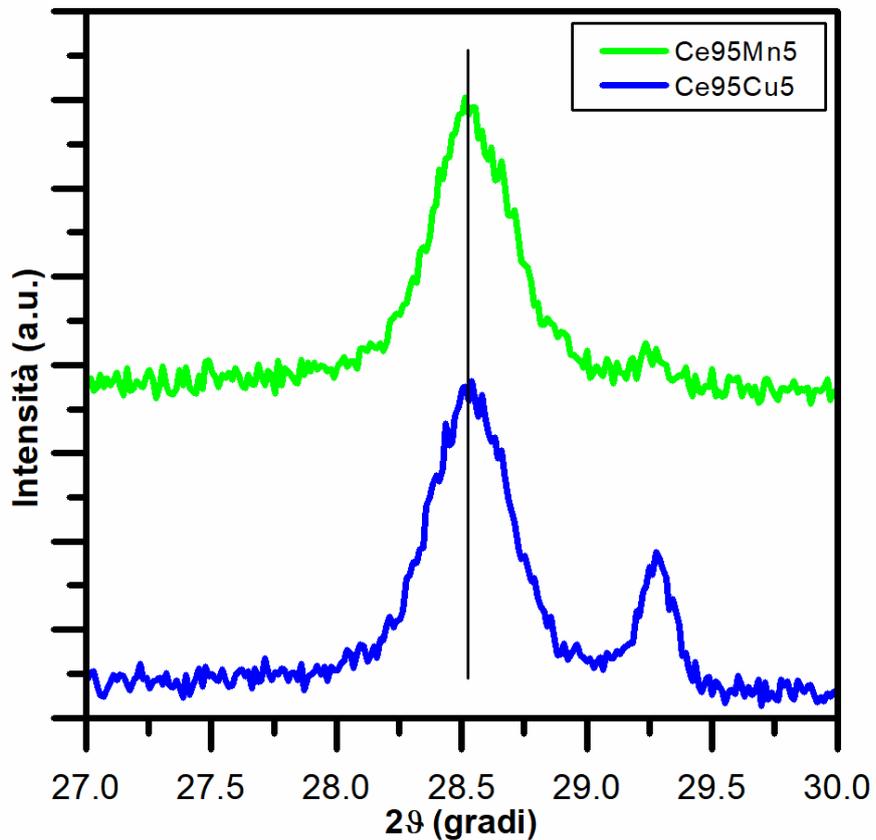


Figura 4.14: Ingrandimento sui nuovi picchi degli spettri XRD dei campioni invecchiati.

È inoltre interessante osservare da Figura 4.15 lo *shift* di questi campioni invecchiati.

Si può notare che ora tutti i materiali dopati presentano uno spostamento verso sinistra rispetto alla ceria pura e che i loro massimi si presentano circa allo stesso valore di 2θ . Questo sta ad indicare un grado simile di difettività reticolare.

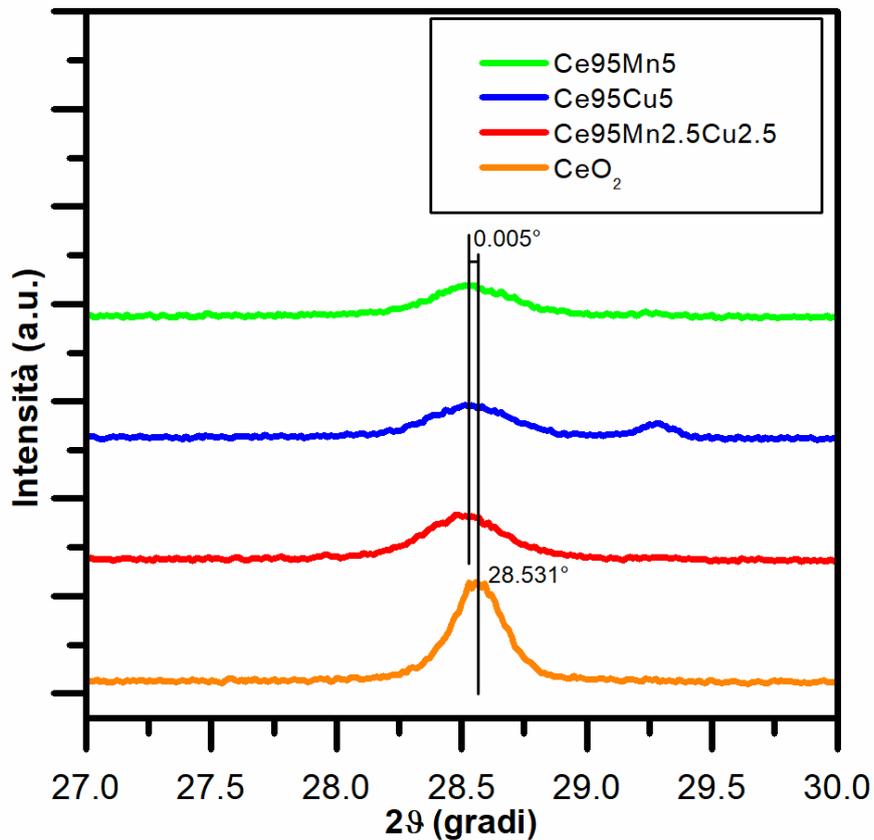


Figura 4.15: Ingrandimento sul picco principale degli spettri XRD dei campioni invecchiati.

Dalla Figura 4.16 si vede come in tutti i casi tranne quello del Ce95Cu5 l'invecchiamento ha causato lo spostamento del picco verso sinistra. Questo è probabilmente imputabile allo stress termico che i campioni hanno subito, ipotesi rafforzata dall'allineamento comune dei campioni, che indica un maggior effetto sulla struttura del trattamento termico rispetto alle differenze composizionali.

Nel campione con il rame l'invecchiamento accelerato piuttosto che provocare un riarrangiamento del reticolo ha causato una segregazione, indicando una minor stabilità sotto questo aspetto rispetto agli altri catalizzatori.

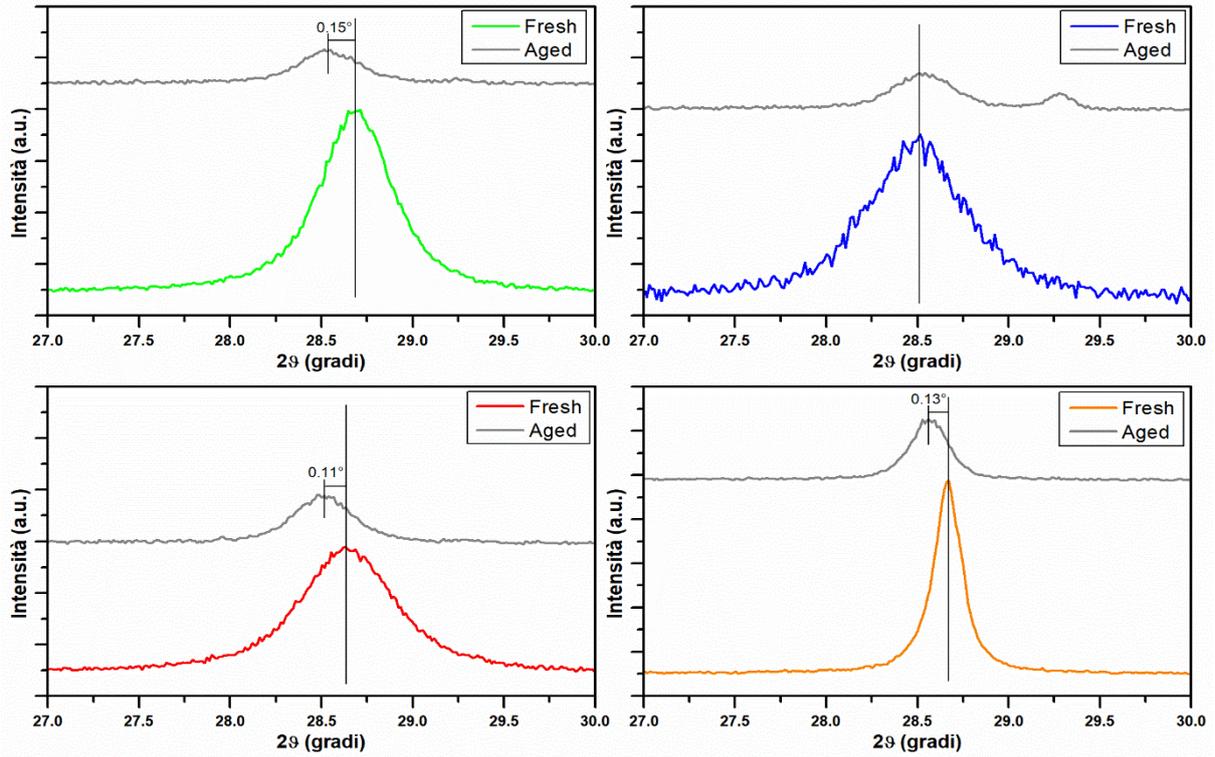


Figura 4.16: Ingrandimento comparativo sul picco principale degli spettri XRD tra campioni freschi e invecchiati.

Nell'analisi dell'intensità di questi picchi non è tanto importante quanto ogni campione li abbia rispettivamente più o meno pronunciati rispetto agli altri. Quello che è più rilevante osservare è il rapporto tra i vari piani cristallini presenti in ognuna delle polveri.

Nella Tabella 4.7 sono riportati i rapporti rispetto al piano cristallino predominante nella ceria, l'(111).

Tabella 4.7: Rapporto di intensità dei picchi tipo (200) e (220) rispetto a quello di tipo (111).

Campione	(200)	(220)
Fresh		
Ce95Mn5	0.38	0.54
Ce95Cu5	0.42	0.61
Ce95Mn2.5Cu2.5	0.39	0.58
CeO ₂	0.34	0.59
Aged		
Ce95Mn5	0.48	0.81
Ce95Cu5	0.47	0.90
Ce95Mn2.5Cu2.5	0.46	0.83
CeO ₂	0.40	0.75

I piani cristallini a maggior stabilità sono quelli di tipo {111}, mentre gli {100} e gli {110} sono più instabili[26].

Si vede come l'invecchiamento causi un aumento in ogni caso di questi rapporti. Ciò è causato dall'esposizione prolungata ad alta temperatura, la quale è tale da permettere la stabilizzazione di un maggior numero di disposizioni che sono più instabili a temperature più basse.

Confrontando i campioni tra di loro si vede come quelli dopati presentino maggiormente piani di tipo {100} e {110} rispetto alla ceria pura, differenza che si accentua con l'invecchiamento. Questo fenomeno è spiegabile pensando ai raggi atomici minori che i dopanti utilizzati hanno: i piani (200) e (220) corrispondono infatti a distanze interplanari minori rispetto agli (111) ed è quindi ragionevole concludere che un minor distanza interatomica sfavorisca la formazione di quest'ultimo tipo di piani.

Oltre all'analisi qualitativa sui picchi è possibile fare una stima della dimensione media dei cristalliti.

Tramite la formula di Scherrer è possibile ricavare i valori riportati in Tabella 4.8

Tabella 4.8: Dimensione del cristallita calcolata tramite legge di Scherrer.

Campione	Dimensione cristallita (nm)	
	Fresh	Aged
Ce95Mn5	39	117
Ce95Cu5	34	90
Ce95Mn2.5Cu2.5	65	35
CeO₂	228	239

È importante sottolineare che queste dimensioni non sono particolarmente affidabili e possono essere utilizzate solo come supporto ad un'analisi più approfondita con la spettroscopia a trasmissione. Quello che invece è più interessante vedere è il confronto tra campioni freschi e invecchiati: il trattamento termico cambia la disposizione dei piani cristallini oltre a variarne il tipo. Questo comporta una variazione nell'ampiezza dei picchi e quindi del valore che risulta dall'applicazione dell'equazione (3.5). Si nota come in tutti i campioni tranne il Ce95Mn2.5Cu2.5 la dimensione del cristallita aumenti a seguito della ridisposizione reticolare, mentre per quest'ultimo campione l'effetto è l'opposto, probabilmente a causa della presenza dei due dopanti diversi che impediscono la formazione di strutture di dimensioni maggiori nel momento in cui i piani cristallini migrano dalla configurazione {111} a quelle {100} e {110}.

4.5.X-ray Photoelectron Spectroscopy

L'XPS è stato condotto per valutare lo stato di ossidazione delle speci superficiali. I *range* di *binding energy* (B.E.) presi in considerazione sono i corrispettivi del cerio, dell'ossigeno e dei vari dopanti.

La ceria funge da catalizzatore tramite l'inglobamento e la cessione di atomi di ossigeno. Per questo è molto importante capire sotto quale forma essi siano sulla superficie.

In Figura 4.17 sono riportati gli spettri dei campioni freschi, con relativa deconvoluzione della curva tramite due gaussiane.

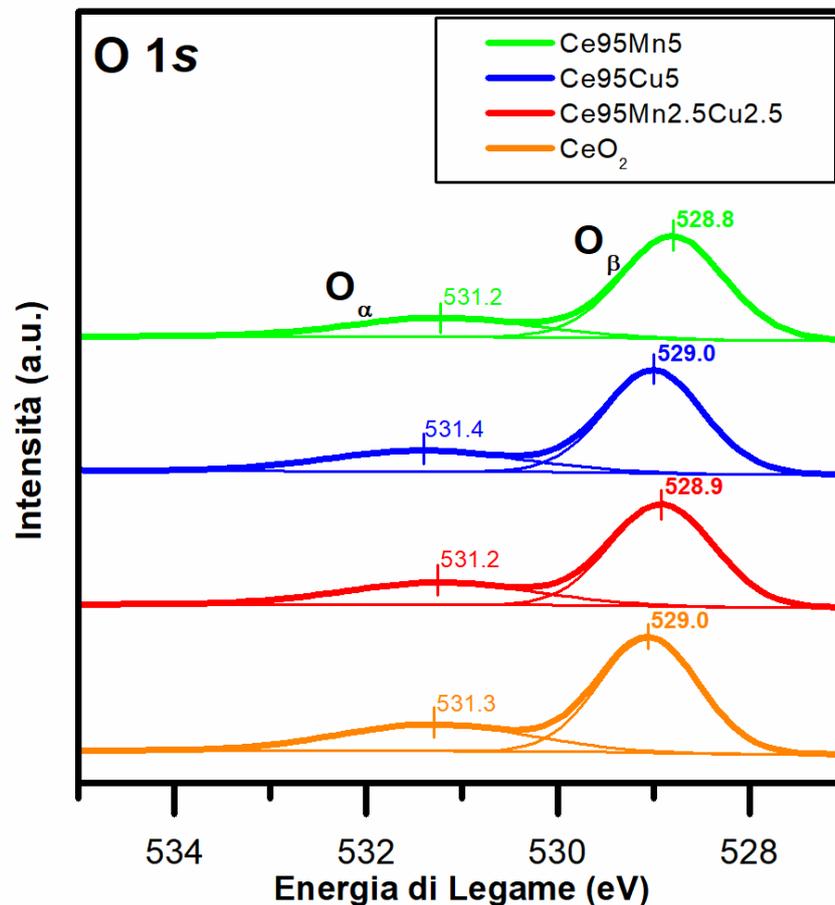


Figura 4.17: Deconvoluzione XPS nel range corrispondente all'O 1s, campioni freschi.

I due picchi in genere corrispondono a due differenti tipi di ossigeno:

- “O_α”: detti anche di *capping* e possono corrispondere ad esempio a speci nella forma di idrossili (OH⁻) e carbonati (CO₃²⁻).
- “O_β”: spesso definiti di *bulk* o di *lattice*, stando ad indicare che il loro stato di ossidazione è lo stesso di quello degli altri ossigeni della matrice (2O²⁻) del catalizzatore, nonostante si trovino nei pressi della superficie.

I secondi danno generalmente un B.E. più bassa rispetto ai primi, perché questi ultimi hanno un'interazione meno stabile con l'ambiente circostante e quindi una maggior energia.

Per questo motivo valori più alti di O_α possono indicare maggior facilità di interazione con l'ossigeno molecolare presente nel gas e quindi facilitare il fenomeno di *spillover*. Inoltre,

legami più instabili sulla superficie potrebbero incrementare la velocità di reazione con le sostanze inquinanti.

La Tabella 4.9 riporta le quantità relative di questi due tipi di ossigeni e la posizione del picco che li caratterizza.

Tabella 4.9: Percentuale per tipo di ossigeno e relativa posizione del picco, campioni freschi.

Campione	O_{α}		O_{β}	
	(% at)	BE (eV)	(% at)	BE (eV)
Ce95Mn5	25,0	531,2	75,0	528,8
Ce95Cu5	29,0	531,4	71,0	529,0
Ce95Mn2.5Cu2.5	28,6	531,2	71,4	528,9
CeO₂	30,6	531,3	69,4	529,0

Si può notare come la frazione delle speci di tipo O_{α} sia paragonabile in tutti i campioni. Va però sottolineato che spesso i campioni con area superficiale maggiore presentano una maggior quantità di questo tipo di ossigeni. Si può supporre quindi che la ceria nanocubica abbia una maggior tendenza intrinseca a formare i *capping oxygen*.

La stessa analisi è stata eseguita anche sui campioni sottoposti ad invecchiamento accelerato (Figura 4.18 e Tabella 4.10).

