

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

Sintesi di catalizzatori *Self-Assembled Stars* a base ceria per l'ossidazione del particolato

Relatori

Prof.ssa Debora Fino

Prof. Samir Bensaid

Dott. Paolo Miceli

Candidato

Mariachiara Colia

Ottobre 2018

Indice

INTRODUZIONE	3
1. INQUINANTI	5
1.1 Inquinanti primari.....	6
1.2 Inquinanti secondari	12
1.3 Normativa.....	13
2. CONTROLLO DELLE EMISSIONI	14
2.1 Motori a Combustione Interna	14
2.2 Tecnologie di controllo delle emissioni nei motori Diesel	17
2.3 Catalizzatori	24
2.4 L'ossido di cerio (IV).....	25
3. MATERIALI E METODI	30
3.1 Reagenti.....	30
3.2 Metodi di sintesi	31
3.3 Caratterizzazione dei catalizzatori	34
4. RISULTATI	47
4.1 XRD	47
4.2 BET	49
4.3 FESEM	55
4.4 ICP.....	68
4.5 XPS.....	69
4.6 Attività catalitica	77
5. CONCLUSIONI	85
BIBLIOGRAFIA	86

INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni l'inquinamento ambientale è diventato un problema rilevante per la Società. Le emissioni degli autoveicoli costituiscono una delle principali fonti di inquinamento antropogenico e pertanto le recenti legislazioni hanno introdotto limiti sempre più stringenti e reso necessario lo studio di sistemi catalitici innovativi per soddisfare gli standard richiesti.

La maggior parte dei veicoli utilizza la combustione di benzina o diesel, pertanto è di particolare interesse l'emissione di inquinanti quali monossido di carbonio (CO), idrocarburi incombusti (HC), ossidi di azoto (NO_x) e particolato (PM). Quest'ultimo è costituito da particelle carboniose, metalli, silice e inquinanti liquidi o gassosi, le cui concentrazioni variano a seconda della fonte da cui è stato prodotto il particolato.

In ambito automotive il particolato è prodotto da processi di combustione ed è quindi preponderante la presenza di particelle carboniose (soot) le cui dimensioni sono di circa 1 µm. Tale dimensione pone il particolato al di sotto della soglia di inalabilità il cui limite è 10 µm. Particelle più piccole sono infatti in grado di superare le barriere naturali dell'organismo causando gravi problemi all'apparato respiratorio e cardiovascolare.

In passato la produzione del particolato era una prerogativa dei motori diesel, tuttavia, in seguito all'introduzione dei motori a benzina ad iniezione diretta, anche i motori a benzina producono quantità di particolato comparabile con i motori diesel e richiedono tecnologie di abbattimento *prese in prestito* dalle motorizzazioni Diesel, come il DPF (Diesel Particulate Filter) e il GPF (Gasoline Particulate Filter).

Nelle autovetture diesel il dispositivo preposto per la cattura del particolato è appunto il filtro antiparticolato (FAP o DPF) che trattiene le particelle carboniose evitando che siano immesse nell'atmosfera. Il progressivo accumulo di particelle porta alla formazione di uno strato compatto di soot (cake) e quindi ad una ostruzione dei canali del filtro con conseguente perdita di efficienza ed è necessario rigenerare il filtro periodicamente.

Il processo di rigenerazione di questi filtri si ottiene provocando la combustione del cake tramite iniezioni di carburante nell'impianto di scarico ed è perciò oneroso dal punto di vista economico ed ecologico; attualmente è quindi richiesto l'utilizzo di catalizzatori per limitare il numero di post-iniezioni e numerose ricerche sono state condotte con l'obiettivo di ricercare il catalizzatore con le migliori prestazioni, cioè la temperatura di rigenerazione più bassa, la contropressione più bassa nell'intero impianto di scarico e, non ultimo, il costo complessivo più basso. In passato sono stati impiegati a tal scopo metalli nobili ma, appunto a causa del loro elevato costo, si preferisce limitarne l'uso.

Il catalizzatore scelto per questo lavoro di tesi è l'*ossido di cerio IV* (CeO₂), molto reattivo grazie alla sua capacità di rilasciare facilmente molecole di ossigeno ma anche si riassorbirle nelle opportune condizioni, generando un vero e proprio ciclo redox.

La scelta dei materiali per la formulazione di un catalizzatore non è l'unico parametro che ne influenza le prestazioni. L'efficienza di rimozione infatti dipende anche dalle condizioni di contatto tra catalizzatore e soot. Per questo motivo recentemente numerose strutture della ceria come nanocubi, nanofibre, stelle, nanorods sono state sviluppate con l'obiettivo di massimizzare l'interazione soot-catalizzatore

Il presente lavoro di tesi ha come obiettivo lo studio di una morfologia dell'ossido di cerio IV definita "*Self-Assembled Stars*", teoricamente in grado di generare un coating catalitico tridimensionale capace di migliorare il contatto tra coating e cake, superando l'idea del contatto tra particelle catalizzatore e soot (poco realistica). Quindi, lo scopo non è solo di migliorare l'attività catalitica intrinseca del catalizzatore ma, attraverso una morfologia ingegnerizzata, migliorare le prestazioni del coating a seguito della deposizione sul DPF aumentando così i punti di contatto tra il coating del catalizzatore e il cake del soot.

Nello specifico è stata approfondita la metodologia di sintesi, con lo scopo di valutare quali parametri operativi influenzino la nucleazione e la crescita delle strutture self-assembled e quanto la modifica di tali parametri influenzi anche prestazioni catalitiche. Grazie ai risultati riportati in letteratura, sono stati individuati inoltre due elementi dopanti: Zirconio (Zr) e Rame (Cu). Successivamente sono stati sintetizzati tre campioni contenenti i suddetti elementi per valutare come e quanto la presenza di dopanti influenzi le proprietà e le prestazioni del catalizzatore.

Tutti i campioni sintetizzati sono stati caratterizzati mediante analisi BET, XRD, XPS, ICP, FESEM e TPC attraverso cui è stato possibile testare l'attività catalitica dei campioni. Gli strumenti utilizzati e le metodologie per l'elaborazione dei risultati sono spiegati dettagliatamente nei successivi capitoli.

1. INQUINANTI

L'art. 2 del D.P.R. n. 203 (24/05/1988) definisce inquinamento atmosferico: “ogni modificazione della normale composizione o stato fisico dell'aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell'aria; da costituire pericolo ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell'uomo; da compromettere le attività ricreative e gli altri usi legittimi dell'ambiente; alterare le risorse biologiche e gli ecosistemi ed i beni materiali pubblici e privati”. Le principali cause dell'inquinamento atmosferico sono riconducibili a fonti naturali e a fonti antropiche.

I processi naturali, come eruzioni vulcaniche o processi biologici, possono produrre localmente elevate quantità di inquinanti. Tuttavia, questi sono fenomeni diluiti nel tempo e nello spazio e pertanto raramente costituiscono un problema per l'ambiente.

Le attività umane invece producono elevate concentrazioni di inquinanti che i processi naturali di depurazione non riescono a smaltire. Il traffico veicolare, il riscaldamento domestico e le attività industriali sono le principali fonti di inquinamento antropogenico. Ogni attività umana, dalle piccole attività quotidiane alla produzione industriale, produce sostanze chimiche che possono modificare l'ambiente se presenti in concentrazioni elevate o per tempi sufficientemente lunghi.

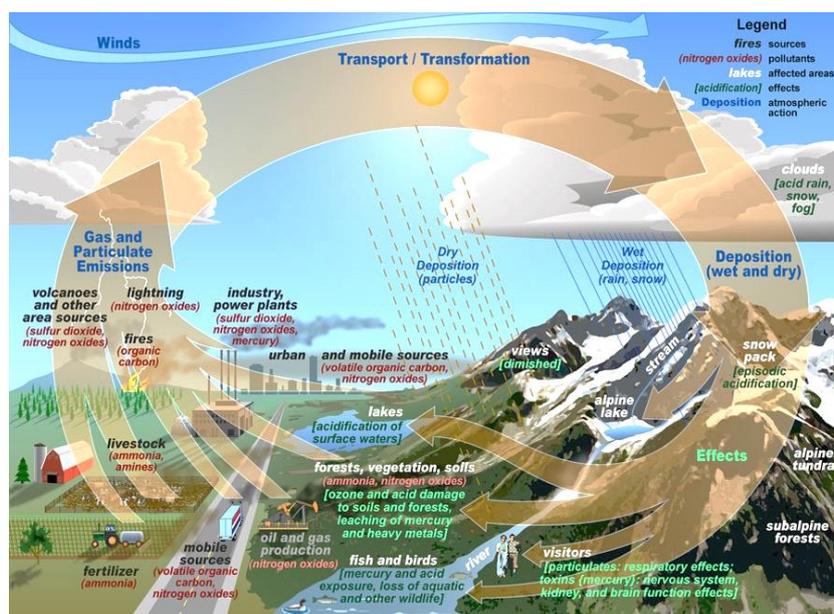


Figura 1.1 - Ciclo inquinanti atmosferici [1]

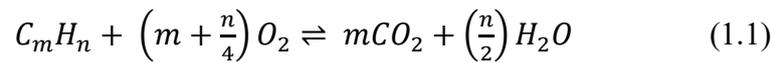
Molteplici sono le possibili classificazioni degli inquinanti, in relazione allo stato di aggregazione delle molecole essi possono trovarsi in forma gassosa, liquida o solida. Gli inquinanti gassosi sono quelli di maggiore interesse e presenti in ogni zona urbanizzata. Tra gli inquinanti solidi il particolato è quello che ha il maggiore impatto negativo sull'ambiente e sull'uomo.