Tabella 4.10: Percentuale per tipo di ossigeno e relativa posizione del picco, campioni invecchiati.

Campione	O_{α}		O_{β}	
	(% at)	BE (eV)	(% at)	BE (eV)
Ce95Mn5	30,6	531,3	69,4	529,0
Ce95Cu5	51,3	531,1	48,7	529,0
Ce95Mn2.5Cu2.5	32,1	531,7	67,9	529,4
CeO₂	31,9	531,5	68,1	529,3

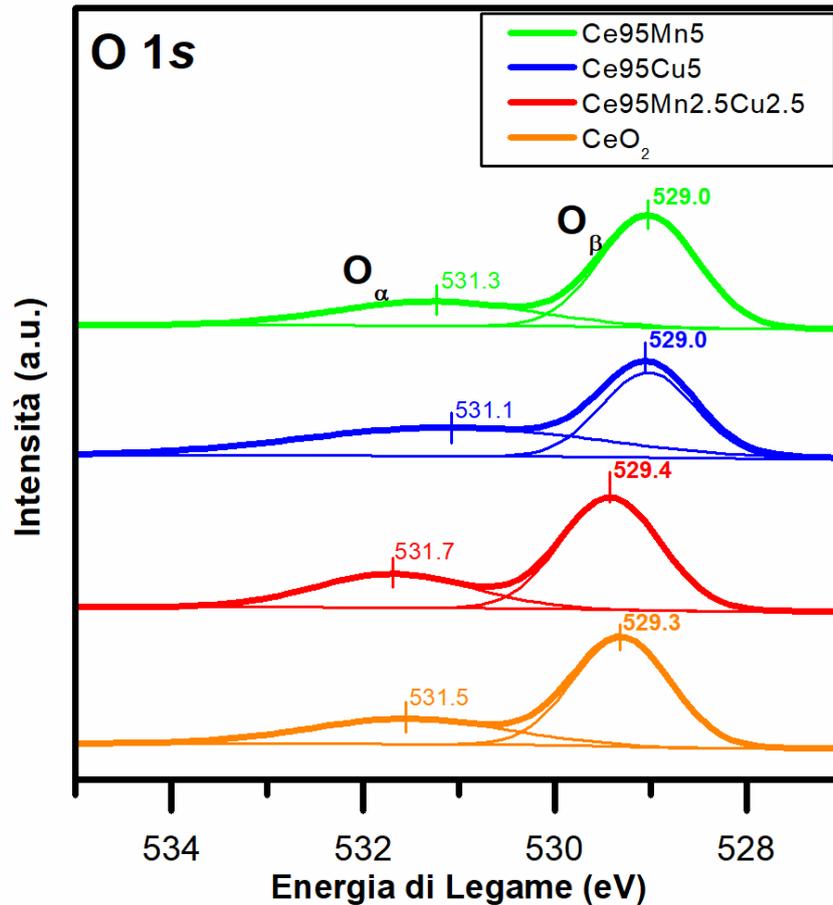


Figura 4.18: Deconvoluzione XPS nel range corrispondente all'O 1s, campioni invecchiati.

La prima cosa da notare è che in tutti i campioni la percentuale di O_α è aumentata nonostante la diminuzione di area superficiale. L'energia fornita per via termica potrebbe aver consentito la formazione di legami a maggior energia sulla superficie.

Il campione Ce95Cu5 presenta un innalzamento considerevole di questa percentuale. Questo con molta probabilità è collegabile alla segregazione del rame rilevata con l'analisi XRD. Si può pensare infatti che gli ossidi rameici si siano segregati principalmente sulla superficie e che contribuiscano alla formazione di composti assimilabili ai *capping oxygen*.

Altra cosa da notare è che per tutti gli altri campioni il picco si è spostato verso B.E. maggiori, sempre per ragioni connesse all'energia fornita durante il trattamento. Il CeCu5 ha utilizzato tale energia in modo diverso e risulta in uno spostamento del picco di O_α con B.E. che diminuisce e in quello di O_β che rimane invariato.

In Figura 4.19 sono riportati gli spettri riguardanti il Ce 3d e in Tabella 4.11 e Tabella 4.12 i relativi parametri derivanti dalla deconvoluzione.

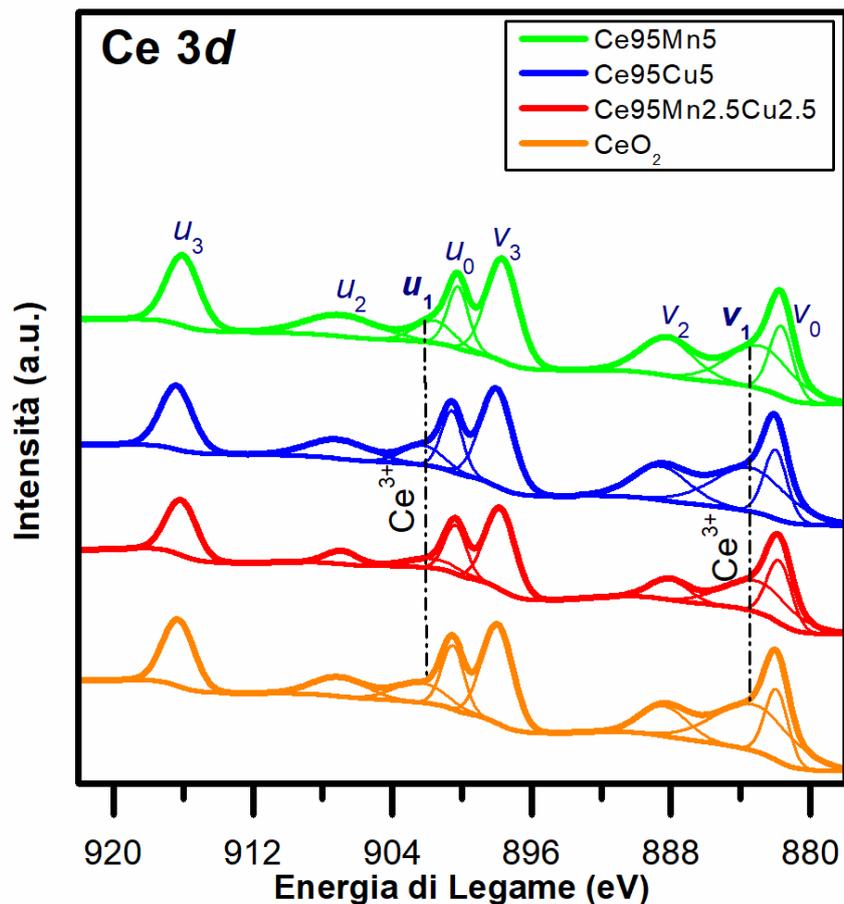


Figura 4.19: Deconvoluzione XPS nel range corrispondente al Ce 3d, campioni freschi.

Tabella 4.11: Percentuale per tipo di cerio nella regione Ce 3d_{5/2} e relativa posizione del picco, campioni freschi.

Campione	v ₀ (Ce ⁴⁺)		v ₁ (Ce ⁴⁺)		v ₂ (Ce ⁴⁺)		v ₃ (Ce ⁴⁺)	
	(% at)	BE (eV)						
Ce95Mn5	10,4	881,7	17,7	882,9	12,6	888,2	20,8	897,7
Ce95Cu5	10,5	882,0	21,5	883,4	12,5	888,6	20,7	898,0
Ce95Mn2.5Cu2.5	14,5	881,8	20,4	883,0	7,5	888,1	23,0	897,8
CeO ₂	10,7	882,0	23,5	883,2	9,1	888,4	20,1	897,9

Tabella 4.12: Percentuale per tipo di cerio nella regione Ce 3d_{3/2} e relativa posizione del picco, campioni freschi.

Campione	u ₀ (Ce ⁴⁺)		u ₁ (Ce ⁴⁺)		u ₂ (Ce ⁴⁺)		u ₃ (Ce ⁴⁺)	
	(% at)	BE (eV)						
Ce95Mn5	8,4	900,2	5,5	901,6	9,8	906,9	14,8	916,0
Ce95Cu5	8,6	900,6	5,2	902,3	7,6	907,1	13,5	916,4
Ce95Mn2.5Cu2.5	10,1	900,4	4,7	901,7	4,1	906,9	15,9	916,1
CeO₂	9,5	900,5	6,7	902,4	6,8	907,1	13,8	916,3

Le gaussiane impiegate per approssimare la curva sono otto e sono state ricondotte agli stati 3d_{5/2} (v₀, v₁, v₂, v₃) e 3d_{3/2} (u₀, u₁, u₂, u₃). Parte di esse sono assimilabili al numero di ossidazione 3+ del cerio (v₁ e u₁), mentre le altre al 4+. È quindi possibile calcolare la percentuale del Ce³⁺ sul totale, come riportato in Tabella 4.13.

Tabella 4.13: Percentuale di Ce³⁺, campioni freschi.

Campione	Ce ³⁺ (v ₁ +u ₁) (%at)
Ce95Mn5	23,1
Ce95Cu5	26,7
Ce95Mn2.5Cu2.5	25,0
CeO₂	30,1

L'inclusione dei dopanti causa la diminuzione di tale percentuale. Il fenomeno potrebbe essere causato sia dai metalli stessi che dalla morfologia nanocubica della ceria.

Per poter considerare meglio l'influenza della morfologia può essere utile analizzare prima le prove effettuate sui campioni invecchiati, le cui percentuali di Ce³⁺ sono riportate in Tabella 4.14.

Tabella 4.14: Percentuale di Ce³⁺ campioni invecchiati.

Campione	Ce ³⁺ (v ₁ +u ₁) (%at)
Ce95Mn5	22,9
Ce95Cu5	25,5
Ce95Mn2.5Cu2.5	23,6
CeO₂	16,5

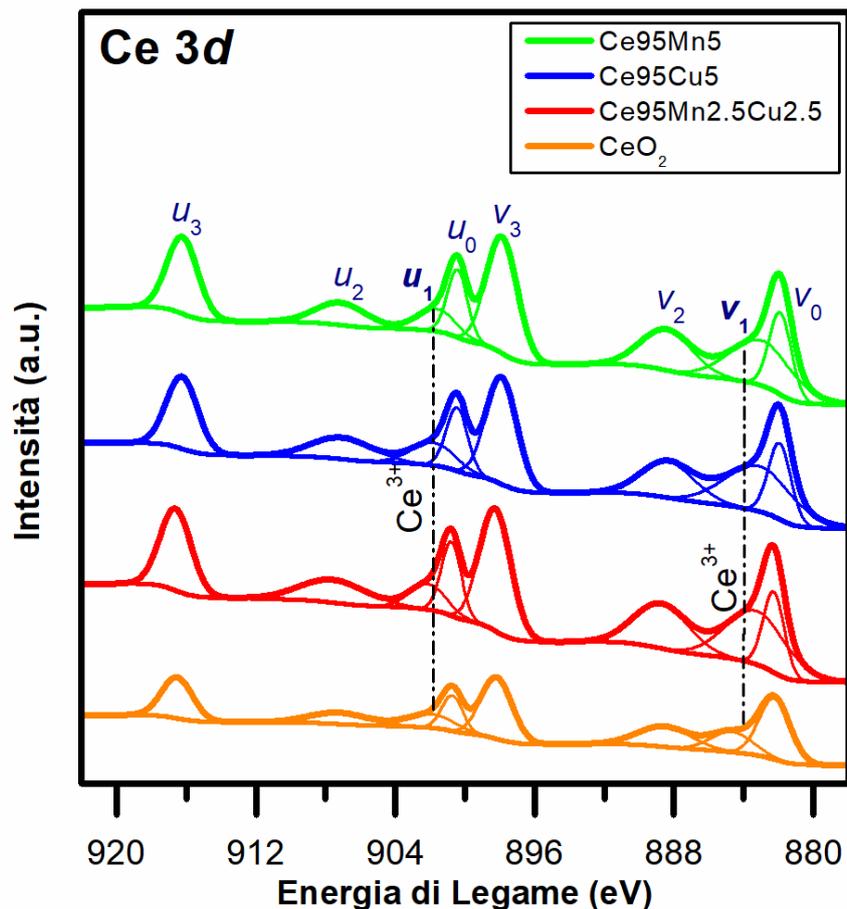


Figura 4.20: Deconvoluzione XPS nel range corrispondente al Ce 3d, campioni invecchiati.

Per completezza in Tabella 4.15 e in Tabella 4.16 vengono riportati rispettivamente i parametri riguardanti gli stati $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$.

Tabella 4.15: Percentuale per tipo di cerio nella regione Ce $3d_{5/2}$ e relativa posizione del picco, campioni invecchiati.

Campione	v_0 (Ce^{4+})		v_1 (Ce^{4+})		v_2 (Ce^{4+})		v_3 (Ce^{4+})	
	(% at)	BE (eV)						
Ce95Mn5	11,3	881,9	17,5	883,0	12,9	888,4	22,5	897,9
Ce95Cu5	10,8	881,9	19,2	883,1	12,1	888,4	20,7	897,9
Ce95Mn2.5Cu2.5	9,6	882,3	18,3	883,2	13,7	888,7	21,7	898,2
CeO ₂	20,9	882,2	9,3	884,7	12,0	888,5	21,1	898,2

Tabella 4.16: Percentuale per tipo di cerio nella regione Ce 3d_{3/2} e relativa posizione del picco, campioni invecchiati.

Campione	u ₀ (Ce ⁴⁺)		u ₁ (Ce ⁴⁺)		u ₂ (Ce ⁴⁺)		u ₃ (Ce ⁴⁺)	
	(% at)	BE (eV)						
Ce95Mn5	8,5	900,4	5,4	901,6	7,1	907,1	14,8	916,2
Ce95Cu5	8,5	900,5	6,3	901,8	8,2	907,1	14,1	916,2
Ce95Mn2.5Cu2.5	8,3	900,8	5,2	902,1	8,6	907,6	14,5	916,6
CeO ₂	8,2	900,7	7,2	902,0	7,4	907,2	14,0	916,5

In tutti i casi la frazione del Ce³⁺ è diminuita, ma la presenza dei dopanti ha consentito una variazione nettamente minore rispetto a quella subita dalla ceria. Questo grazie alla distorsione reticolare che ha impedito chela riorganizzazione del cerio con l'ossigeno attraverso un rapporto di 1:2.

La morfologia, invece, non sembra avere un ruolo di primaria importanza perché, come è possibile vedere dalle immagini FESEM, i nanocubi si presentano solo nella ceria, sia prima che dopo trattamento termico.

L'analisi XPS è stata adottata anche per rilevare la presenza dei dopanti.

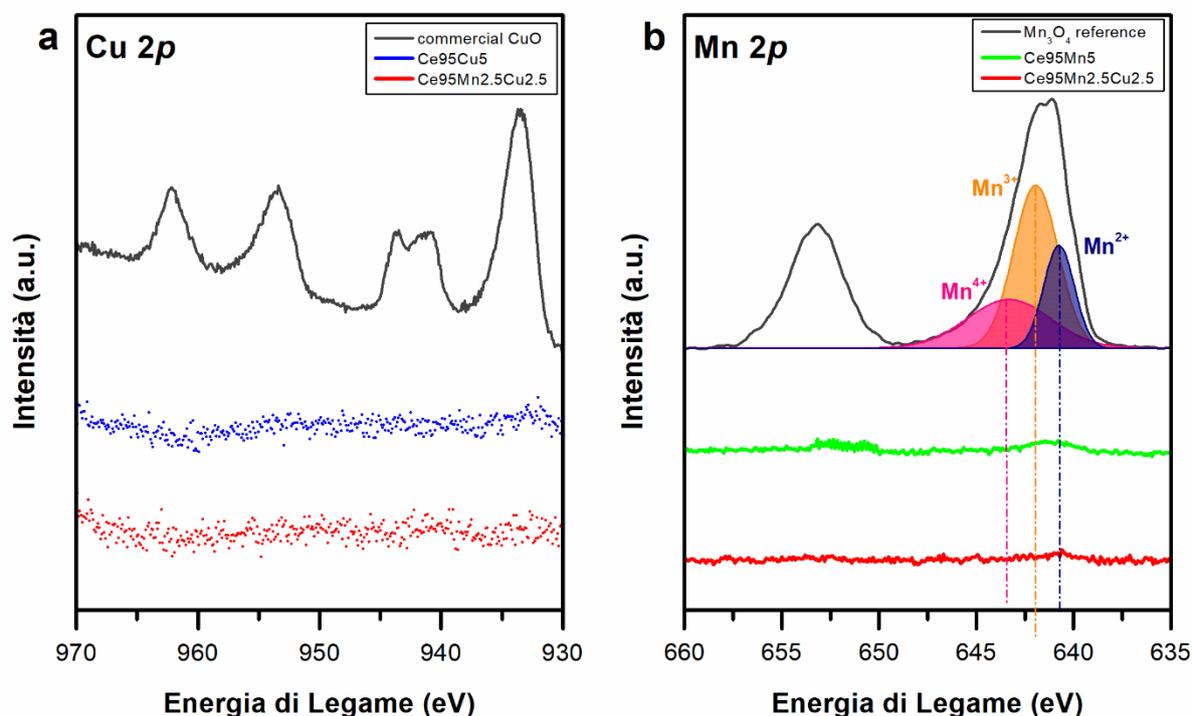


Figura 4.21: Deconvoluzione XPS nel range corrispondente al a) Cu 2p e b) Mn 2p, campioni freschi.