Una ulteriore classificazione degli inquinanti è basata sulla loro reattività per la quale possono essere suddivisi in: inquinanti primari e inquinanti secondari.

1.1 Inquinanti primari

Sono immessi direttamente in atmosfera dalla fonte che li ha prodotti. Possono esprimere la loro tossicità nello stato in cui sono emessi oppure possono essere i precursori per la formazione di inquinanti secondari.

Diverse sono le fonti di tali inquinanti, tra queste la più rilevante è l'utilizzo di combustibili. Tutti i combustibili fossili sono costituiti da carbonio e idrogeno, la cui combustione completa stechiometrica produce acqua e anidride carbonica secondo la reazione (1.1).



È possibile ottenere ulteriori prodotti di combustione a causa di: combustione incompleta (particolato, CO, HC), impurezze o additivi nei combustibili (SO_x, Pb), ossidazione dell'azoto atmosferico a causa delle elevate temperature di combustione (NO_x).

1.1.1 Monossido di carbonio (CO)

La produzione di monossido di carbonio deriva da un processo di combustione incompleta, in particolare è dovuta all'incompleta ossidazione di CO a CO₂. Questo fenomeno avviene principalmente in miscele ricche a causa della bassa concentrazione di ossigeno oppure durante la rapida espansione dei gas combusti che blocca la reazione finale di ossidazione. Pertanto, le emissioni di CO sono trascurabili nei motori diesel che lavorano con ossigeno in eccesso, ma sono significativi per i motori ad accensione comandata, specialmente durante le fasi di accensione o accelerazione istantanea in cui è richiesta una miscela ricca.

È un gas tossico, incolore, inodore, insapore e non irritante. A causa delle sue caratteristiche può essere inalato in modo impercettibile fino a raggiungere concentrazioni letali nell'organismo. Il livello medio del CO in una atmosfera non inquinata si aggira su 0,1-0,2ppm. Mentre in un centro cittadino il livello sale fino ai 20 ppm e in una zona con poca ventilazione come in un tunnel si registra un valore pari a 295 ppm. [2]

1.1.2 Idrocarburi incombusti (HC)

L'emissione di idrocarburi, genericamente indicati con HC, è dovuta alla combustione incompleta degli idrocarburi costituenti il combustibile a causa dell'inserimento del combustibile in cavità interne alla camera di combustione come il gioco cilindro-pistone, oppure per spegnimento di fiamma dovuto al contatto con pareti più fredde della camera. I gas combusti contengono diverse tipologie di idrocarburi: alcuni di essi sono inerti, altri invece sono molto reattivi e contribuiscono in modo consistente alla formazione dello smog fotochimico, altri ancora sono cancerogeni.

1.1.3 Particolato (PM) [3]

Il termine particolato identifica l'insieme di particelle solide e liquide sospese nell'aria per cause naturali e antropiche, con un diametro compreso tra qualche nanometro (nm) e decine/centinaia di nanometri (µm). In ambito automotive si definisce particolato qualsiasi sostanza presente nei gas esausti di un motore a combustione che può essere trattenuto da un filtro semplice a 52°C. [4]

Il particolato è costituito da particelle carboniose su cui sono adsorbite altre sostanze, specialmente idrocarburi incombusti e solfati, con cui formano una struttura fisicamente e chimicamente complessa.

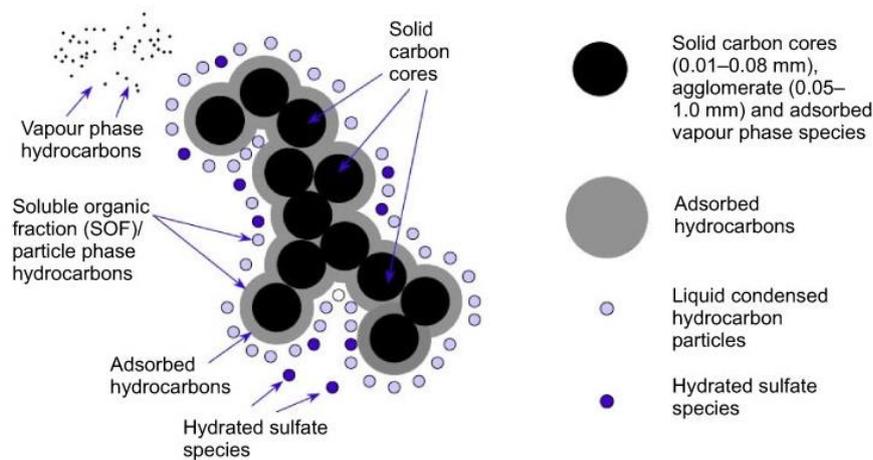


Figura 1.2 - Composizione particolato

L'utilizzo di opportune tecniche di analisi ha evidenziato la seguente composizione del particolato che può variare a seconda della tecnologia del motore, dalle condizioni di test e, nel caso dei solfati, della concertazione di zolfo nel combustibile.

- **Frazione solida (SOL)**
 - Carbonio elementare (48%)
 - Cenere (13%)
- **Frazione organica solubile (SOF) (25%)**
 - Materiale organico proveniente da oli lubrificanti
 - Materiale organico proveniente da combustibile
- **Solfati (SO₄) (14%)**
 - Acido solforico
 - Acqua

La frazione solida del particolato è costituita principalmente da carbonio elementare finemente disperso, denominato "soot".

Nei motori diesel, la formazione di soot avviene in presenza di una miscela "povera" a seguito della reazione di condensazione degli aromatici da cui si ottengono idrocarburi aromatici policiclici (PAH), precursori delle particelle di soot. Il processo di nucleazione, che avviene grazie all'accrescimento dei PAH dovuto alla progressiva aggiunta di anelli benzenici, porta alla formazione di particelle carboniose con masse atomiche paria 500-2000 UMA. La crescita degli anelli aromatici avviene mediante una sequenza di reazioni denominata HACA (Hydrogen Abstraction C₂H₂ Addition).

La nucleazione è seguita dall'accrescimento superficiale che coinvolge la deposizione di idrocarburi sulla superficie delle particelle formate dall'accrescimento dei PAH. In seguito alla formazione, le particelle collidono e l'accrescimento avviene per agglomerazione, con conseguente riduzione del numero di particelle.

Un parametro importante per la descrizione del particolato è il diametro delle particelle che lo costituiscono. A causa della forma irregolare di tali sostanze, si utilizza il diametro aerodinamico equivalente (d_{ae}) definito come il diametro di una particella sferica avente densità unitaria (1 g/cm^3) e un comportamento aerodinamico uguale a quello della particella considerata nelle stesse condizioni di pressione, temperatura e umidità relativa. Il concetto di diametro aerodinamico è utile per la classificazione del particolato in relazione alle dimensioni delle particelle:

- **Particolato ultrafine:** particolato costituito da particelle con diametro aerodinamico inferiore a $0.1 \mu\text{m}$ e costituito principalmente da residui di combustione. Generalmente la loro concentrazione diminuisce in presenza di particelle con granulometria maggiori, infatti quest'ultime fungono da elementi di rimozione mediante processi di diffusione o impatto.
- **Particolato fine:** sono particelle con diametro aerodinamico compreso tra 0.1 e $2.5 \mu\text{m}$, generate dall'aggregazione di piccole particelle ultrafini. Sono costituite principalmente da solfati, nitrati, ioni ammonio e carbonio elementare.
- **Particolato grossolano:** sono particelle con diametro aerodinamico compreso tra 2.5 e $100 \mu\text{m}$, prodotte attraverso processi meccanici e a causa del loro peso sedimentano velocemente, infatti vengono ritrovate in prossimità della fonte che le ha generate.

1.1.3.1 Effetti sull'ambiente

Il particolato influenza notevolmente il clima terrestre ed è stato osservato che la sua dannosità è legata alla composizione chimica e allo stato fisico dell'inquinante.

Il particolato atmosferico può influire sulla diffusione e sull'assorbimento della radiazione solare con conseguenze sul bilancio radiativo terrestre e generando il *global dimming* (oscuramento globale), fenomeno legato alla presenza di particelle con dimensioni dell'ordine della lunghezza d'onda del visibile e in grado di riflettere efficacemente la radiazione solare. Le particelle di particolato costituiscono inoltre centri di nucleazione per le goccioline di acqua favorendo la formazione di nebbie e nubi. Quest'ultime sono in grado sia di riflettere la radiazione solare sia di assorbire la radiazione infrarossa contribuendo al riscaldamento della superficie terrestre.

L'effetto sinergico del global dimming e della formazione di nubi porta ad una riduzione della radiazione solare sulla superficie terrestre e un conseguente raffreddamento, questo fenomeno tuttavia bilancia solo parzialmente il riscaldamento terrestre.

Il particolato può condizionare inoltre gli ecosistemi terrestri, contribuendo a fenomeni di acidificazione, dovuto alla presenza di H_2SO_4 e con effetti sulle foreste e sulle coltivazioni, e fenomeni di eutrofizzazione degli ecosistemi acquatici, dovuto alla presenza di nitrati e con conseguenze negative sulla vita acquatica.

L'azione combinata del clima e dell'inquinamento degrada il patrimonio architettonico e artistico, infatti la sedimentazione del particolato produce l'annerimento dei materiali e, a causa degli acidi che esso contiene, può produrre corrosioni che si intensificano con l'aumento dell'umidità dell'aria danneggiando edifici e opere d'arte [3].

1.1.3.2 Effetti sulla salute

Il particolato costituisce uno dei maggiori fattori di rischio per la salute. Diversi articoli di letteratura epidemiologica [5, 6] lo confermano e mostrano inoltre una correlazione statistica tra la concentrazione del particolato e l'aumento del tasso di mortalità e morbilità nella popolazione. La dimensione delle particelle è un parametro importante per quantificare la frazione di particelle inalate e depositate nelle varie regioni del sistema respiratorio (figura 1.3). Su tali considerazioni si basa la classificazione dosimetrica adottata dalla US EPA (United States Environmental Protection Agency), che prevede la seguente suddivisione [7]:

- **Frazione inalabile:** costituita da tutte le particelle che sono in grado di penetrare nella regione extratoracica dell'apparato respiratorio (naso, bocca e faringe).
- **Frazione toracica:** costituita da particelle che penetrano nella regione alveolo-bronchiale (trachea e bronchi primari).
- **Frazione respirabile:** costituita da particelle abbastanza piccole da raggiungere la regione alveolare (bronchi secondari e alveoli), ossia il tratto in cui il sangue si lega all'ossigeno inspirato rilasciando anidride carbonica.

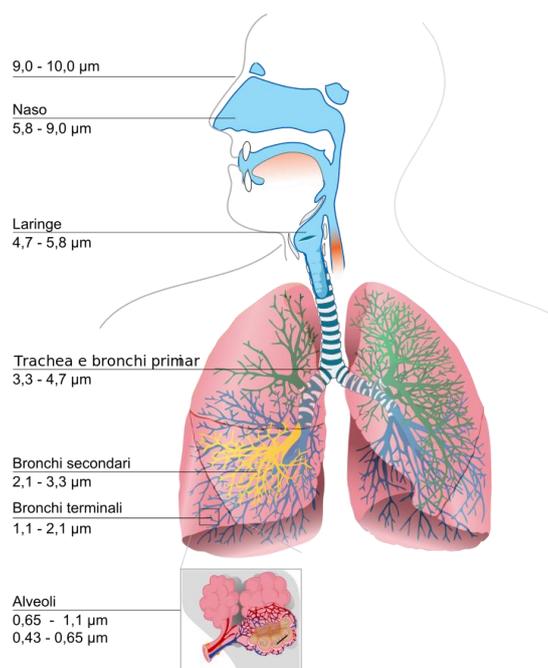


Figura 1.3 - Deposizione del particolato nell'apparato respiratorio in funzione della dimensione delle particelle.

I possibili effetti sull'organismo umano, che possono essere acuti (a breve termine) o cronici (a lungo termine), dipendono tuttavia anche da altri fattori come le caratteristiche fisiche e chimiche degli inquinanti, la tipologia e la quantità di sostanza tossica e la loro solubilità nei tessuti e fluidi biologici.

A seguito dei diversi studi condotti sull'esposizione del particolato, è emerso che i sistemi maggiormente colpiti sono quello respiratorio e quello cardiovascolare.

L'innescò di un'inflammatione è, nella maggior parte dei casi analizzati, il meccanismo attraverso cui il particolato produce i più gravi effetti sul sistema respiratorio. I macrofagi

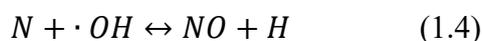
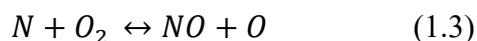
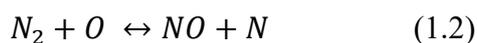
alveolari (AM) e le cellule epiteliali polmonari costituiscono la prima linea di difesa contro i composti nocivi. Attraverso queste ultime, in risposta all'inalazione di tali sostanze e con l'obiettivo di neutralizzarle, l'organismo produce e rilascia una gamma di molecole di segnalazione, come citochine e chemochine, che permettono di reclutare diverse classi di cellule immunitarie. Quest'ultime possono a loro volta rilasciare ulteriori citochine, mediatori lipidici e proteasi tossici, che possono contribuire al danno epiteliale. Ciò potrebbe portare a un aumento del rilascio di citochine e chemochine dall'epitelio, successivamente aumentando o prolungando la reazione infiammatoria, schiacciando i meccanismi di difesa e eventualmente progredendo verso l'infiammazione cronica.

Diverse ipotesi invece sono state avanzate per spiegare come il particolato potrebbe influenzare il sistema cardiovascolare. Alcuni studi suggeriscono che particelle ultrafini, componenti solubili delle particelle, come metalli e sostanze organiche, o sostanze infiammatorie dal polmone, possono entrare nel sistema circolatorio e agire sul primo organo bersaglio incontrato, il cuore. È stata individuata inoltre un'associazione tra particolato e infarto acuto del miocardio, scompenso cardiaco congestizio ed aritmia. [5]

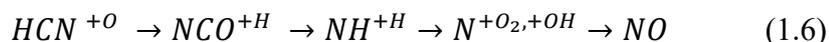
L'esposizione ad elevate concentrazioni di particolato non produce solo effetti sul sistema respiratorio e cardiovascolare, ma aumenta anche il rischio di tumori ai polmoni.

1.1.4 Ossidi di azoto (NO_x)

Il termine NO_x è utilizzato generalmente per indicare due dei più importanti inquinanti: il monossido di azoto (NO) e il biossido di azoto (NO₂). La maggior parte degli ossidi di azoto si forma durante i processi di combustione per ossidazione di azoto atmosferico. A causa delle elevate temperature le molecole di O₂ e N₂, provenienti principalmente dall'aria aspirata dal motore, vengono dissociate in O e N. Queste, a loro volta, si decompongono in NO e NO₂ (1.2, 1.3). L'equazione (1.4) rappresenta l'interazione tra l'azoto atomico con il radicale idrossile ed è una possibile reazione di formazione di NO_x quando si è in condizioni stechiometriche e in presenza di miscele ricche di combustibile.



Le tre reazioni riportate costituiscono il *meccanismo di Zeldovich esteso*. Un ulteriore meccanismo di formazione degli NO_x è il meccanismo *prompt* in cui l'azoto atmosferico (N₂) reagisce con radicali come C, CH e CH₂ per formare composti contenenti azoto come NH, HCN e H₂CN (1.5). Durante le prime fasi della combustione questi sono ossidati a NO (1.6).



Il processo di formazione di NO attraverso il meccanismo appena descritto è estremamente rapido e non è influenzato dalla temperatura. Nei motori a combustione interna solo una piccola

percentuale di ossidi di azoto è prodotta attraverso questo meccanismo, tuttavia diventa predominante nei processi di combustione a basse temperature dei combustili ossigenati come il biodiesel. [8]

Gli ossidi di azoto sono dannosi per la salute e per l'ambiente. Possono reagire infatti con l'acqua e produrre acido nitroso e nitrico, composti presenti nelle piogge acide. Inoltre, a causa della loro reattività fotochimica, possono essere i precursori di ulteriori inquinanti come ad esempio l'ozono (O_3).