I segnali di risposta sono in tutti i casi di piccola entità a causa della scarsa presenza dei dopanti.

Nei campioni contenenti rame non si riscontrano particolari evidenze della sua presenza, anche se il Ce95Cu5 presenta un lieve innalzamento ad una *bindin energy* di circa 932 eV.

La Figura 4.21b invece indica che entrambi i campioni hanno dei leggeri innalzamenti negli intervalli corrispondenti al manganese, anche se quello relativo all'ossido ternario è di piccola entità a causa della minor quantità di Mn in struttura.

I catalizzatori invecchiati presentato tutti qualche picco relativo al dopante e le risposte dei campioni freschi che già ne presentavano sono cresciute in intensità. Questo è probabilmente dovuto ad un certo grado di migrazione di questi ioni metallici verso la superficie.

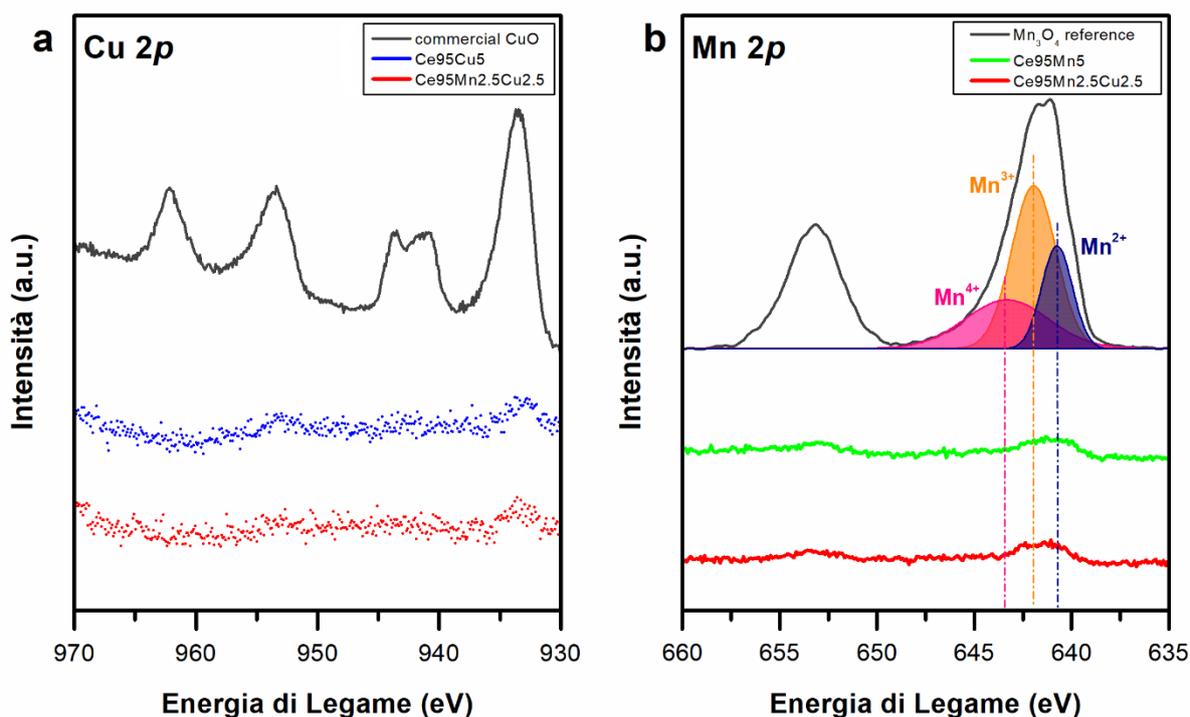


Figura 4.22: Deconvoluzione XPS nel range corrispondente al a) Cu 2p e b) Mn 2p, campioni invecchiati.

In entrambi i casi, campioni freschi e invecchiati, le intensità dei segnali non sono tali da garantire una stima quantitativa sufficientemente accurata a causa del rumore di fondo. Si è preferito quindi non effettuare alcuna deconvoluzione e di fermarsi ad un'analisi qualitativa.

4.6. Attività Catalitica

Alla luce delle differenze emerse tramite le caratterizzazioni dei campioni si è passati a testarli per poterne valutare la loro effettiva reattività.

Le prove condotte sono state prima l'ossidazione del CO e poi quella del particolato.

L'intento, oltre alla ricerca della miglior reattività, è stato quello di riuscire a correlare le proprietà emerse dalle caratterizzazioni con il comportamento catalitico.

I vari tipi di test sono stati condotti riducendo di prova in prova il contenuto di ossigeno anche per valutare il decadimento di attività rispetto ai numerosi dati presenti in letteratura ottenuti con una percentuale del 10%.

4.6.1. Ossidazione del CO in presenza di ossigeno

In Figura 4.23 sono riportate in modo comparativo le curve di conversione dei vari campioni derivanti da test eseguiti in isoterma di temperatura.

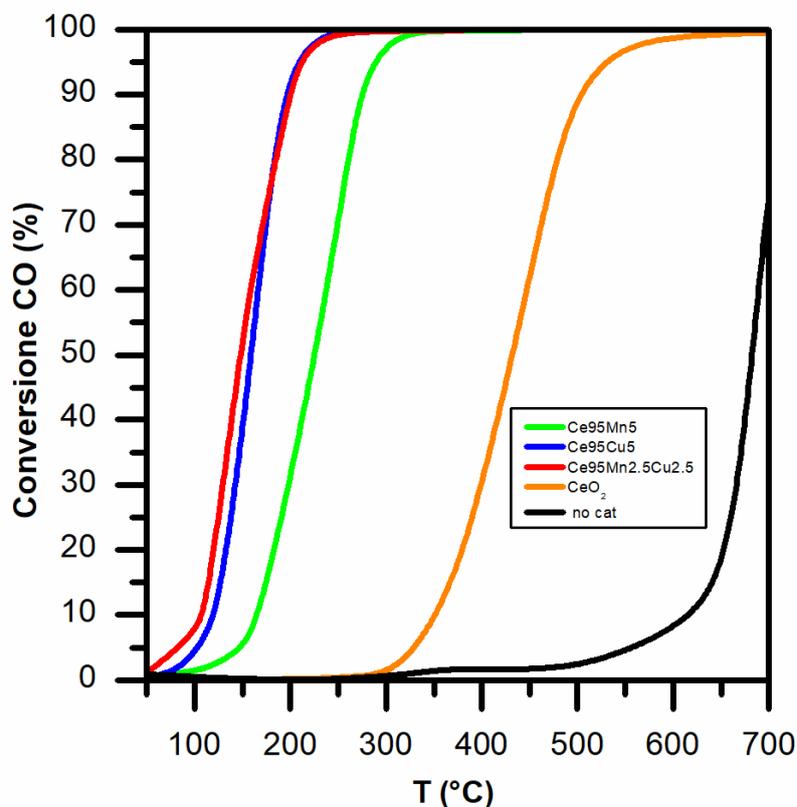


Figura 4.23: Conversione nella reazione di ossidazione di CO, ossigeno al 10% in volume, campioni freschi.

Tali prove sono state condotte con una concentrazione volumica di ossigeno del 10% nella corrente di alimentazione.

Dal grafico si vede come i campioni contenenti rame hanno una reattività superiore rispetto agli altri, anche se in realtà non è detto che questo comportamento sia direttamente correlabile con il dopante: considerando infatti le aree superficiali si vede che l'andamento crescente di reattività è lo stesso di quello che si ha ordinando per area i campioni dal minore al maggiore. Anche la reattività molto simile tra i campioni Ce95Mn2.5Cu2.5 e Ce95Cu5 si riflette in una differenza di un solo metro quadro a grammo.

Nel grafico è riportato anche il test eseguito in bianco, cioè eseguito flussando la miscela di gas e fatta reagire senza l'ausilio di un catalizzatore. Ovviamente le temperature necessarie a pari conversione sono maggiori.

Essendo la composizione del 10% di ossigeno un valore spesso usato in letteratura si è scelto di testare gli stessi campioni anche dopo averli sottoposti ad un invecchiamento accelerato.

In Figura 4.24 è riportato un grafico analogo al precedente.

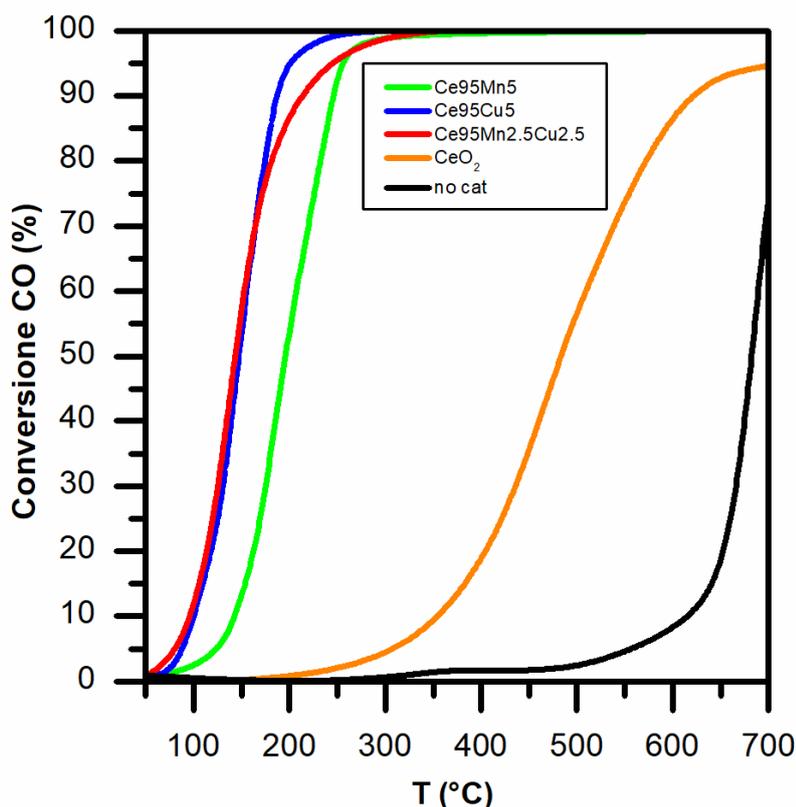


Figura 4.24: Conversione nella reazione di ossidazione di CO, ossigeno al 10% in volume, campioni invecchiati.

Il trend di reattività è pressoché conservato: $Ce95Mn2.5Cu2.5 > Ce95Cu5 > Ce95Mn5 > CeO_2$. L'unica differenza rilevante si nota ad alte conversioni tra i primi due della serie. Si nota infatti che il campione contenente solo rame raggiunge a temperatura minore la conversione completa. Anche nel caso dei campioni freschi accade ciò, ma con l'invecchiamento la differenza si amplia.

Per evidenziare meglio le variazioni di reattività che l'invecchiamento ha prodotto, nella Tabella 4.17 sono riportate le T_{10} (T_{onset}), T_{50} e T_{90} , cioè le temperature necessarie rispettivamente al 10, 50 e 90% di conversione.

Tabella 4.17: Temperature caratteristiche delle curve di conversione nelle prove di ossidazione del CO, ossigeno al 10% in volume.

Campione	Fresco			Invecchiato		
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Ce95Mn5	165	225	277	142	196	247
Ce95Cu5	119	160	199	102	148	187
Ce95Mn2.5Cu2.5	106	147	201	96	144	214
CeO ₂	352	434	507	355	485	621

L'aspetto più importante da notare è che, contrariamente a quanto ci si potrebbe intuitivamente aspettare, la reattività di alcuni campioni aumenta dopo l'invecchiamento.

Il trattamento termico ha principalmente due conseguenze: diminuzione dell'area superficiale e aumento del rapporto dei piani {100} e {110} a discapito degli {111} nell'analisi XRD. Il primo risulta essere un fattore negativo perché riduce il contatto tra catalizzatore e reagenti, mentre il secondo potrebbe essere positivo perché l'alta temperatura a cui i campioni sono esposti permette di passare dalle disposizioni più stabili ({111}) a quelle meno stabili ({100} e {110}). [26], [31].

Per poter scorporare il contributo dell'area sono riportate in Tabella 4.18 le velocità specifiche per metro quadrato di superficie dei campioni dopati, poiché hanno reattività più simili tra loro.

Tabella 4.18: Velocità specifiche di reazione a 120°C dei campioni dopati, ossigeno al 10% in volume.

Campione	Velocità specifica di reazione ($\mu\text{mol CO h}^{-1} \text{m}^{-2}$)
Freschi	
Ce95Mn5	0.95
Ce95Cu5	2.93
Ce95Mn2.5Cu2.5	5.47
Invecchiati	
Ce95Mn5	2.98
Ce95Cu5	14.26
Ce95Mn2.5Cu2.5	20.98

Come si può vedere, con l'invecchiamento la velocità specifica migliora decisamente e quindi si può ribadire ciò che viene riscontrato anche da [26], affermando che i piani più instabili sono anche i più reattivi per l'ossidazione del monossido di carbonio.

Al fine di apprezzare meglio questi cambiamenti di reattività vengono di seguito riportati i grafici di confronto tra fresco e invecchiato per ogni campione.

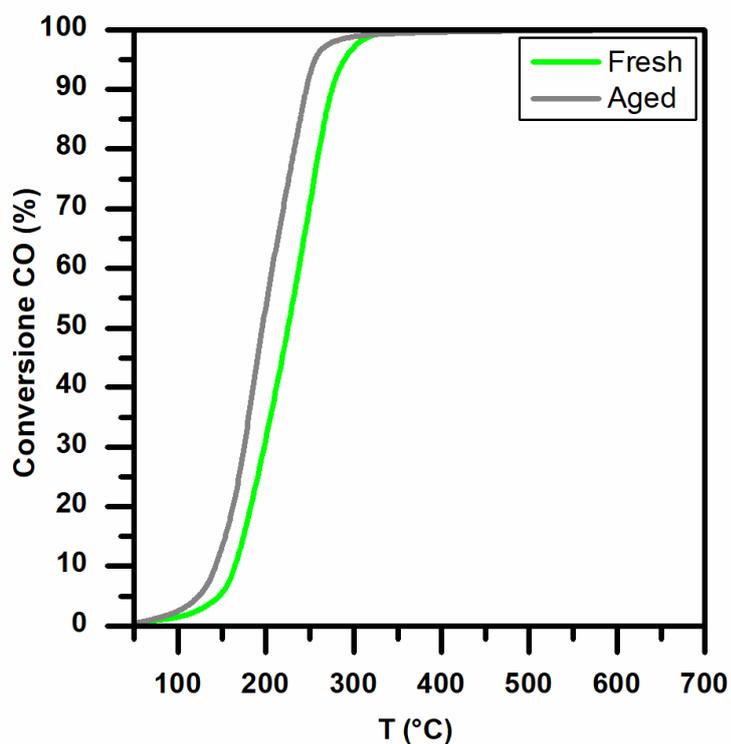


Figura 4.25: Confronto fresco-invecchiato del campione Ce95Mn5 delle curve di conversione nelle prove di ossidazione del CO, ossigeno al 10% in volume.

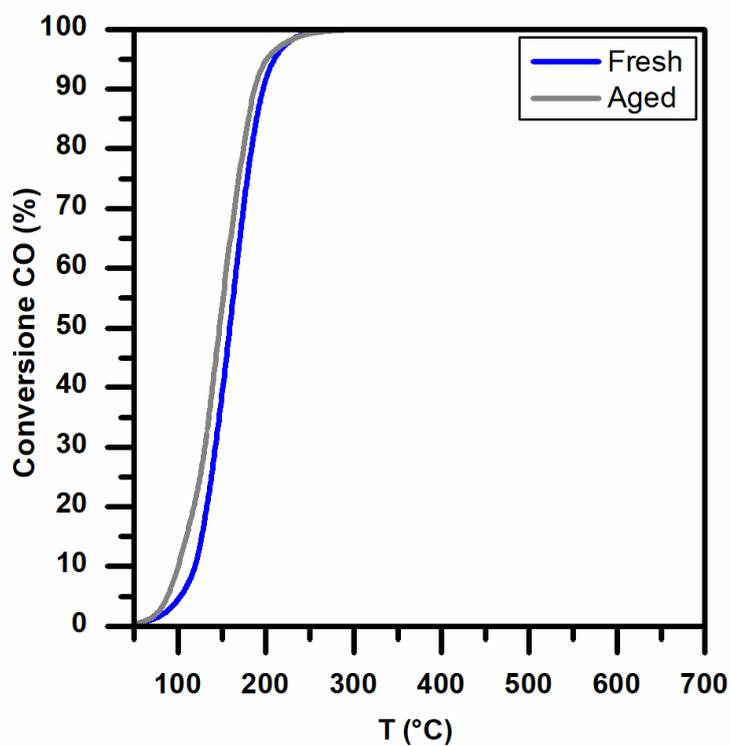


Figura 4.26: Confronto fresco-invecchiato del campione Ce95Cu5 delle curve di conversione nelle prove di ossidazione del CO, ossigeno al 10% in volume.