1.2 Inquinanti secondari

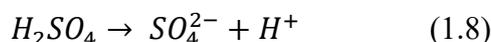
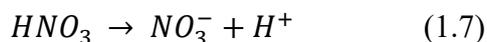
Sono inquinanti ottenuti attraverso reazioni chimiche in atmosfera. I principali inquinanti secondari sono: piogge acide, smog fotochimico e l'ozono.

1.2.1 Ozono (O₃)

L'ozono è un inquinante secondario, tossico per la vegetazione e per la salute umana. Si forma nella troposfera in seguito all'ossidazione di VOCs e CO in presenza di NO_x. Il meccanismo di reazione è complesso e coinvolge numerose specie chimiche. Gli NO_x in tal caso si comportano come catalizzatori, pertanto accelerano la reazione di formazione dell'ozono senza essere consumati. Nonostante l'ozono presente nella stratosfera riduca la radiazione ultravioletta che raggiunge la superficie terrestre, quello presente nella troposfera è un gas irritante che può causare danni all'apparato respiratorio. È un forte ossidante e quindi può attaccare tessuti biologici e alcuni materiali.

1.2.2 Piogge acide

I principali componenti delle piogge acide sono l'acido solforico (H₂SO₄) e l'acido nitrico (HNO₃). Questi sono prodotti dall'ossidazione di SO₂ e NO_x presenti in atmosfera. L'acido nitrico e l'acido solforico si dissociano, in presenza di acqua, e rilasciano H⁺ (1.7,1.8). Questi composti riducono il pH dell'acqua e per tale motivo si parla di piogge acide, infatti in condizioni normali il pH dell'acqua contenuta nelle nubi è compreso tra 5 e 6,5.



Le piogge acide hanno effetti negativi sulla salute umana e sull'ambiente, poiché possono intaccare la salubrità degli alimenti aumentando i livelli di tossicità con conseguenti patologie dell'apparato respiratorio e circolatorio e, in casi più estremi, con forme tumorali. A livello ambientale, le piogge acide possono compromettere il ciclo vitale delle piante e danneggiare edifici e monumenti storici accelerandone il decadimento.

1.2.3 Smog fotochimico

Lo smog fotochimico è prodotto dalla reattività fotochimica dei VOCs e NO_x. Questi infatti in presenza della radiazione solare reagiscono per formare ozono, aldeidi e il perossiacetilnitrito (PAN). Lo smog fotochimico è un inquinamento che si verifica in condizioni meteorologiche stabili e in presenza di elevata insolazione (tipicamente in estate) e i composti che lo costituiscono sono sostanze tossiche per gli esseri viventi e per la vegetazione, inoltre sono forti ossidanti e dunque sono in grado di degradare molti materiali anche diversi tra loro.

1.3 Normativa

L'inquinamento atmosferico, come si evince dai precedenti paragrafi, nuoce all'ambiente e alla salute umana. Negli ultimi decenni le emissioni di inquinanti sono diminuite notevolmente, infatti le emissioni prodotte dal traffico veicolare a partire dal 2000 sono state ridotte del 25% [9]. Tuttavia le concentrazioni di inquinanti sono ancora troppo elevate e numerose sono le città che superano i limiti imposti dalle norme in materia della qualità dell'aria, dunque sono sempre più stringenti i limiti introdotti dalle normative ed è necessario introdurre sistemi innovativi per l'abbattimento degli inquinanti.

Le normative presentano un ruolo fondamentale nello sviluppo e nella progettazione degli autoveicoli, poiché spingono le case produttrici a progettare macchine sempre più efficienti e più pulite.

Nel 1991 l'Unione Europea ha emanato direttive finalizzate a ridurre l'inquinamento prodotto dai veicoli. Tali direttive sono identificate con la sigla **Euro-** seguita da un numero, inseriti progressivamente dalla Comunità Europea, e impongono limiti sempre più restrittivi. (figura 1.4)

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 1.4 - Standard europei per le emissioni di inquinanti per veicoli leggeri [EU: Cars and Light Trucks, www.Dieselnets.com]

2. CONTROLLO DELLE EMISSIONI

2.1 Motori a Combustione Interna

Il settore automobilistico negli ultimi anni ha subito una forte evoluzione scientifica e tecnologica per ottenere veicoli con bassi consumi e basso impatto ambientale, pur continuando ad offrire elevate prestazioni e piacere nella guida. Questa evoluzione vede come protagonista i motori diesel, in grado di garantire, rispetto ai motori ad accensione comandata, elevata efficienza termica, durabilità e affidabilità. Queste caratteristiche li rendono i motori preferiti per i veicoli pesanti, tuttavia sono considerati i principali responsabili dell'inquinamento ambientale dovuto alle emissioni di gas esausti. La produzione di inquinanti è dovuta a processi non ideali di combustione, reazioni tra i componenti nella miscela ad alta temperatura e pressione, combustione del lubrificante e di altri additivi. La concentrazione degli inquinanti prodotti dipende invece dalla composizione del combustibile, dal tipo di motore e da condizioni operative come il rapporto aria/combustibile (A/F).

I motori diesel sono motori ad accensione per compressione. L'aria e il combustibile sono introdotti direttamente in camera di combustione sotto forma di getti nebulizzati ad elevate pressioni, questo permette di raggiungere più velocemente temperature sufficientemente alte per l'accensione spontanea del combustibile a seguito dell'alzata del pistone verso il punto morto superiore.

Il processo di combustione nei motori diesel è fortemente turbolento, eterogeneo ed è influenzato da due importanti fattori: l'immissione del carburante nel cilindro e l'autoaccensione della sua miscela con aria [10]. È possibile suddividere tale processo in quattro fasi: ritardo all'accensione, combustione premiscelata, combustione diffusiva e ossidazione (figura 2.1).

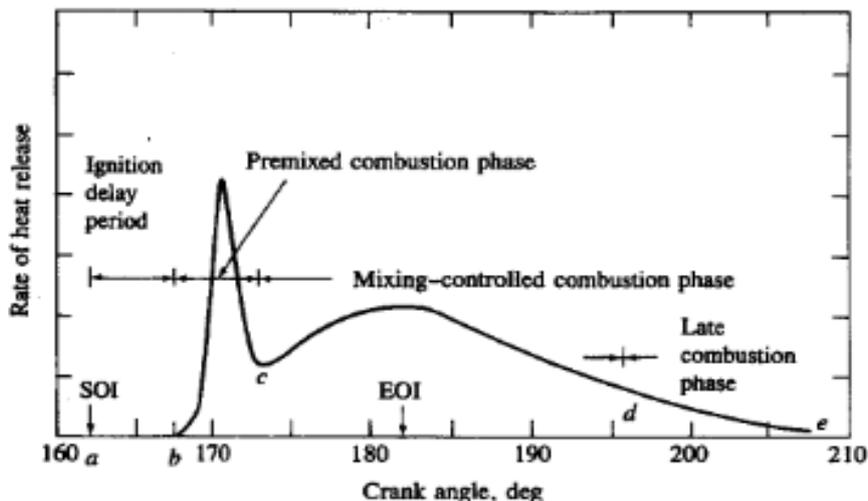


Figura 2.1 - Tempi teorici di combustione di un motore diesel. [11]

Il ritardo all'accensione (*Ignition delay*) è l'intervallo di tempo che intercorre tra l'inizio dell'iniezione (a) e l'inizio della combustione (b), è un parametro caratteristico che dipende dal tipo di combustibile, dal sistema di combustione e dalle condizioni di funzionamento. Questo ritardo può essere attribuito a fenomeni fisici, quale il tempo necessario affinché si formi la miscela aria/combustibile, e chimici. Nello specifico le elevate temperature raggiunte per via

dell'elevato rapporto di compressione permettono che le prime trasformazioni abbiano inizio con conseguente formazioni di composti intermedi che causeranno l'avvio delle reazioni a catena.

Analizzando nel dettaglio i fenomeni fisici, essi prevedono la disintegrazione del getto di carburante in piccole goccioline che, entrando in contatto con aria calda, evaporano e diffondono nell'aria stessa. Questi fenomeni sono influenzati dunque dalla polverizzazione dello spray, dalle condizioni di turbolenza presenti nella camera di combustione e dalla velocità relativa tra aria e spray.

Avvenuta l'accensione, la miscela formata brucia istantaneamente e la combustione è completa perché avviene in condizioni ricche di ossigeno. Questa fase prende il nome di fase premiscelata (*Premixed combustion phase*) ed è caratterizzata da un'elevata produzione di CO₂, prodotto tipico della combustione completa, e NO_x dovuti alle elevate temperature presenti in camera.

A questa fase molto rapida segue una più lenta: la fase di combustione diffusiva (*Mixed-controlled combustion phase*). In tal caso la fiamma si propaga verso l'interno dello spray dove sono presenti gocce di dimensioni maggiori che ricevono calore dal fronte di fiamma ed evaporano. I vapori prodotti diffondono nell'aria circostante formando una miscela aria/combustibile e, se la composizione raggiunge il valore stechiometrico, la miscela è in grado di bruciare. Dunque, la velocità di combustione durante questa fase è controllata dalla velocità con cui la miscela è disponibile per la combustione e quindi dalla velocità di miscelazione tra aria e combustibile.

La fase finale è quella dell'ossidazione (*Late combustion phase*) in cui il processo di combustione è completo, tuttavia le elevate temperature e l'ossigeno ancora presente permettono alle specie chimiche di continuare a reagire.

Alcuni studi condotti nell'ultimo decennio hanno modellizzato la struttura di una fiamma durante la fase di combustione diffusiva (Figura 2.2), mostrando quali zone del getto contribuiscono effettivamente alla formazione di inquinanti, in particolar modo soot e NO. [12]

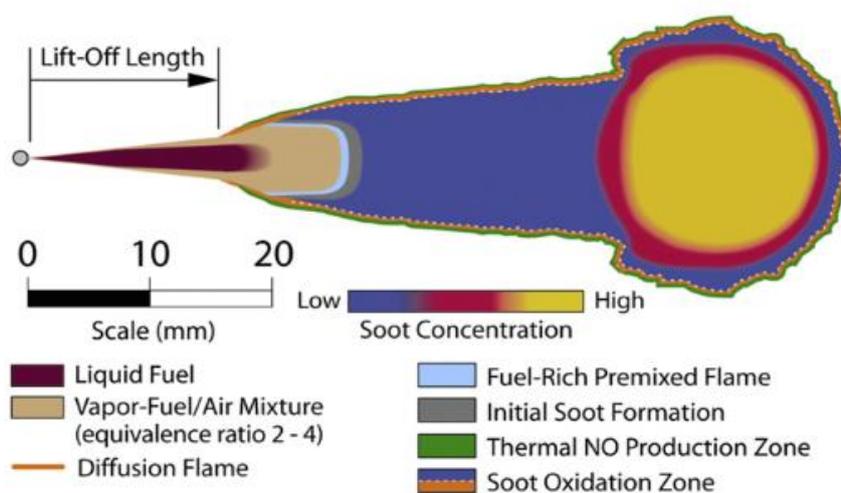


Figura 2.2 - Modello concettuale della struttura di una fiamma durante la fase di combustione mixing-controlled [13]

La sperimentazione e la diagnostica ottica della combustione hanno dimostrato che la formazione di NO non avviene nella porzione del getto interessata dalla combustione

premiscelata, ricca di combustibile, bensì attorno alla periferia del getto in seguito alla comparsa della fiamma diffusiva. Infatti, il lato “povero” della fiamma diffusiva è l'unica zona della camera di combustione dove in prossimità di una fiamma attiva o di un gas ad alta temperatura è disponibile l'ossigeno necessario per avviare il meccanismo termico. L'NO così formato rimane poi confinato alla periferia del getto fino a quando, dopo il termine dell'iniezione, la struttura del getto inizia a disgregarsi.

Riguardo alla formazione del soot, osservando la fig.2.2, è possibile notare che a una distanza pari a 27 mm dall'iniettore, il vapore di combustibile e aria formano una miscela uniforme. A una distanza maggiore di 27 mm ha inizio la formazione di piccole particelle di soot lungo l'intera sezione trasversale del getto poiché il combustibile iniettato non trova una quantità di ossigeno adeguata. Le dimensioni e la concentrazione delle particelle di soot raggiungono i valori più elevati in testa alla fiamma. Una certa quantità di queste particelle raggiunge la zona diffusiva della fiamma dove è ossidata dai radicali OH. [12] I motori Common-Rail possono suddividere in più parti il getto di combustibile e garantire una migliore atomizzazione grazie alle elevate pressioni, superiori ai 1500 bar. Questo permette una miscelazione più elevata del combustibile con aria e una minor produzione di particolato.

Recentemente hanno trovato largo impiego i motori a benzina a iniezione diretta (GDI). Questi sono caratterizzati da un sistema di alimentazione che prevede l'introduzione del combustibile direttamente in camera, permettendo così di ridurre i consumi di combustibile, in quanto il carburante brucia in camera senza subire perdite nei condotti di aspirazione, e di migliorare le prestazioni grazie all'elevato rapporto di compressione.

Questa tipologia di motori, come nel caso dei motori diesel, produce elevate quantità di NOx a causa delle elevate temperature nel cilindro oltre ad una elevata produzione di particolato che caratterizza i motori a iniezione. Per tale motivo sono anche per i motori GDI si è reso necessario l'introduzione del GPF (gasoline particulate filter).

2.2 Tecnologie di controllo delle emissioni nei motori Diesel

Per ridurre le emissioni è possibile operare in tre direzioni: combustibili alternativi, interventi motoristici e ottimizzazione delle tecnologie di aftertreatment dei gas di scarico. Diversi sono stati gli sviluppi in tutti e tre gli ambiti, il presente lavoro di tesi ha concentrato la sua attenzione sulle tecnologie di aftertreatment.

2.2.1 Diesel Oxydation Catalyst (DOC)

Il DOC è un sistema catalitico che promuove l'ossidazione di alcuni inquinanti presenti nei gas di scarico di motori diesel: monossido di carbonio (CO), idrocarburi incombusti (HC) e la frazione organica del particolato (SOF) (figura 2.3).

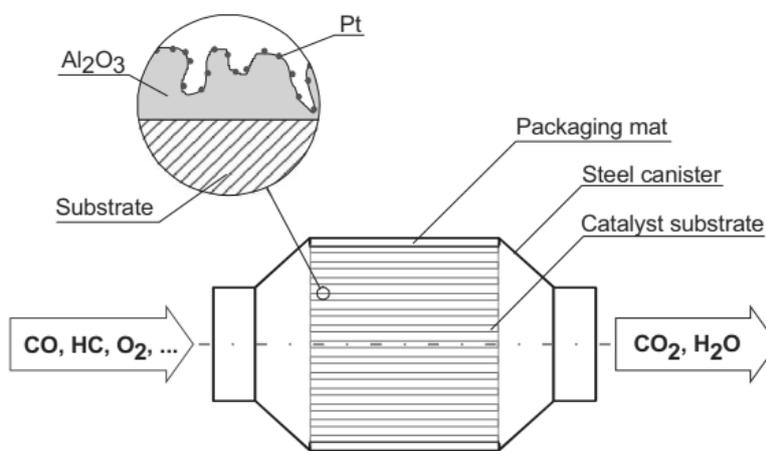
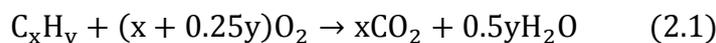


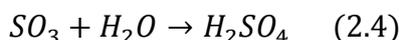
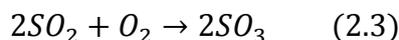
Figura 2.3 - Schema DOC [14]

Il sistema catalitico è costituito da un monolita ceramico con struttura ad honeycomb, su cui è depositato il catalizzatore, in genere platino o palladio, supportato da un wash-coat di allumina o zirconia.

La rimozione degli inquinanti nella DOC avviene grazie a reazioni di ossidazione nei siti attivi del catalizzatore. In primo luogo, l'ossigeno si lega ai siti del catalizzatore, successivamente i reagenti (ad esempio CO e idrocarburi) diffondono verso la superficie del catalizzatore e reagiscono con l'ossigeno legato secondo le equazioni (2.1) e (2.2), infine i prodotti ottenuti sono desorbiti e diffondono nei gas esausti.



Una problematica della DOC è la sua reattività nei confronti dell'anidride solforosa (SO₂) che è convertita, secondo l'equazione 2.3, in anidride solforica (SO₃). Quest'ultima a contatto con il vapore acqueo porta alla formazione, secondo l'equazione 2.4, di acido solforico (H₂SO₄).