Il fatto che alcuni campioni migliorino con l'*aging* è ragionevolmente spiegabile con un aumento dei rapporti $\{100\}/\{111\}$ e $\{110\}/\{111\}$ tale per cui la diminuzione di area non prevale sul calo di reattività. Si nota infatti osservando i rapporti $(200)/(111)$ e $(220)/(111)$ che i campioni Ce95Mn5 e Ce95Cu5 hanno un aumento mediamente più marcato degli altri.

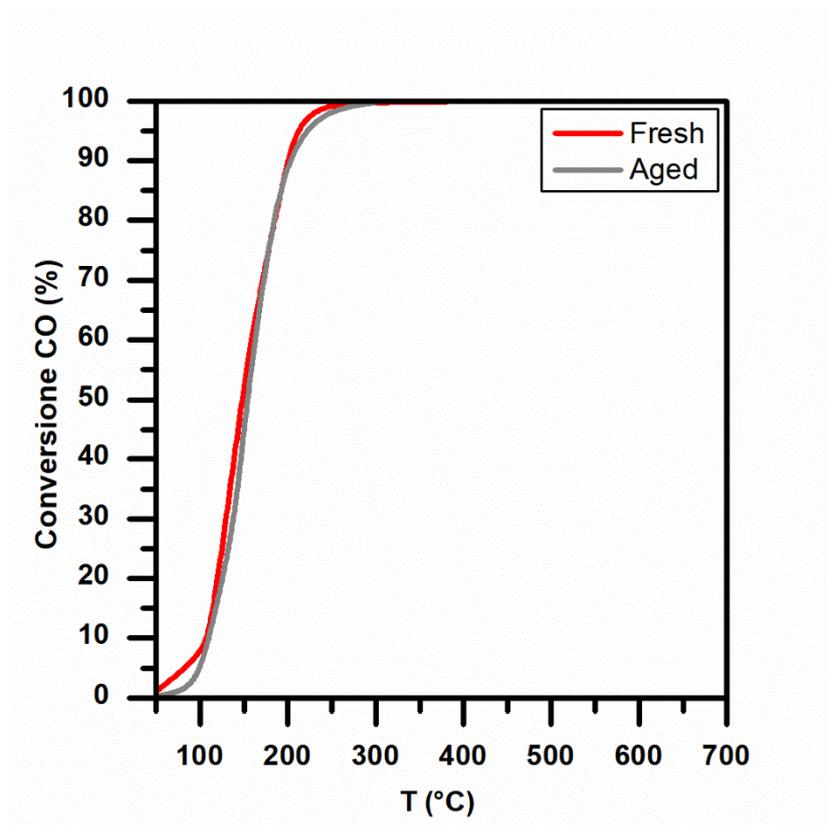


Figura 4.27: Confronto fresco-invecchiato del campione Ce95Mn2.5Cu2.5 delle curve di conversione nelle prove di ossidazione del CO, ossigeno al 10% in volume.

Il campione Ce95Mn2.5Cu2.5 ha anch'esso un incremento non molto dissimile dai catalizzatori precedenti, ma in questo caso il calo di area ha un effetto quasi compensativo, restituendo una reattività molto simile tra test sul fresco e sull'invecchiato.

Per la ceria pura invece la reattività cala e ciò è dovuto al fatto che l'incremento del rapporto $\{110\}/\{111\}$ è circa la metà di quello degli altri campioni ed è quindi oscurato dal passaggio dell'area superficiale da 9 a 6 m²/g.

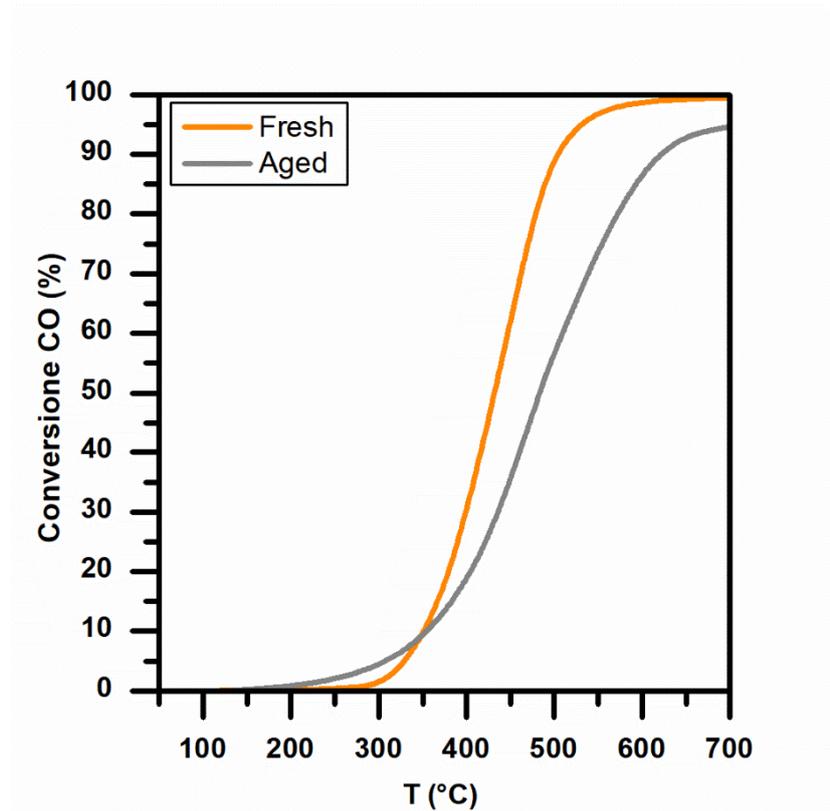


Figura 4.28: Confronto fresco-invecchiato del campione CeO_2 delle curve di conversione nelle prove di ossidazione del CO, ossigeno al 10% in volume.

Altro dato interessante che si può evincere dalla Tabella 4.18 è che il *trend* di reattività non è solo dovuto alle aree superficiali ma anche all'attività intrinseca dei campioni.

Successivamente si è passati ad analizzare la reattività al variare della frazione di ossigeno alimentata.

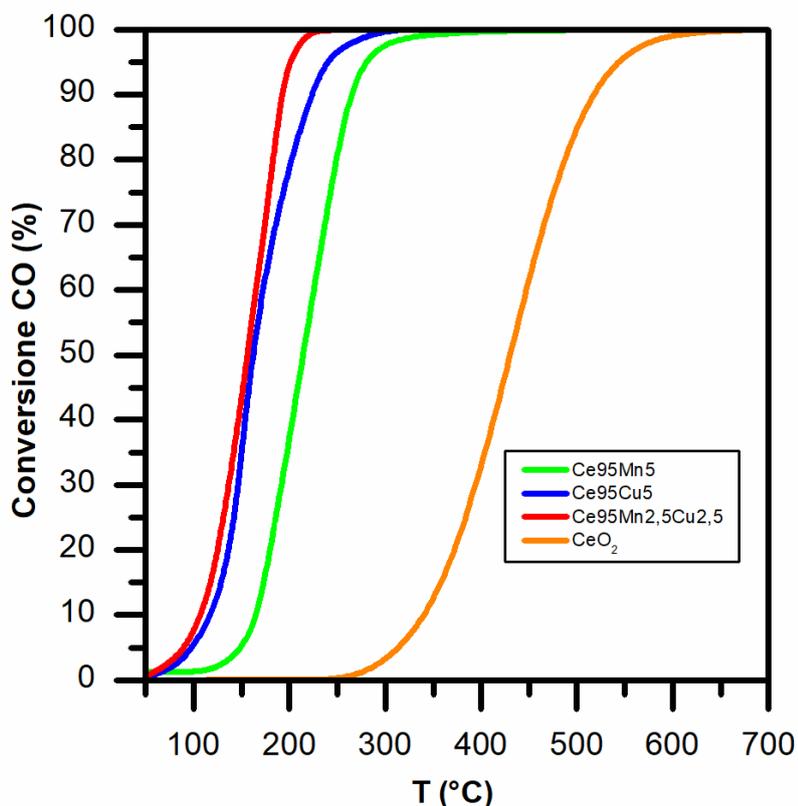


Figura 4.29: Conversione nella reazione di ossidazione di CO, ossigeno al 1% in volume, campioni freschi.

Dai test effettuati all'1% di ossigeno non si è ritenuto necessario esplorare concentrazioni intermedie tra il 10 e l'1% a causa della scarsa differenza di attività. Per questo motivo le concentrazioni utilizzate nei test sono soltanto il 10%, l'1% e lo 0.5% di ossigeno.

Dai grafici in Figura 4.29 e 4.30 è possibile evincere come l'ordine di reattività si conservi: $Ce_{95}Mn_{2.5}Cu_{2.5} > Ce_{95}Cu_5 > Ce_{95}Mn_5 > CeO_2$.

Quello che cambia è che anche ad alte conversioni il campione che prevale per reattività diventa il $Ce_{95}Mn_{2.5}Cu_{2.5}$.

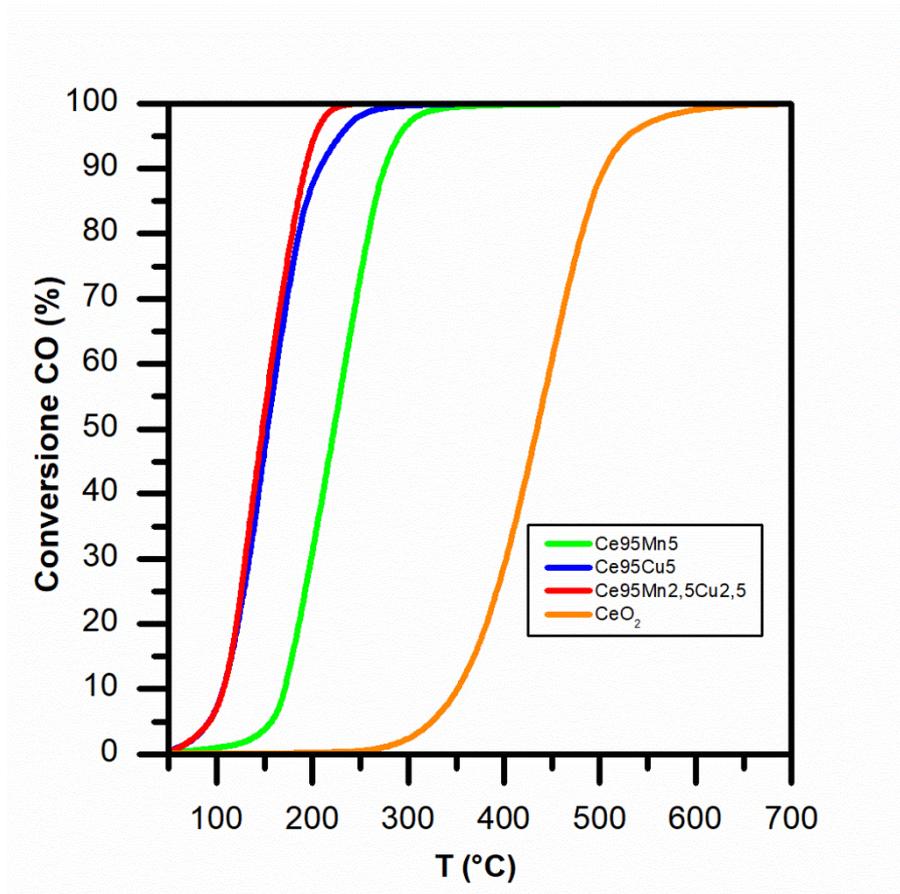


Figura 4.30: Conversione nella reazione di ossidazione di CO, ossigeno al 0.5% in volume, campioni freschi.

Per confrontare in modo più semplice ciò che succede alla reattività di ogni campione si riportano i grafici in Figura 4.31-4.34.

La reattività non risulta essere praticamente influenzata dalla quantità di ossigeno. Questo è dovuto al fatto che la reazione di ossidazione del monossido di carbonio è relativamente semplice e la concentrazione di ossigeno inviata è comunque almeno 10 volte la concentrazione stechiometrica per la reazione totale della CO.

Altro motivo per cui la reattività non cala al diminuire della quantità di ossigeno, anzi a volte il comportamento è anche migliore, è che l'O₂ e la CO interagiscono con la superficie del catalizzatore tramite un adsorbimento competitivo e quindi una minor presenza di ossidante può garantire una maggior accessibilità dei siti attivi da parte dell'inquinante.

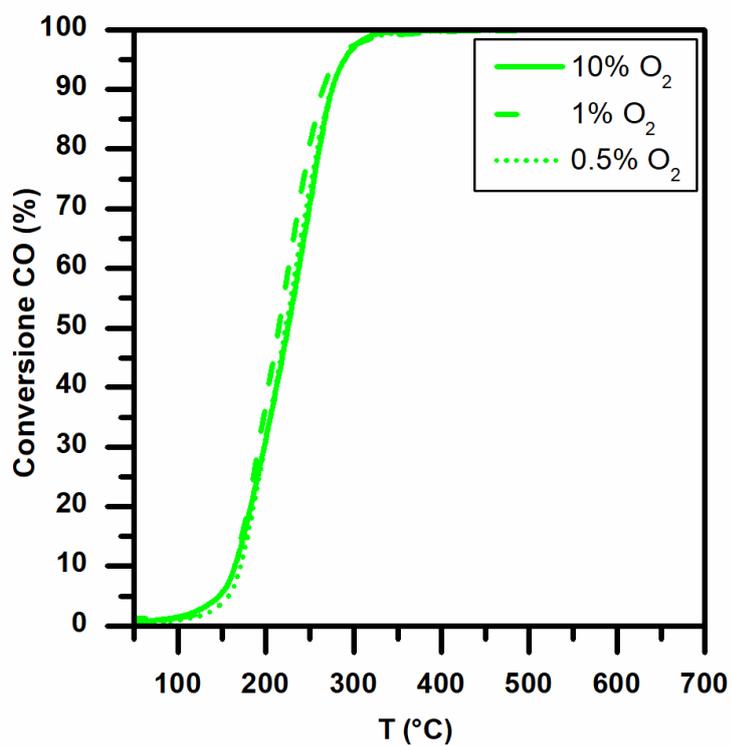


Figura 4.31: Campione Ce95Mn5, conversione nella reazione di ossidazione di CO al variare della concentrazione di ossigeno, campioni freschi.

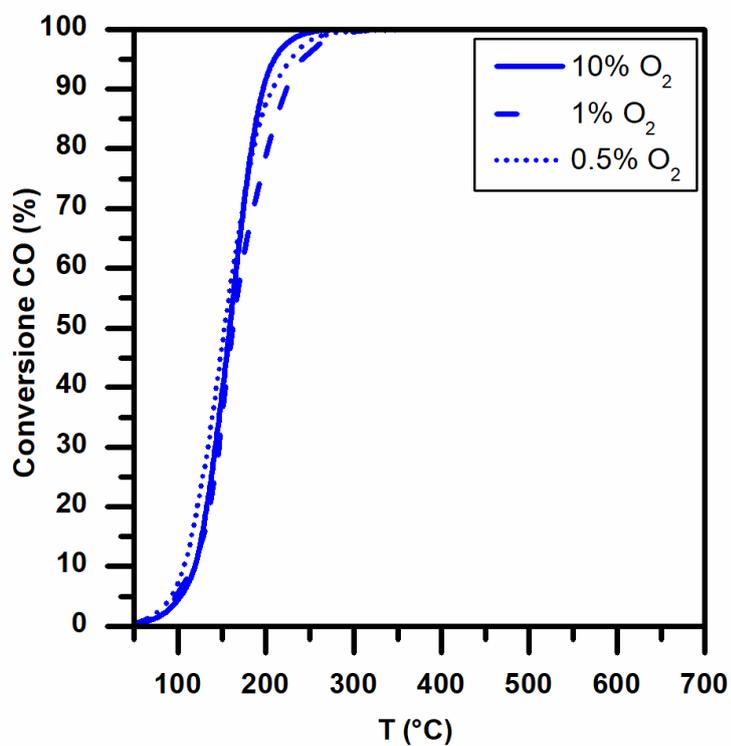


Figura 4.32: Campione Ce95Cu5, conversione nella reazione di ossidazione di CO al variare della concentrazione di ossigeno, campioni freschi.

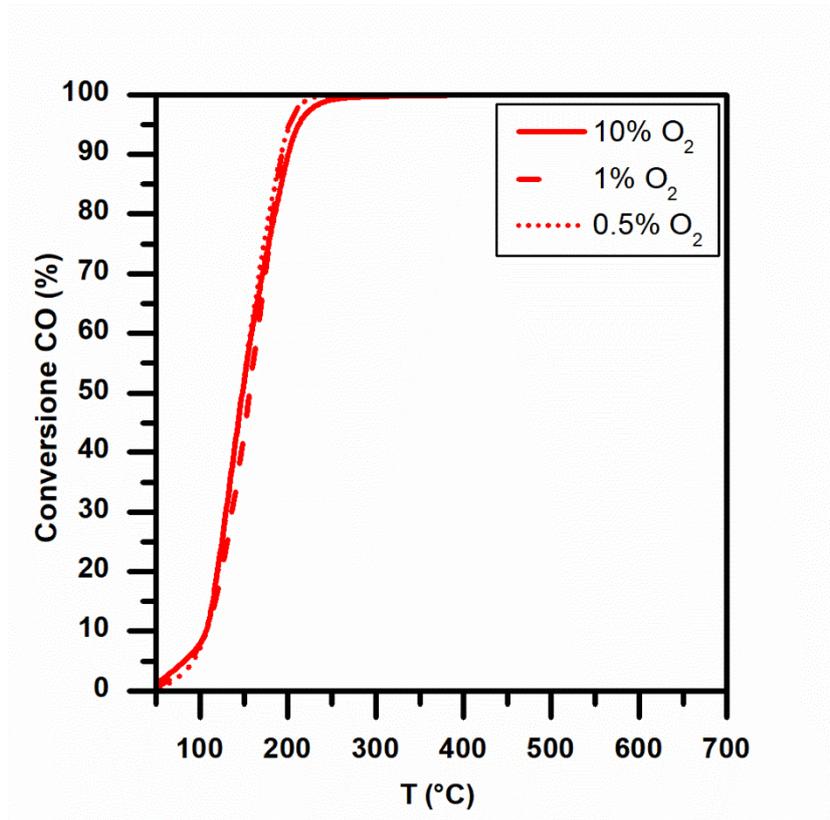


Figura 4.33: Campione Ce₉₅Mn_{2.5}Cu_{2.5}, conversione nella reazione di ossidazione di CO al variare della concentrazione di ossigeno, campioni freschi.

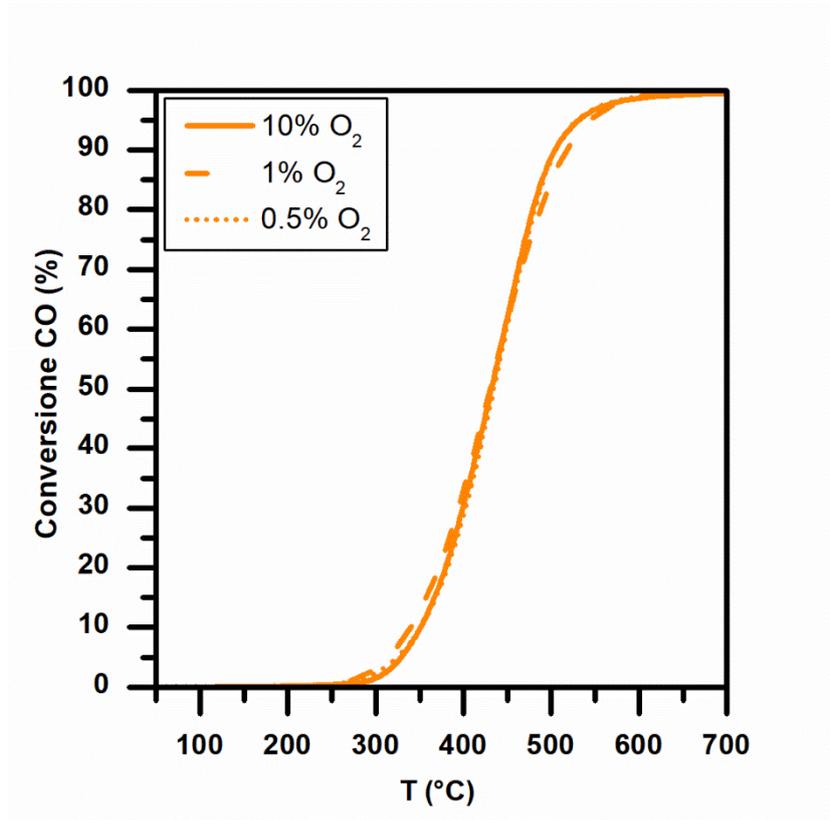


Figura 4.34: Campione CeO₂, conversione nella reazione di ossidazione di CO al variare della concentrazione di ossigeno, campioni freschi.

4.6.2. Ossidazione del CO in assenza di ossigeno (CO-TPR)

La reazione di ossidazione è stata condotta anche senza fornire ossigeno gassoso nella corrente di alimentazione al reattore.

La reazione può avvenire grazie all'ossigeno che la ceria è in grado di fornire. In questo modo è possibile valutare quale dei catalizzatori esaminati tenda a privarsi più facilmente dei suoi ossigeni. Gli ossigeni che il catalizzatore può mettere a disposizione sono di due tipi: superficiali e di *bulk*. Questi ultimi per poter essere ceduti devono migrare fino alla superficie e quindi questo fenomeno per avvenire ha bisogno di temperature mediamente più elevate rispetto a quelli superficiali.

Per eseguire questi confronti è stata misurata la CO₂ prodotta.

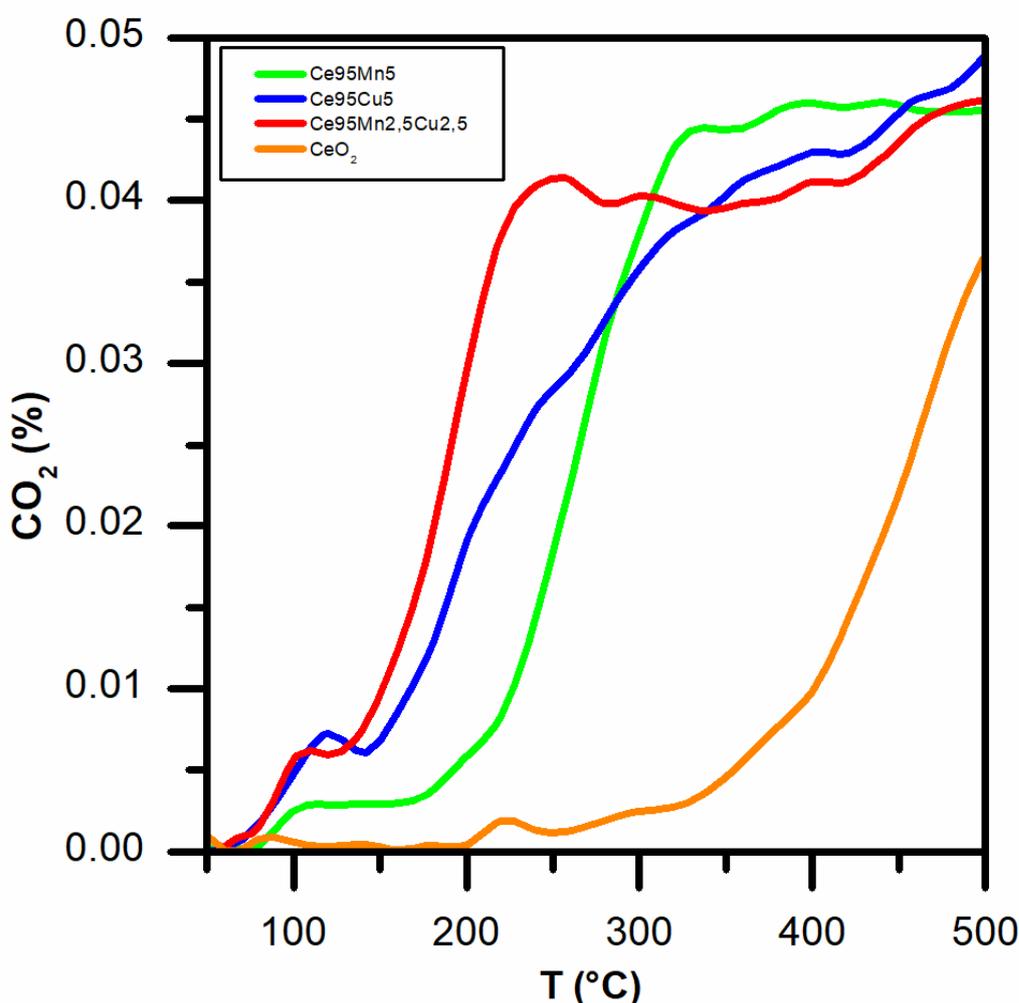


Figura 4.35: Andamento della CO₂ nella reazione di CO-TPR.

Più lo sviluppo inizia a basse temperature e più il trasporto degli atomi di ossigeno nel e sul catalizzatore è facilitato.

Come si può vedere la scala dal campione più reattivo al meno reattivo è in linea con quella osservata in presenza di ossigeno.

4.6.3. Ossidazione del soot

Analogamente a come fatto con l'ossidazione del monossido di carbonio, sono state condotte delle prove di ossidazione al 10% di ossigeno sia sui campioni freschi che su quelli invecchiati.

Iniziando con l'analizzare i campioni freschi, si nota come l'ordinamento per reattività è molto diverso da quello trovato per la CO.

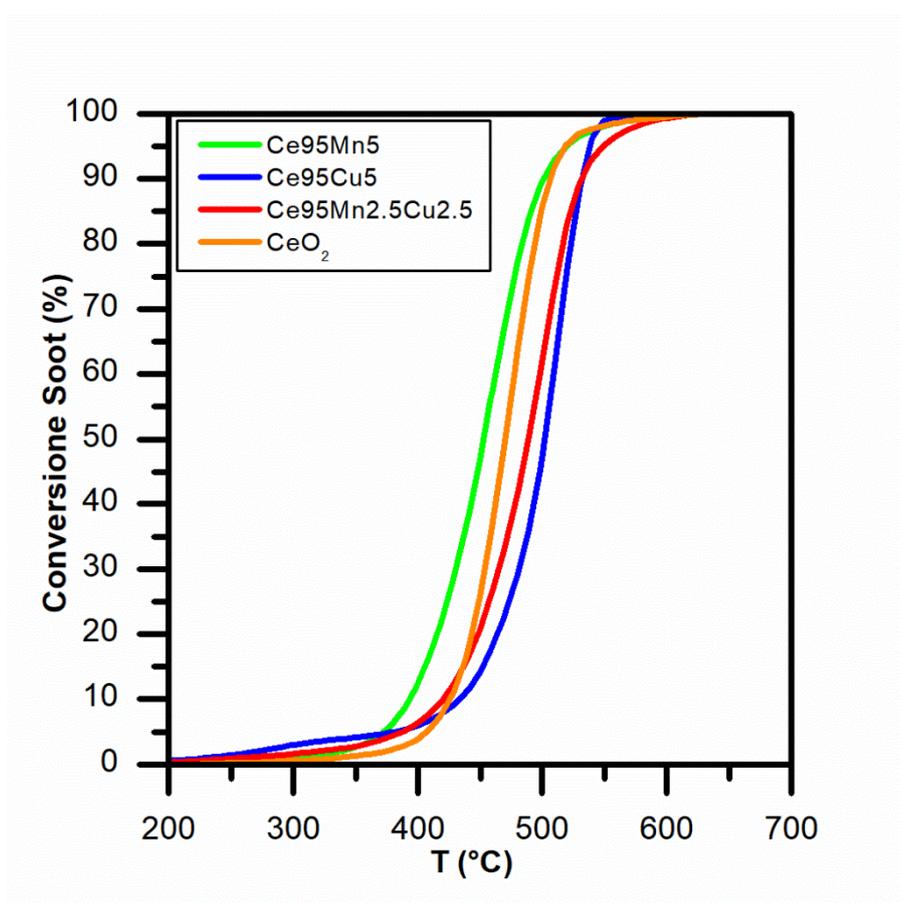


Figura 4.36: Conversione nella reazione di ossidazione del soot, ossigeno al 10% in volume, campioni freschi.

Si ha infatti che tra i campioni dopati quello con il manganese è quello con reattività migliore, oltre ad essere quello più attivo in assoluto tra tutti i catalizzatori.

La ceria pura ha un comportamento che si discosta completamente da quello riscontrato con la CO. Questo è un dato molto importante per affermare che l'ossidazione del CO dipende più fortemente dall'area superficiale rispetto a quella del soot, che sarà influenzata maggiormente dalle altre caratteristiche del catalizzatore. Tale considerazione è intuitiva pensando alla maggior facilità di interazione tra una molecola gassosa e un solido rispetto a quella tra due solidi, la quale si rispecchia in una maggior entalpia di reazione superficiale per l'ossidazione nel secondo caso [31]:

Tabella 4.19: Energie di reazione per CO e C su ceria [31].

		Energy (eV)			
		Bulk	(111)	(110)	(310)
1	$O_o^x + 2Ce_{Ce}^x \rightarrow V_o + 2Ce_{Ce}' + \frac{1}{2}O_2$	6.58	2.71	-0.47	-6.25
2	$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-2.93	-2.93	-2.93	-2.93
3	$CO_{(g)} + CeO_2 \rightarrow CO_{2(g)} + V_o + 2Ce_{Ce}'$	3.65	-0.22	-3.40	-9.18
4	$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-4.07	-4.07	-4.07	-4.07
5	$C_{(g)} + 2CeO_2 \rightarrow CO_{2(g)} + 2V_o + 4Ce_{Ce}'$	9.09	1.35	-5.01	-16.57

1: formation of oxygen molecule from CeO₂ in the bulk and on the three surfaces.

2: enthalpy of carbon monoxide oxidation.

3: overall reaction for carbon monoxide oxidation over CeO₂.

4: enthalpy of carbon oxidation.

5: overall reaction for carbon oxidation over CeO₂.

Si può quindi concludere come, almeno in queste condizioni, il manganese sia l'unico dopante che incrementa l'attività catalitica, seppur inibisca la formazione di nanocubi e l'area superficiale non sia tra le più alte.

Per quanto riguarda i test eseguiti sui campioni invecchiati invece i risultati di conversione sono riportati in Figura 4.37.

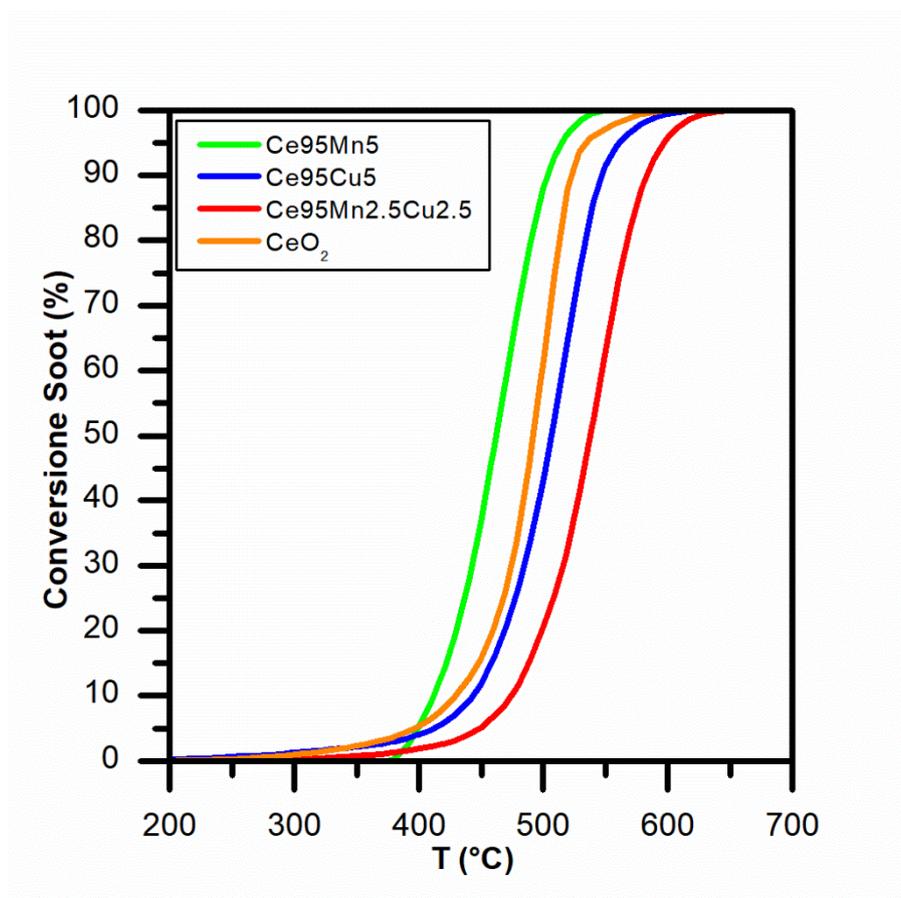


Figura 4.37: Conversione nella reazione di ossidazione del soot, ossigeno al 10% in volume, campioni invecchiati.

L'ordine di reattività risulta diverso rispetto ai campioni freschi. Il campione con il manganese rimane il più reattivo ma i due campioni contenenti rame si scambiano di posto.

L'effetto dell'inversione dell'ordine di reattività è dato da un minor calo da parte del Ce95Cu5 e da uno maggiore da parte del Ce95Mn2.5Cu2.5.

Potrebbe sembrare che l'idea del dopaggio per migliorare la stabilità non abbia prodotto i risultati desiderati, ma in realtà per poterlo meglio valutare conviene analizzare i grafici da Figura 4.38 a Figura 4.41.