Quando i gas esausti sono immessi in atmosfera, si mischiano con aria e la loro temperatura diminuisce. In queste condizioni l'acido solforico in forma gassosa si lega con molecole di acqua e, attraverso nucleazione, forma particelle liquide composte da acido solforico idrato. In determinate condizioni questo può essere un precursore per la produzione di particolato e, in presenza di elevate concentrazioni di zolfo, rendere proibitivo l'utilizzo del sistema catalitico appena descritto. [8]

Un'altra reazione indesiderata è l'ossidazione di NO a NO₂ che presenta una tossicità maggiore rispetto al monossido di azoto. Tuttavia, per i moderni sistemi di controllo delle emissioni, l'NO₂ è utilizzata per la rigenerazione del DPF o per aumentare l'efficienza del catalizzatore SCR e dunque spesso la DOC è utilizzata come supporto per le operazioni dei sistemi DPF/SCR.

2.2.2 Diesel Particulate Filter (DPF)

Il filtro antiparticolato è un dispositivo in grado di catturare fisicamente il particolato evitando che venga rilasciato in atmosfera. Negli ultimi anni sono state sviluppate diverse tipologie di DPF che si distinguono principalmente per materiali impiegati, configurazione geometrica e sistemi di rigenerazione. Queste innovazioni hanno reso il DPF la tecnologia più efficace per il controllo del particolato ed infatti presenta elevata efficienza di filtrazione, superiore al 90%, buona resistenza termica e meccanica.

Il materiale e la configurazione geometrica sono i parametri più importanti poiché da essi dipendono: l'efficienza di filtrazione, la contropressione allo scarico, la facilità di rigenerazione e la durata nel tempo.

I materiali maggiormente impiegati sono la cordierite e il carburo di silicio. Quest'ultimo presenta una buona resistenza termica, ma anche un elevato peso e costo.

La configurazione *wall-flow* (figura 2.4) è quella maggiormente impiegata e deriva dai catalizzatori tradizionali con struttura honeycomb. Questa configurazione prevede l'occlusione alternata dei canali con l'obiettivo di forzare il passaggio dei gas esausti attraverso la superficie porosa dell'elemento filtrante e rimuovendo così il particolato.

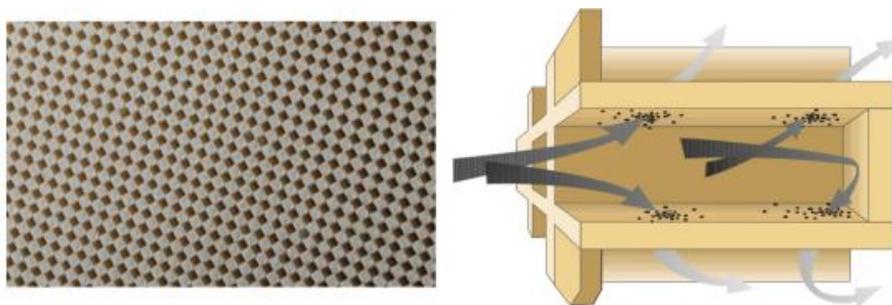


Figura 2.4 - Schema della configurazione wall-flow di un DPF
[\[http://www.greencarcongress.com/2018/06/20180626-corning.html\]](http://www.greencarcongress.com/2018/06/20180626-corning.html)

I meccanismi di intrappolamento del particolato si distinguono in:

- **Depth filtration**, la dimensione delle particelle è minore del diametro dell'elemento filtrante e la separazione avviene per effetto di diversi campi di forze che dipendono dai gradienti di velocità e dalla concentrazione del gas.

- **Cake filtration**, le particelle con diametro inferiore rispetto a quello dei pori dell'elemento filtrante, si depositano sulla superficie e la separazione avviene meccanicamente.

I DPF ceramici lavorano spesso con una combinazione delle due tipologie di intrappolamento, infatti la graduale occlusione delle cavità porta alla formazione di uno strato di particelle che si deposita sul filtro e fornisce il principale contributo alla separazione di tipo superficiale.

Il filtro antiparticolato è uno strumento efficiente per la rimozione del particolato infatti, durante il normale funzionamento del motore e a causa della bassa densità del particolato, è in grado di accumulare grandi quantità di particelle che tuttavia riducono l'efficienza di filtrazione e generano un eccessivo incremento della differenza di pressione attraverso il filtro. Ciò porta all'ostruzione del filtro e può compromettere il corretto funzionamento del motore, pertanto è necessaria una periodica rigenerazione del filtro. Sono possibili due approcci: rigenerazione attiva e rigenerazione passiva.

Nella rigenerazione attiva, il soot catturato dal filtro è ossidato periodicamente grazie a una fonte di calore, come un riscaldatore elettrico o attraverso la gestione dell'iniezione di carburante; le temperature in tal caso superano i 600°C. La rigenerazione è attivata grazie a un sensore di pressione che monitora le cadute di pressione nel filtro. Tuttavia, questo tipo di rigenerazione presenta numerosi problemi di stabilità per i materiali di cui è fatto il DPF, a causa delle elevate temperature raggiunte, oltre a una perdita di efficienza del motore. Per ridurre la temperatura di ossidazione del soot, il sistema di controllo può introdurre un elemento catalizzato. [15]

Nella rigenerazione passiva il calore è fornito dai gas di scarico e il catalizzatore è incorporato nel filtro stesso per ridurre la temperatura di ossidazione del soot, garantendo una rigenerazione continua durante il funzionamento del veicolo.

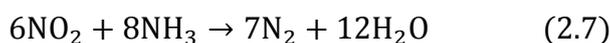
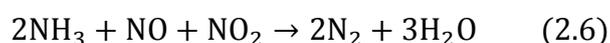
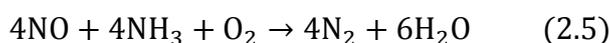
Tra i diversi catalizzatori ossidanti sviluppati dal 1980, i catalizzatori a base di ceria sembrano essere i più promettenti grazie alla loro proprietà redox e alla loro economicità rispetto ai metalli nobili. Inoltre, l'attività e la stabilità della ceria possono essere incrementati mediante il dopaggio di alcuni elementi come terre rare, metalli, metalli di transizione.

2.2.3 Selective catalytic reduction (SCR)

Le normative riguardanti le emissioni di NO_x, divenute sempre più stringenti, hanno incentivato lo sviluppo di nuove tecnologie per contenerne le emissioni. Tra queste vi è la riduzione catalitica selettiva con ammoniaca o urea e con idrocarburi. La maggior efficienza di rimozione è ottenuta con l'utilizzo di ammoniaca, circa 70-98%. [8]

La riduzione catalitica selettiva degli NO_x è realizzata iniettando un agente riducente, in genere NH₃ o urea, nei gas a monte del letto catalitico. La riduzione è resa possibile grazie all'elevata selettività dell'NH₃ a reagire con gli ossidi di azoto per formare N₂.

Il processo di rigenerazione può essere schematizzato mediante le seguenti reazioni.



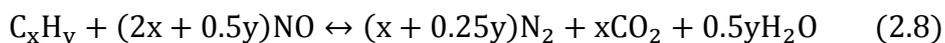
La reazione 2.5 avviene rapidamente ed è dominante in assenza di NO₂. Tuttavia, in presenza di NO₂, si registra un sensibile aumento dell'attività riducente per effetto della reazione 2.6, estremamente rapida.

I catalizzatori usati nel reattore SCR sono il vanadio (V₂O₅), in abbinamento con TiO₂, WO₃ o, più recentemente, le perovskiti e le zeoliti, che permettono dimensioni più contenute e migliori prestazioni [16]. In particolare, le zeoliti hanno migliore efficienza alle basse temperature ed una maggiore tolleranza a concentrazioni non ideali di NO₂ [17]. Inoltre, sono caratterizzate da una maggiore resistenza all'invecchiamento alle alte temperature (fino a 650-700°C), mentre i catalizzatori a base di vanadio mostrano un decadimento delle prestazioni già a T minori di 600°C. Le zeoliti sono quindi vantaggiose specie nelle applicazioni in cui l'SCR è installato a valle di un DPF dove, durante la rigenerazione, le T raggiungono i 650°C. [18]

Una delle principali problematiche legate all'impiego di ammoniaca è la possibile formazione, a temperature comprese tra i 100-200°C, di NH₄NO₃, sostanza esplosiva che depositata sul catalizzatore può causarne la temporanea disattivazione.

Una valida alternativa all'uso di ammoniaca come agente riducente è l'urea, soprattutto per la sua bassa tossicità e costo. Generalmente è iniettata come soluzione acquosa nei gas esausti, si utilizza infatti una miscela al 32.5% in massa di urea in acqua.