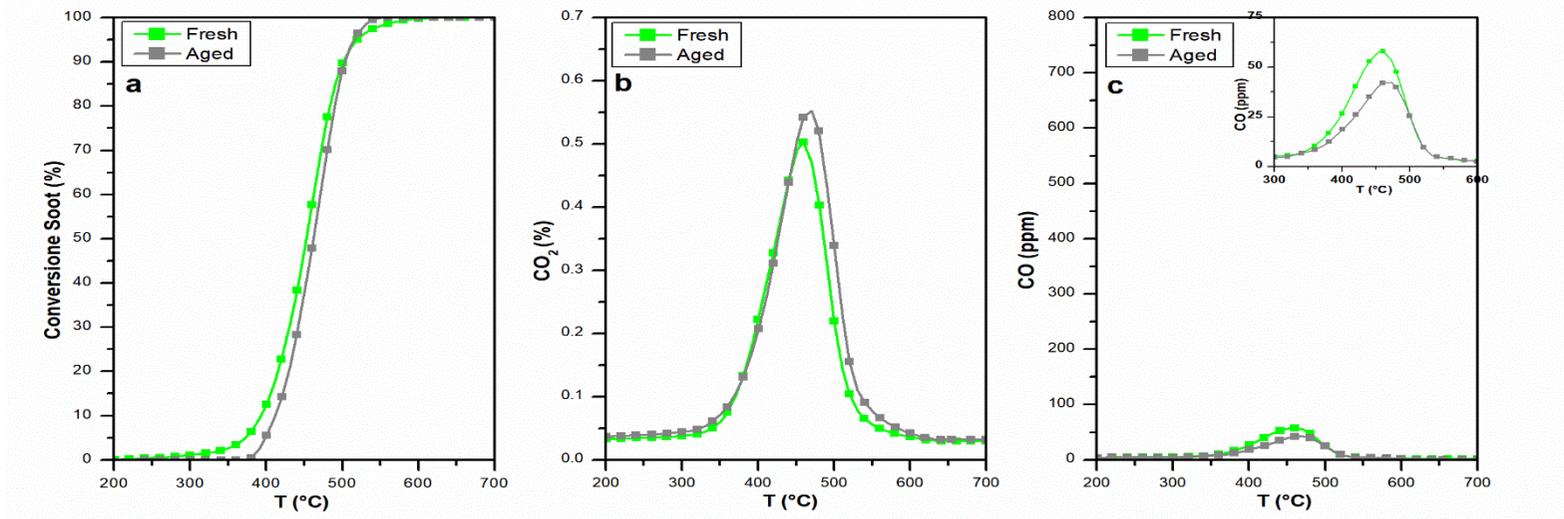


Figura 4.38: Confronto fresco-invecchiato campione Ce95Mn5 della conversione nella reazione di ossidazione del soot, ossigeno al 10% in volume.

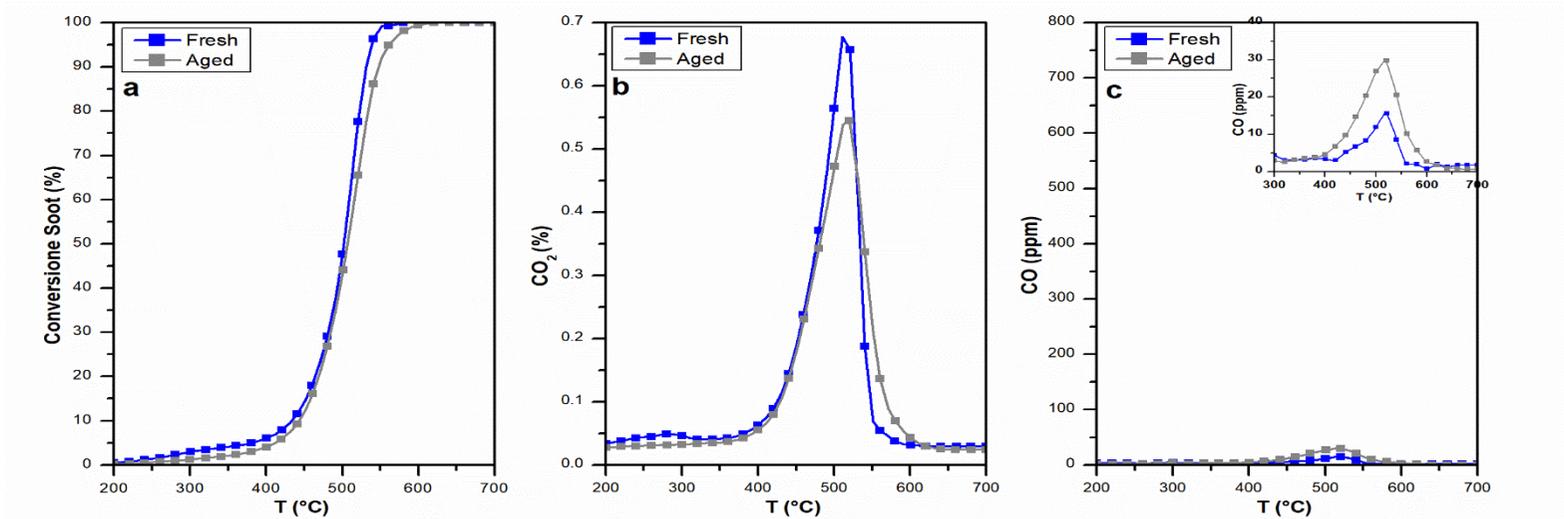


Figura 4.39: Confronto fresco-invecchiato campione Ce95Cu5 della conversione nella reazione di ossidazione del soot, ossigeno al 10% in volume.

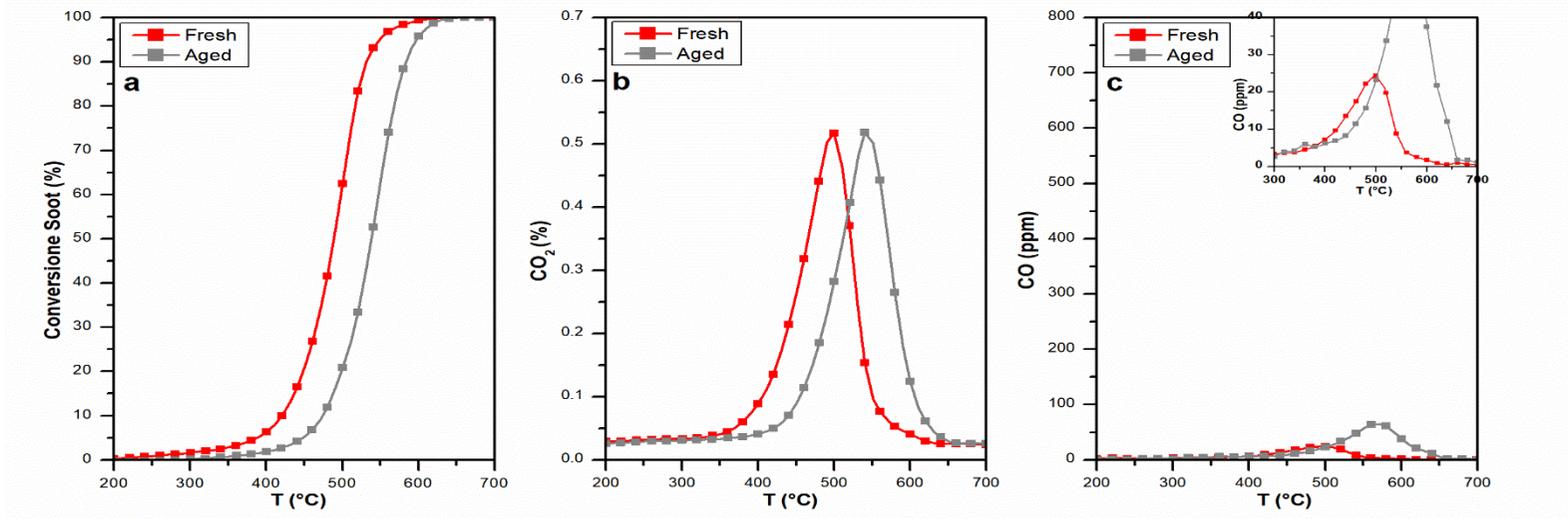


Figura 4.40: Confronto fresco-invecchiato campione Ce95Mn5 della conversione nella reazione di ossidazione del soot, ossigeno al 10% in volume.

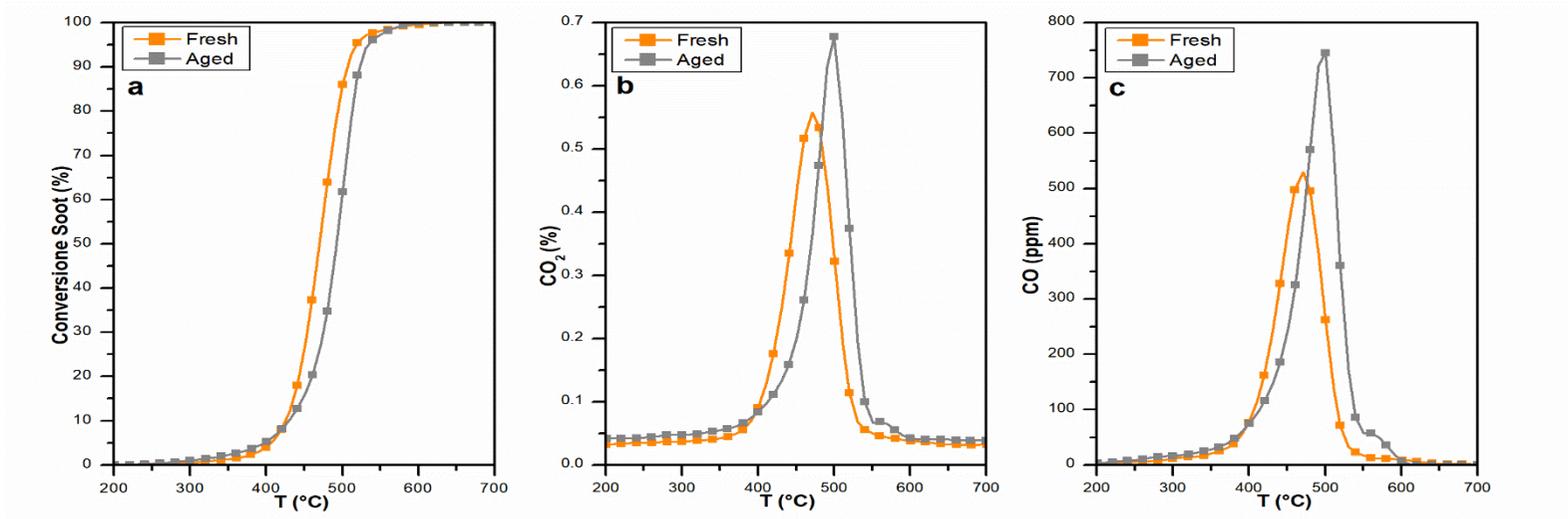


Figura 4.41: Confronto fresco-invecchiato campione CeO₂ della conversione nella reazione di ossidazione del soot, ossigeno al 10% in volume.

Ciò che accomuna tutti i catalizzatori è che con l'invecchiamento la reattività diminuisce, diversamente da quanto succede con le prove di ossidazione del CO.

Come già accennato, l'*aging* ha influito di più o di meno nella diminuzione di reattività a seconda del campione. La presenza di uno solo dei dopanti ha consentito di preservare quasi intatta l'attività catalitica. Per quanto riguarda il campione contenente sia manganese che rame si può pensare che la presenza di due tipi di atomo a differente diametro e possibilità di coordinazione abbia l'effetto di destabilizzare il reticolo, piuttosto che di incrementarne la stabilità. La ceria ha una perdita di reattività maggiore rispetto ai catalizzatori ad un solo dopante. Questo perché, non possedendo difetti reticolari provocati da inclusione di elementi estranei, tende molto facilmente a sinterizzare e a perdere le sue caratteristiche originarie.

Similmente a come fatto con il monossido di carbonio sono state calcolate le velocità specifiche di reazione di ossidazione del carbonio.

Tabella 4.20: Velocità specifiche di reazione a 425°C del soot, campioni freschi e invecchiati, ossigeno al 10% in volume.

Campione	Velocità specifica di reazione (mmol C h⁻¹ m⁻²)
Freschi	
Ce95Mn5	0.561
Ce95Cu5	0.084
Ce95Mn2.5Cu2.5	0.160
CeO₂	1.123
Invecchiati	
Ce95Mn5	0.868
Ce95Cu5	0.186
Ce95Mn2.5Cu2.5	0.163
CeO₂	0.931

Per prima cosa risalta quanto il Ce95Mn5 e il CeO₂ abbiano decisamente la miglior reattività per unità di area oltre che per ugual massa di catalizzatore.

Confrontando poi i valori tra campioni freschi e invecchiati si vede come il Ce95Mn5 e il Ce95Cu5 abbiano un aumento di reattività specifica che compensa almeno in parte la diminuzione di area, dando un piccolo aumento nelle temperature di conversione. Il Ce95Mn2.5Cu2.5 ha un valore che si mantiene costante e che si traduce nell'evidente calo di attività complessiva. Il CeO₂ invece ha una diminuzione di questo valore, indicando che l'*aging* genera un effetto negativo anche sull'attività della superficie, ma in ogni caso la ceria resta quella più reattiva per unità di area. Vedendo questi risultati se ne può anche dedurre che la dipendenza dall'area superficiale è rilevante anche se in misura minore rispetto al caso della CO.

Per quanto riguarda la variazione dei rapporti dei piani cristallini rilevati durante la diffrazione ai raggi X non ci sono correlazioni evidenti. Infatti i piani che risultavano più reattivi nell'ossidazione del monossido di carbonio non danno maggior attività col soot: i campioni Ce95Mn5 e CeO₂ risultano essere i più reattivi ma hanno mediamente meno piani di tipo {100} e {110} rispetto agli {111} in confronto agli altri catalizzatori.

Un ultimo aspetto importante è quello della selettività della reazione di ossidazione del carbonio. Infatti si vede che per tutti i campioni invecchiati, tranne quello contenente manganese, la CO sviluppata è maggiore rispetto al corrispettivo campione fresco. Questo aspetto è molto importante perché il filtro antiparticolato è, di norma, l'ultimo reattore ossidativo, in ordine di percorrenza del gas di scarico, presente su un veicolo. Quindi il monossido di carbonio prodotto viene emesso direttamente in atmosfera, senza possibilità di essere abbattuto senza l'aggiunta di ulteriori componenti al veicolo.

Anche per questo tipo di prova catalitica sono stati eseguiti diversi test a vari contenuti di ossigeno in alimentazione: 10%, 1%, 0.5% e 0%.

Di seguito ne sono riportati i risultati.

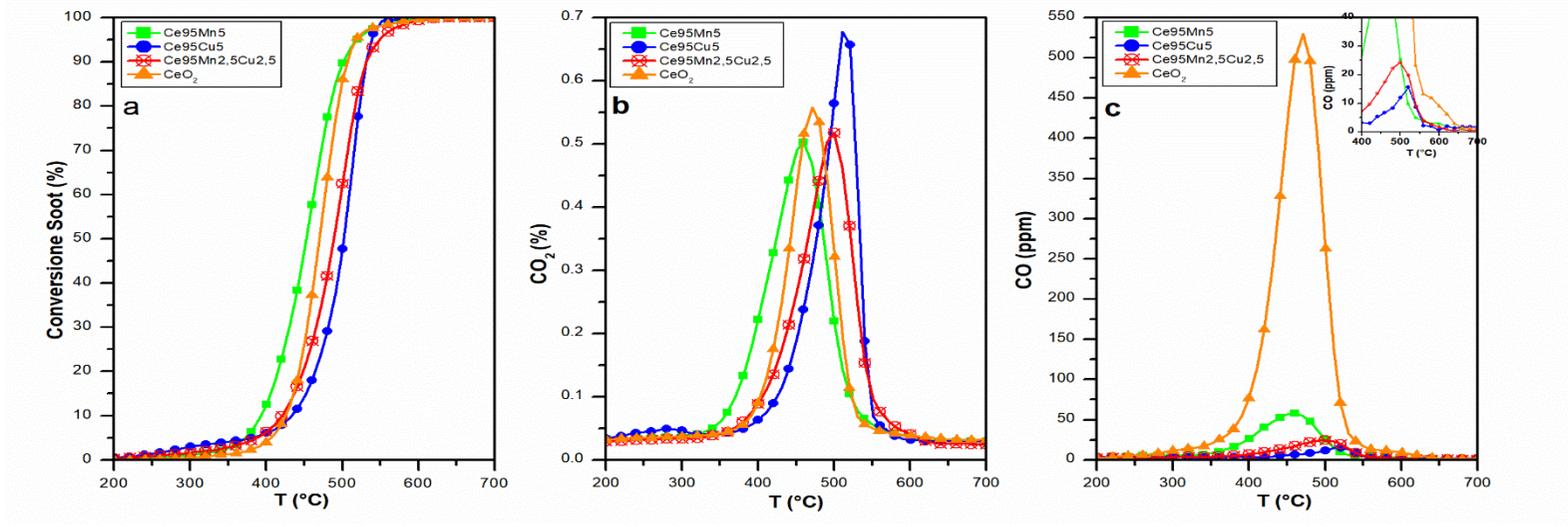


Figura 4.42: Ossidazione del soot, ossigeno al 10% in volume, campioni freschi.