Un'ulteriore possibilità consiste nell'impiegare come agente riducente degli idrocarburi. In questo processo, generalmente noto come DeNO_x o lean-NO_x, l'ossidazione degli idrocarburi avviene grazie all'ossigeno legato all'NO secondo l'equazione 2.8.



È possibile distinguere “DeNO_x passivi”, che utilizzano idrocarburi emessi dal motore, da “DeNO_x attivi” che prevedono l'utilizzo di HC addizionali a monte del catalizzatore. L'arricchimento di HC può essere eseguito attraverso l'iniezione di gasolio combustibile nel sistema di scarico a monte del catalizzatore oppure con un'iniezione ritardata nel cilindro, facilmente realizzabile grazie ai moderni sistemi Common Rail (figura 2.5).

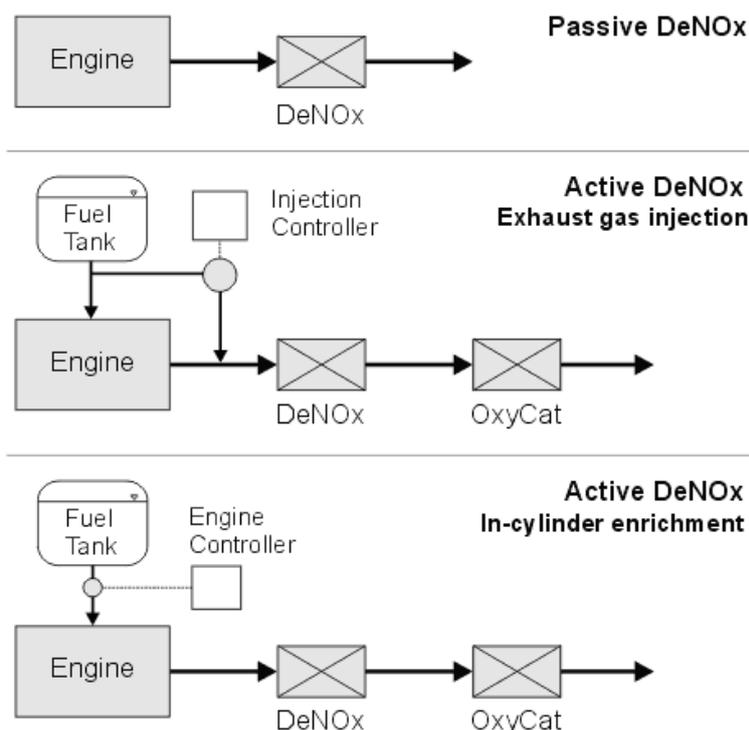


Figura 2.5 – Configurazioni possibili per il sistema DeNOx [www.dieselnet.com]

I “DeNO_x attivi” garantiscono una maggiore efficienza di conversione a fronte di una maggiore complessità del sistema e di maggiori consumi. [8] La configurazione DeNO_x attiva può richiedere l’aggiunta di un DOC addizionale per l’abbattimento di HC non utilizzati. Questa soluzione è spesso indicata come “catalizzatore a quattro vie” (CO, HC, PM e NO_x) [18]

I “DeNO_x passivi” invece, grazie al loro basso costo e alla loro maggiore affidabilità e semplicità, sembrano essere l’opzione più adatta tuttavia la quantità limitata di HC fornita dal motore rispetto alla quantità di NO_x può essere un limite se si vogliono raggiungere elevate efficienze di conversione soprattutto quando la selettività del catalizzatore è bassa.

Il processo di ossidazione degli idrocarburi è in competizione con il processo di combustione, pertanto la selettività è un parametro importante, definita in tal caso come il rapporto tra la quantità di HC che sono ossidati da NO e la quantità totale di HC introdotti. La selettività è influenzata dalla formulazione del catalizzatore ma dipende anche dalla specie di idrocarburi utilizzata e dai parametri di processo come la temperatura o il rapporto di ossigeno.

Diversi materiali sono stati testati per la composizione del catalizzatore, quelli che hanno presentato risultati migliori sono stati quelli a base di platino/allumina (Pt-Al₂O₃) e a base di rame/zeolite (Cu-ZSM-5). Ciascuno di questi catalizzatori presenta degli svantaggi legati al ristretto campo di temperatura di funzionamento e alla tolleranza allo zolfo. Il catalizzatore Pt/Al₂O₃ risulta il migliore per le basse temperature ma è incline alla formazione di N₂O tra i prodotti di reazione. Un altro svantaggio è costituito dalla promozione dell’ossidazione di SO₂, e dalla suscettibilità alla disattivazione dovuta allo zolfo.

2.2.4 Exhaust Gas Recirculation (EGR)

Il ricircolo dei gas combusti è una tecnologia utilizzata per ridurre le emissioni di NO_x nei veicoli diesel e benzina. Il sistema prevede la diluizione dell’aria proveniente dal compressore

con una frazione di gas esausti, la cui portata è regolata mediante una elettrovalvola (figura 2.6).

I gas combustibili, inerti alla combustione, riducono il calore specifico dei gas di combustione e la temperatura massima raggiunta in camera, inibendo così la produzione di NO_x . La riduzione del calore specifico dei gas di combustione genera una diminuzione dell'energia meccanica estraibile dal processo, e quindi una riduzione di efficienza.

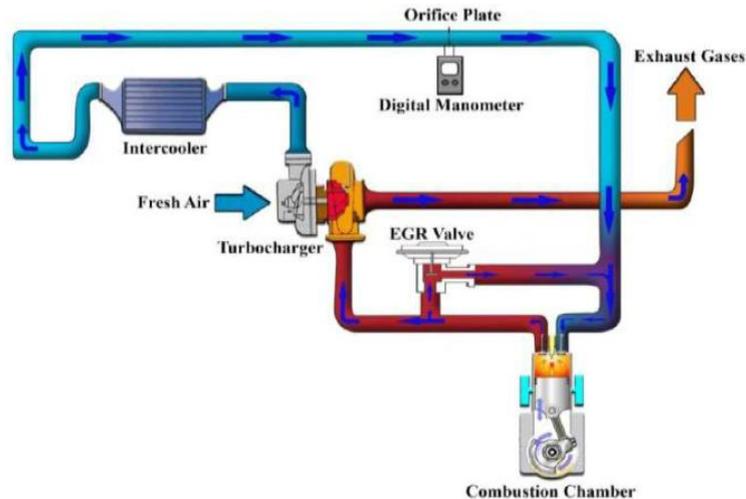


Figura 2.6 - Sistema EGR [19]

L'EGR preleva i gas di scarico dopo il passaggio nella turbina, se in configurazione a bassa pressione, o prima della turbina, se in configurazione ad alta pressione. Alcune soluzioni impiantistiche prevedono un raffreddamento dedicato dei flussi di gas esausti riciccolati, per non degradare le prestazioni del sistema.

2.2.5 Rimozione simultanea di NO_x e particolato

Come appena descritto, sono necessarie due tecnologie distinte per l'abbattimento del particolato e degli NO_x . A queste si aggiungono ulteriori dispositivi per l'abbattimento dei restanti inquinanti, permettendo così di rispettare i limiti sempre più stringenti imposti dalla normativa. Ciò ha incrementato la complessità e i costi del sistema catalitico, accompagnati da elevate perdite di carico. Da qui la necessità di sviluppare un unico sistema catalitico per la rimozione simultanea di NO_x e particolato.

Sono stati proposti due meccanismi di reazione per il sistema soot- NO_2 - O_2 (figura 2.7), il cui studio cinetico è stato condotto su un sistema catalitico di perovskite [20].