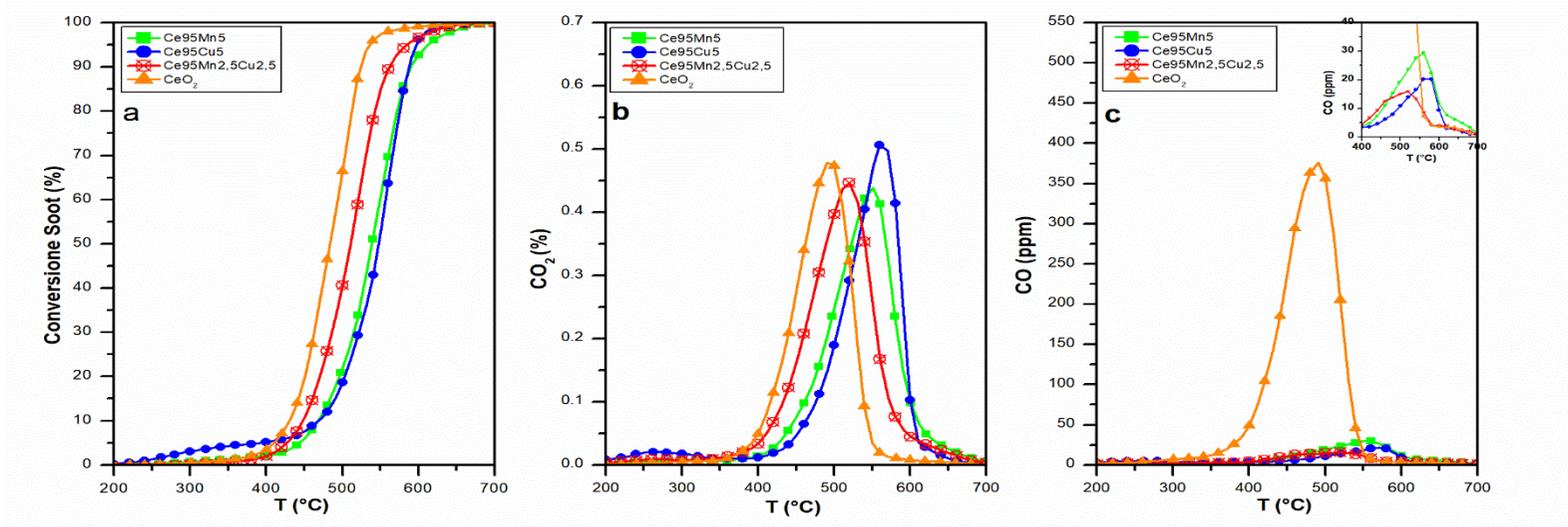


Figura 4.43: Ossidazione del soot, ossigeno al 1% in volume, campioni freschi.

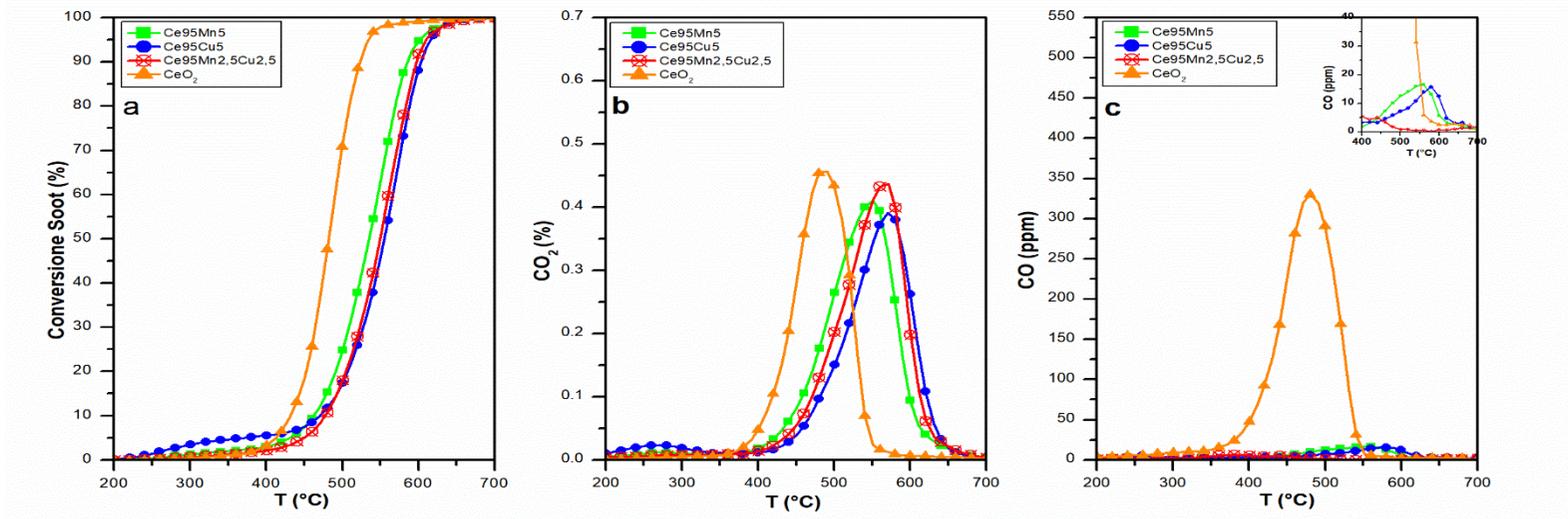


Figura 4.44: Ossidazione del soot, ossigeno al 0.5% in volume, campioni freschi.

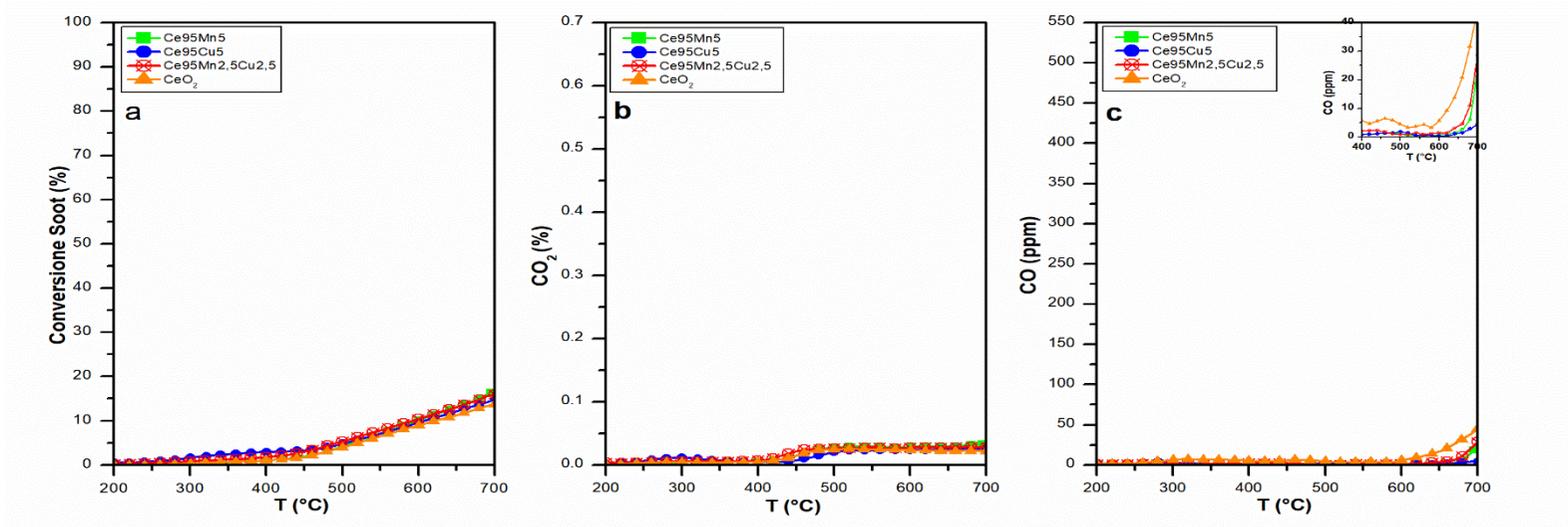


Figura 4.45: Ossidazione del soot, assenza di ossigeno in alimentazione, campioni freschi.

Ne emerge che la diminuzione dell'ossigeno ha un grosso impatto sul catalizzatore al manganese, che dal più reattivo diventa paragonabile per attività ai campioni con altri dopanti.

La ceria nanocubica invece è quella che si comporta meglio perdendo poca reattività e risultando la migliore. Il suo aspetto negativo si può vedere nei grafici "c": la quantità di CO prodotta è notevolmente superiore a quella degli altri campioni, causando il problema accennato già più su. Questo comportamento è dovuto alla maggior reattività nell'ossidazione che i campioni dopati hanno nei confronti del monossido di carbonio, che quindi riesce a reagire prima di lasciare la superficie catalitica.

Si nota inoltre che tendenzialmente la quantità di CO prodotto diminuisce al diminuire della concentrazione di ossigeno. Questo comportamento potrebbe essere ricondotto nuovamente all'adsorbimento competitivo presente tra queste due molecole. Infatti nelle reazioni di ossidazione del monossido di carbonio è già stata individuata come una delle possibili cause dell'aumento di reattività al diminuire della % di O₂.

L'ultima serie di tre grafici presenti in Figura 4.45 rappresenta l'ossidazione avvenuta senza alimentare ossigeno; la conversione risulta molto bassa, ma in continua ascesa. Questo perché la mobilità degli atomi costituenti la materia catalitica aumenta con la temperatura e quindi l'ossigeno che si riesce a liberare aumenta e la migrazione dei siti attivi sulla superficie risulta più facile.

Analizzando il comportamento del campione Ce₉₅Mn_{2.5}Cu_{2.5} si può notare come alla concentrazione dell'1% di ossigeno risulta non verificata la tendenza ad essere il terzo campione in ordine di reattività. Ciò sta solo ad indicare, come si può vedere dalla Figura 4.48 che in questo range di concentrazioni questo campione ha una dipendenza meno accentuata al variare del contenuto di ossigeno rispetto al Ce₉₅Mn₅ e al Ce₉₅Cu₅. Si vede infatti che questi ultimi due hanno un brusco calo di reattività tra il 10 e l'1% di ossigeno, per poi non cambiare più apprezzabilmente con lo 0.5%. Il campione contenente entrambi i dopanti invece riscontra un'attività che decresce quasi linearmente con la concentrazione di O₂.

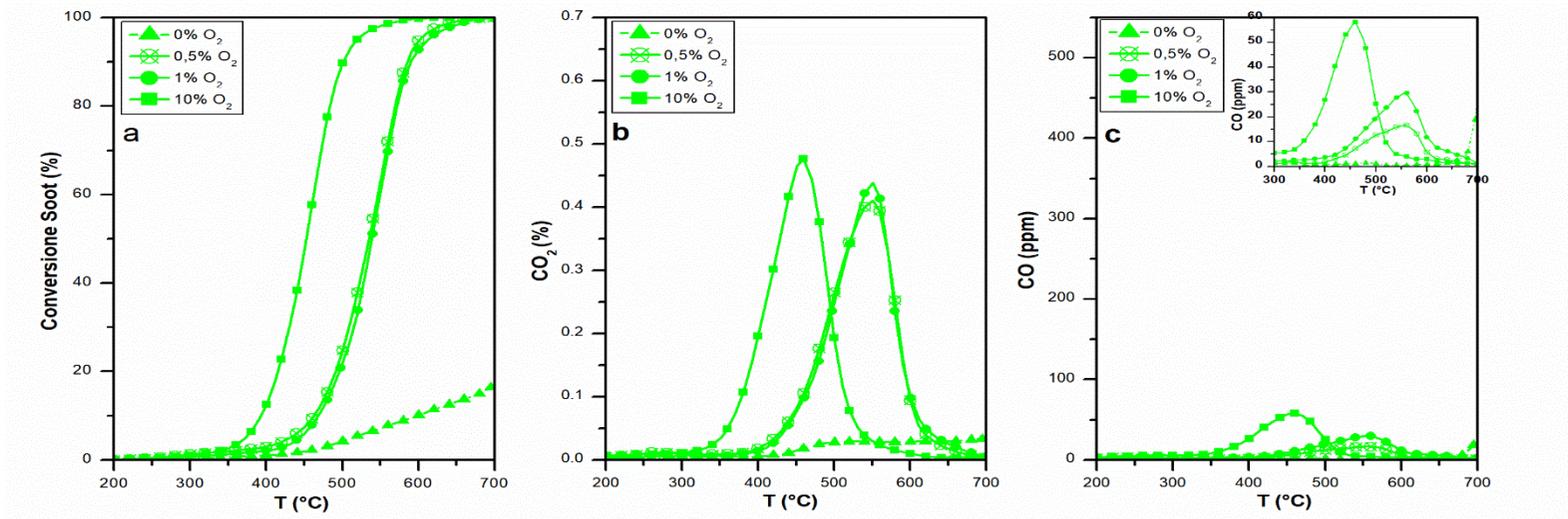


Figura 4.46: Campione Ce95Mn5, ossidazione del soot al variare della concentrazione di ossigeno, campioni freschi.

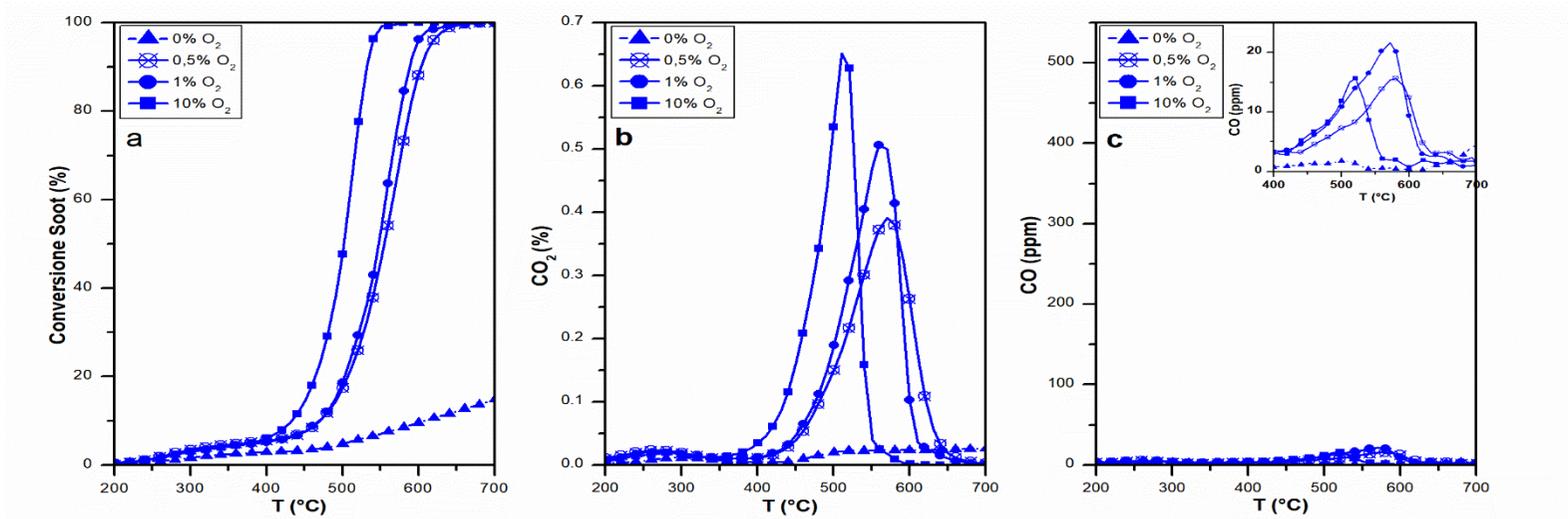


Figura 4.47: Campione Ce95Mn5, ossidazione del soot al variare della concentrazione di ossigeno, campioni freschi.

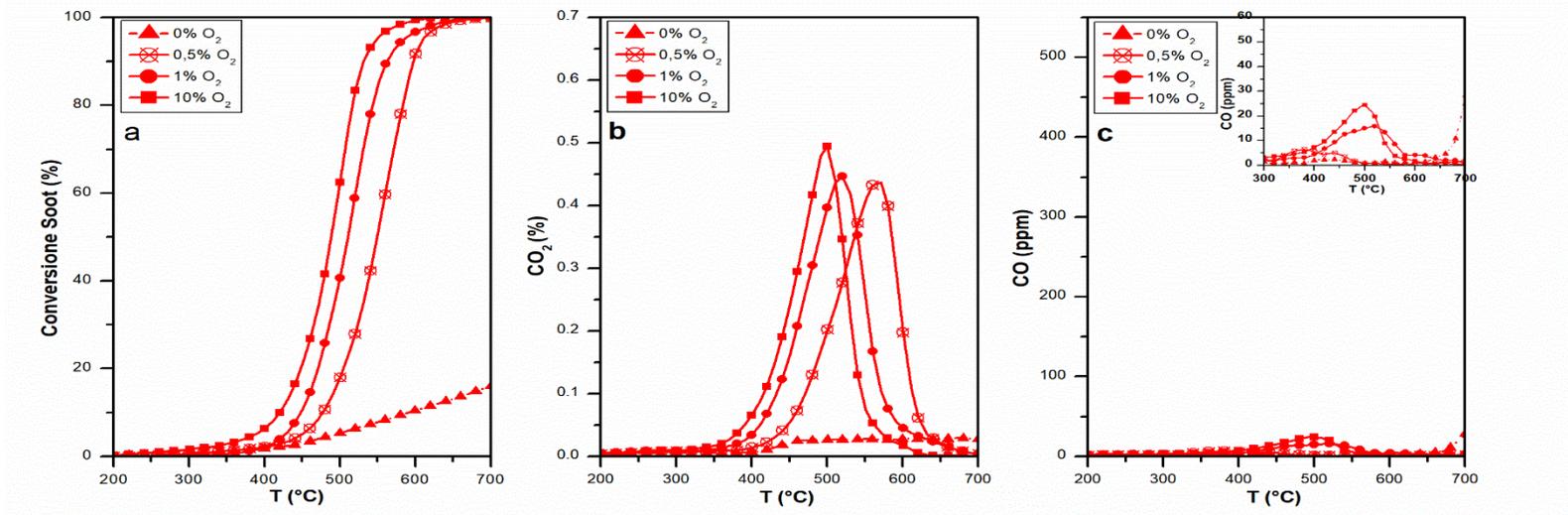


Figura 4.48: Campione Ce95Mn5, ossidazione del soot al variare della concentrazione di ossigeno, campioni freschi.

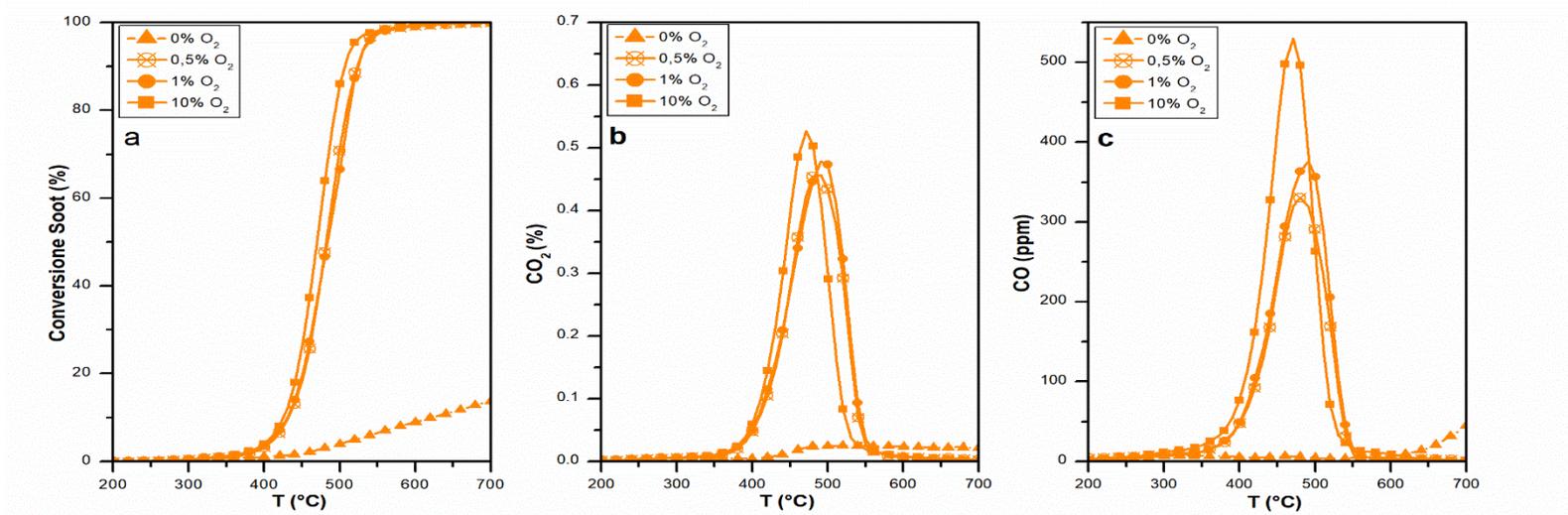


Figura 4.49: Campione Ce95Mn5, ossidazione del soot al variare della concentrazione di ossigeno, campioni freschi.

La ceria risulta essere la meno influenzata dalla variazione di concentrazione, rendendola la più attiva nel momento in cui l'ossigeno scarseggia.

Con il campione Ce95Mn5 risulta che con lo 0.5% di O₂ la reattività è leggermente migliore di quella all'1%, ma questo si verifica con una T₅₀ che si discosta di meno di 5°C, differenza che rientra nell'imprecisione della prova sperimentale e quindi non molto significativa. Si può quindi assumere che le due concentrazioni forniscano circa la stessa reattività.

Un ulteriore fatto interessante è che la CO prodotta diminuisce con l'ossigeno alimentato, fornendo un'ulteriore prova della possibilità di adsorbimento competitivo tra il monossido di carbonio e l'ossigeno e di una possibile maggior affinità di quest'ultimo.

Anche per le prove al variare della concentrazione di ossigeno è stata calcolata la velocità specifica superficiale di ossidazione del soot. In Tabella 4.21 sono riportate quelle ricavate ad una temperatura di 425°C.

Tabella 4.21: Velocità specifiche di reazione a 425°C del soot al variare della concentrazione di ossigeno.

Campione	Velocità specifica di reazione (mmol C h ⁻¹ m ⁻²)			
	10% O ₂	1% O ₂	0.5% O ₂	0% O ₂
Ce95Mn5	0.561	0.054	0.071	0.011
Ce95Cu5	0.084	0.021	0.017	0.003
Ce95Mn2.5Cu2.5	0.160	0.086	0.029	0.014
CeO ₂	1.123	0.861	0.833	0.040

Tendenzialmente la velocità specifica diminuisce con la diminuzione del contenuto di ossigeno e in decrementi che rispecchiano le reattività per unità di massa di catalizzatore. Infatti dove le curve dei grafici di Figura 4.46-4.49a si discostano tanto tra loro anche i valori in Tabella 4.21 variano maggiormente. Anche la miglior reattività del Ce95Mn5 allo 0.5% rispetto all'1% di O₂ ha come conseguenza un valore di velocità specifica che cresce con la concentrazione.

Per riassumere i risultati ottenuti, in Tabella 4.22 vengono riportate le temperature alle quali vengono raggiunte le conversioni del 10%, 50%, 90% e 100%.

Tabella 4.22: Temperature corrispondenti al 10, 50, 90 e 100 % di conversione nelle reazioni di ossidazione del soot.

Campione		T₁₀ (°C)	T₅₀ (°C)	T₉₀ (°C)	T₁₀₀ (°C)
Ce95Mn5	10% O ₂	393	452	501	590
	1% O ₂	469	538	590	675
	0.5% O ₂	462	536	585	670
Ce95Cu5	10% O ₂	434	501	531	565
	1% O ₂	471	547	588	650
	0.5% O ₂	471	555	604	655
Ce95Mn2.5Cu2.5	10% O ₂	421	488	532	605
	1% O ₂	448	510	563	650
	0.5% O ₂	477	550	598	665
CeO₂	10% O ₂	425	470	507	600
	1% O ₂	430	482	524	625
	0.5% O ₂	430	484	524	630

5. Conclusioni

Nel presente lavoro è stato studiato l'effetto del dopaggio con manganese e rame durante la sintesi idrotermale della ceria. Vari test sono stati eseguiti, ma i loro risultati non hanno portato all'identificazione di un catalizzatore che possa essere definito migliore in assoluto.

L'inclusione di questi metalli ha inibito la formazione di nanocubi, generando una struttura porosa con particelle di dimensioni mediamente minori rispetto alla CeO_2 .

L'analisi XRD ha evidenziato, oltre la presenza di un'unica fase, che i dopanti hanno avuto particolarmente effetto sui piani cristallini esposti: aumentano la frazioni $\{100\}/\{111\}$ e $\{110\}/\{111\}$ rispetto alla ceria pura e ne accentuano l'incremento in seguito ad invecchiamento.

L'XPS ha messo in luce che la percentuale di ossigeni superficiali di tipo α diminuisce leggermente a causa dell'inclusione dei metalli, ma con l'invecchiamento tale frazione aumenta maggiormente, in genere superando quella della ceria pura. Il campione $\text{Ce}_{95}\text{Mn}_5$ è il solo che ne presenta una quantità minore. Anche la quantità di ioni Ce^{3+} è inibita dalla presenza di dopanti, ma allo stesso tempo la loro presenza consente una minor diminuzione in seguito al trattamento termico di *aging*.

L'invecchiamento accelerato a 700°C per 8 ore ha quindi tendenzialmente incrementato l'attività intrinseca dei catalizzatori, ma la diminuzione di area superficiale ad esso correlato spesso oscura questi miglioramenti, dando un peggioramento della reattività complessiva, principalmente nel caso del soot.

Il dopaggio con il rame ha portato benefici soprattutto nei riguardi dell'abbattimento della CO , mentre il manganese si è rivelato particolarmente attivo nei confronti del particolato.

Il rame è risultato avere un'efficienza di inclusione nel reticolo piuttosto bassa e dare più facilmente segregazione. Si può quindi affermare che la sua affinità e stabilità con la ceria sia minore di quella del manganese.

L'azione sinergica dei due dopanti all'interno del $\text{Ce}_{95}\text{Mn}_2\text{Cu}_{2.5}$, inoltre, non ha dato gli effetti desiderati perché il campione risulta destabilizzato e, in seguito ad invecchiamento, ha una perdita notevole di attività nell'ossidazione del soot.

Il campione $\text{Ce}_{95}\text{Mn}_5$ risulta sicuramente il migliore tra i dopati nell'ossidazione del soot al 10% di O_2 , ma a basse concentrazioni di ossigeno in alimentazione la sua attività cala, diventando meno reattivo della ceria nanocubica. Nonostante questo, il campione contenente manganese potrebbe dare migliori risultati nel lungo tempo, perché la disattivazione dopo invecchiamento accelerato è minore.

Infine, dalle prove catalitiche con il particolato, risulta che la presenza di un dopante aumenta notevolmente la selettività della reazione nei confronti della CO_2 , riducendo l'emissione di CO .

L'azione di dopaggio ha quindi consentito di individuare nel $\text{Ce}_{95}\text{Mn}_5$ un catalizzatore che risolva almeno in parte il problema di instabilità della CeO_2 e che ne fornisca almeno un'attività paragonabile. Inoltre il lavoro ha consentito di mettere in luce gli effetti delle inclusioni reticolari sui test di caratterizzazione e di correlare questi ultimi con le prove di attività catalitica.

Bibliografia

- [1] R. O. McClellan, T. W. Hesterberg, and J. C. Wall, 'Evaluation of carcinogenic hazard of diesel engine exhaust needs to consider revolutionary changes in diesel technology', *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 63, no. 2, pp. 225–258, Jul. 2012.
- [2] Q. Wang, J. H. Sohn, S. Y. Park, J. S. Choi, J. Y. Lee, and J. S. Chung, 'Preparation and catalytic activity of K₄Zr₅O₁₂ for the oxidation of soot from vehicle engine emissions', *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, no. 1, pp. 68–73, Jan. 2010.
- [3] D. Fino and V. Specchia, 'Compositional and structural optimal design of a nanostructured diesel-soot combustion catalyst for a fast-regenerating trap', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, no. 22, pp. 4825–4831, Nov. 2004.
- [4] A. Bueno-López, 'Diesel soot combustion ceria catalysts', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 146, no. Supplement C, pp. 1–11, Mar. 2014.
- [5] M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, and D. Fino, 'Investigations into nanostructured ceria-zirconia catalysts for soot combustion', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, no. Supplement C, pp. 271–282, Jan. 2016.
- [6] Y. Gao *et al.*, 'Study of Ag/CexNd_{1-x}O₂ nanocubes as soot oxidation catalysts for gasoline particulate filters: Balancing catalyst activity and stability by Nd doping', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 203, no. Supplement C, pp. 116–126, Apr. 2017.
- [7] T. Boger, D. Rose, P. Nicolin, N. Gunasekaran, and T. Glasson, 'Oxidation of Soot (Printex® U) in Particulate Filters Operated on Gasoline Engines', *Emiss. Control Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 49–63, Jan. 2015.
- [8] D. Fino, S. Bensaid, M. Piumetti, and N. Russo, 'A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: From powder catalysts to structured reactors', *Appl. Catal. Gen.*, vol. 509, no. Supplement C, pp. 75–96, Jan. 2016.
- [9] F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, and M. Giona, 'A Model for the Temperature-Programmed Reduction of Low and High Surface Area Ceria', *J. Catal.*, vol. 193, no. 2, pp. 273–282, Jul. 2000.
- [10] A. Bueno-López, K. Krishna, B. van der Linden, G. Mul, J. A. Moulijn, and M. Makkee, 'On the mechanism of model diesel soot-O₂ reaction catalysed by Pt-containing La³⁺-doped CeO₂: A TAP study with isotopic O₂', *Catal. Today*, vol. 121, no. 3, pp. 237–245, Mar. 2007.
- [11] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, and R. Pirone, 'Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 197, no. Supplement C, pp. 125–137, Nov. 2016.
- [12] A. Ernst and J. D. Zibrak, 'Carbon Monoxide Poisoning'. [Online]. Available: http://www.nejm.org/na101/home/literatum/publisher/mms/journals/content/nejm/1998/nejm_1998.339.issue-22/nejm199811263392206/production/nejm199811263392206.fp.png_v03. [Accessed: 31-Oct-2017].
- [13] A. O. Hasan *et al.*, 'Control of harmful hydrocarbon species in the exhaust of modern advanced GDI engines', *Atmos. Environ.*, vol. 129, no. Supplement C, pp. 210–217, Mar. 2016.
- [14] S. Roy, M. S. Hegde, and G. Madras, 'Catalysis for NO_x abatement', *Appl. Energy*, vol. 86, no. 11, pp. 2283–2297, 2009.
- [15] G. Busca, M. A. Larubbia, L. Arrighi, and G. Ramis, 'Catalytic abatement of NO_x: Chemical and mechanistic aspects', *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 139–148, Oct. 2005.

- [16] D. B. Kittelson, 'Engines and nanoparticles: a review', *J. Aerosol Sci.*, vol. 29, no. 5, pp. 575–588, Jun. 1998.
- [17] P. A. Kumar, M. D. Tanwar, S. Bensaid, N. Russo, and D. Fino, 'Soot combustion improvement in diesel particulate filters catalyzed with ceria nanofibers', *Chem. Eng. J.*, vol. 207–208, no. Supplement C, pp. 258–266, Oct. 2012.
- [18] N. Englert, 'Fine particles and human health—a review of epidemiological studies', *Toxicol. Lett.*, vol. 149, no. 1, pp. 235–242, Apr. 2004.
- [19] European Environment Agency, 'Spatial assessment of PM10 and ozone concentrations in Europe (2005)', *European Environment Agency*. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/publications/spatial-assessment-of-pm10-and-ozone-concentrations-in-europe-2005-1>. [Accessed: 30-Oct-2017].
- [20] European Environment Agency, 'Explaining road transport emissions - A non-technical guide', *European Environment Agency*. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/publications/explaining-road-transport-emissions>. [Accessed: 31-Oct-2017].
- [21] N. Guillén-Hurtado, A. García-García, and A. Bueno-López, 'Active oxygen by Ce–Pr mixed oxide nanoparticles outperform diesel soot combustion Pt catalysts', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 174–175, no. Supplement C, pp. 60–66, Sep. 2015.
- [22] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, and J. A. Moulijn, 'Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation', *Top. Catal.*, vol. 42–43, no. 1–4, pp. 221–228, May 2007.
- [23] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, and J. A. Moulijn, 'Potential rare earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation: I. Characterisation and catalytic activity with O₂', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 75, no. 3, pp. 189–200, Sep. 2007.
- [24] Volkswagen and Audi Automotive, 'Self study Programme 230- Motor Vehicle Exhaust Emissions'. [Online]. Available: http://www.volkswagen.nettechniksspsspSSP_230.pdf.
- [25] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, and J. A. Moulijn, 'Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation: Part III. Effect of dopant loading and calcination temperature on catalytic activity with O₂ and NO+O₂', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 75, no. 3, pp. 210–220, Sep. 2007.
- [26] E. Aneggi, D. Wiaterski, C. de Leitenburg, J. Llorca, and A. Trovarelli, 'Shape-Dependent Activity of Ceria in Soot Combustion', *ACS Catal.*, vol. 4, no. 1, pp. 172–181, Jan. 2014.
- [27] M. Piumetti *et al.*, 'Nanostructured Ceria-Based Materials: Effect of the Hydrothermal Synthesis Conditions on the Structural Properties and Catalytic Activity', *Catalysts*, vol. 7, no. 6, p. 174, Jun. 2017.
- [28] M. Piumetti and N. Russo, 'Notes on Catalysis for Environment and Energy'. Edizioni C.L.U.T., Torino, Italia-2017.
- [29] 'Seminar on Adsorption | MicrotracBEL Corp.' [Online]. Available: <http://www.microtrac-bel.com/en/tech/bel/seminar16.html>. [Accessed: 02-Nov-2017].
- [30] Mohd Zulkifli A .Bakar, 'Characterization of powders & porous solids', 2013. [Online]. Available: <https://www.slideshare.net/chemiestar188979seminar-core-slides-malaysia-dec-2013.pdf>.
- [31] E. Aneggi, C. de Leitenburg, J. Llorca, and A. Trovarelli, 'Higher activity of Diesel soot oxidation over polycrystalline ceria and ceria–zirconia solid solutions from more reactive surface planes', *Catal. Today*, vol. 197, no. 1, pp. 119–126, Dec. 2012.