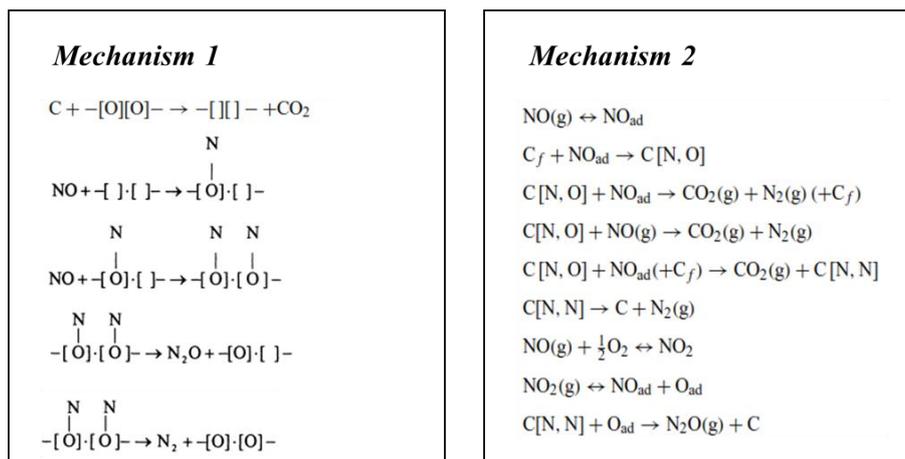


Figura 2.7 - Meccanismo di reazione proposto per il sistema soot-NO₂-O₂

Nel **meccanismo 1**, la combustione del soot porta alla formazione di CO₂ e due vacanze sulla superficie catalitica, che diventano siti attivi per l'adsorbimento di molecole di NO. Successivamente le molecole di NO si dissociano in N e O adsorbiti che portano alla formazione di N₂ o N₂O. [20]

Nel **meccanismo 2** il carbonio gioca un ruolo importante per la riduzione di NO attraverso la formazione della specie C[N, O] ottenuta grazie all'interazione tra il carbonio reattivo libero (C_f) e la molecola di NO adsorbita sulla superficie del catalizzatore. N₂ può essere prodotto dalla reazione tra C(N,O) e NO adsorbito secondo il meccanismo di Langmuir-Hinshelwood oppure dalla reazione tra C (N,O) e NO gassoso secondo il meccanismo Eley-Rideal. [8]

Il meccanismo appena descritto porta alla formazione di NO₂ che risulta molto più reattivo, rispetto a NO, per la combustione del soot. In un sistema SCR+SCF, dunque il soot promuove la riduzione di NO₂.

I catalizzatori a base di perovskite sono ottimi catalizzatori per la rimozione di NO_x e soot. La presenza del vanadio all'interno della superficie della perovskite è essenziale per elevate efficienze di abbattimento di NO_x. [8]

Recentemente anche i catalizzatori a base ceria hanno ricevuto notevoli attenzioni perché la ceria da sola o in combinazione con altri elementi quali La, Pr, Sm, Y, Zr presenta elevata attività catalitica in ambiente ricco di O₂ o di NO_x/O₂. Inoltre, nella catalisi solido-solido-gas sono importanti i punti di contatto e l'area superficiale, dunque catalizzatori a base ceria nanostrutturata riescono a soddisfare questi requisiti.

2.3 Catalizzatori

Come mostrato nel precedente capitolo, numerose sono le tecnologie impiegate per ridurre le emissioni degli inquinanti e ciascuna di esse prevede l'utilizzo di catalizzatori.

La ricerca ha focalizzato la sua attenzione su due diverse tipologie di catalizzatori: i metalli nobili, definiti anche *Platinum group metals* (PGM) e catalizzatori più economici che non prevedono l'impiego di metalli nobili e infatti sono spesso definiti *PGM free catalyst*.

Platinum group metals

I metalli nobili più utilizzati per in ambito aftertreatment sono il platino (Pt), il palladio (Pd), il rodio (Rh) e il rutenio (Ru). Tra questi, il platino è quello che presenta la maggiore attività catalitica per l'ossidazione del particolato soprattutto in presenza di ossidi di azoto. L'ossidazione avviene in modo indiretto: NO si ossida a NO₂ che successivamente ossida il particolato a CO₂. [21] Il platino presenta tuttavia alcuni svantaggi che ne possono limitare l'utilizzo in ambito automotive. Il principale problema è sicuramente l'elevata attività per l'ossidazione di SO₂ a H₂SO₄, accompagnato dal costo elevato. L'aggiunta di Pd, pur riducendo efficacemente l'ossidazione di SO₂, aumenta la temperatura di rigenerazione del filtro. Per massimizzare la conversione di NO è opportuno quindi utilizzare combustibili con la minor quantità di zolfo, tuttavia vi sono alcuni autori che mostrano come la presenza di zolfo può aumentare l'ossidazione del soot. [22].

PGM-free catalyst

Negli ultimi anni la ricerca ha sviluppato catalizzatori più economici e efficienti. Appartengono a questa categoria gli ossidi dei metalli di transizione, ad esempio Co-K-Mo [23], K-Co e K-Cu [24], oppure gli ossidi di terre rare, come i catalizzatori a base di ceria.

2.4 L'ossido di cerio (IV)

L'ossido di cerio (IV) o ceria (CeO_2) è un valido sostituto di metalli nobili in quanto si comporta contemporaneamente da supporto e da catalizzatore. Infatti, utilizzato da solo o in combinazione con altri metalli o ossidi metalli, presenta un'elevata reattività in molte reazioni quali la reazione di water gas shift, steam reforming, abbattimento di VOC e la combustione del particolato.

La reattività della ceria è correlata al suo potere ossidante e alla capacità di trattenere e rilasciare facilmente molecole di ossigeno, proprietà legate alla struttura molecolare della ceria stessa.

Il cerio infatti, grazie alla configurazione elettronica $4f^25d^06s^2$, presenta due possibili stati di ossidazione: +3 (Ce_2O_3) e +4 (CeO_2), inoltre i dati termodinamici indicano un'instabilità della ceria in presenza di ossigeno. Pertanto, la capacità di passare dallo stato di ossidazione Ce^{+3} a Ce^{+4} e l'elevata reattività superficiale con l'ossigeno, conferiscono a questo materiale un'elevata attività catalitica senza modificare la sua integrità strutturale.

La capacità riducente della ceria è misurata attraverso la sua *oxygen store capacity* (OSC) che è definita come la quantità di ossigeno che può essere stoccata e rilasciata durante un normale ciclo di ossido-riduzione. In presenza di una bassa concentrazione di inquinanti il cerio presenta stato di ossidazione Ce^{+4} . Quando la concentrazione di inquinante aumenta, l'ossigeno è rilasciato e diventa disponibile per la conversione di particolato. Il cerio in tal caso raggiunge lo stato di ossidazione Ce^{+3} , creando delle vacanze per lo stoccaggio di ossigeno.

Moulijn and Kapteijn [25] hanno proposto un meccanismo di reazione per l'ossidazione del carbonio con molecole che contengono ossigeno come O_2 , H_2O , NO e CO_2 . Il meccanismo di reazione può essere suddiviso in due step: trasferimento di molecole di ossigeno dalla fase gas alla superficie carboniosa, con formazione del complesso SOC (surface oxygen complex) e successiva decomposizione di tale complesso con rilascio di CO o CO_2 . A. Bueno-López [26] ha utilizzato il meccanismo appena descritto per proporre un meccanismo di reazione per l'ossidazione del particolato nei motori diesel. La molecola che potrebbe reagire con il soot è O_2 , tutte le altre molecole come H_2O , CO_2 e NO presentano una reattività troppo bassa per poter interagire direttamente con il soot. Tuttavia, la molecola di NO potrebbe essere ossidata a NO_2 che è molto più reattiva. Sono stati proposti due meccanismi: “*Active oxygen mechanism*” e “*NO₂ assisted mechanism*”. [26]

Active oxygen mechanism

I gas di scarico di un motore diesel sono ricchi di ossigeno e la ceria è in grado di scambiare ossigeno con la fase gassosa. Questo processo porta alla formazione di una specie molto reattiva contenente ossigeno, che può ossidare molto efficacemente il soot. (figura 2.8) [26]

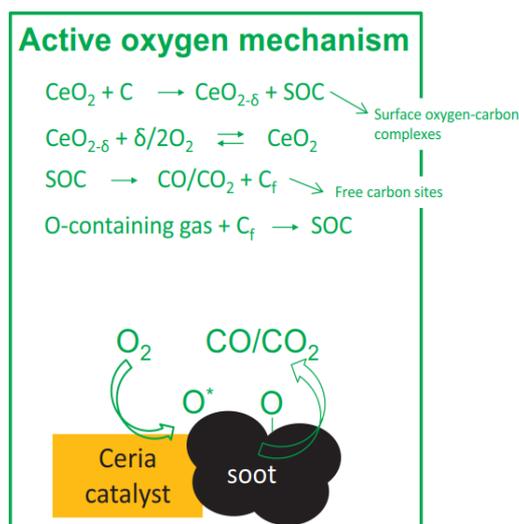


Figura 2.8 - Schema del meccanismo di combustione del soot denominato "Active oxygen mechanism" [26]

NO₂-assisted mechanism

La ceria è in grado di ossidare NO a NO₂ a una temperatura di circa 300°C. Il complesso superficiale ossigeno-carbonio (SOC) prodotto dall'ossidazione di NO₂, si decompone e produce CO/CO₂ (figura 2.9). I siti liberi creati saranno adatti per il chemiassorbimento di ulteriori molecole ossidanti. [26]

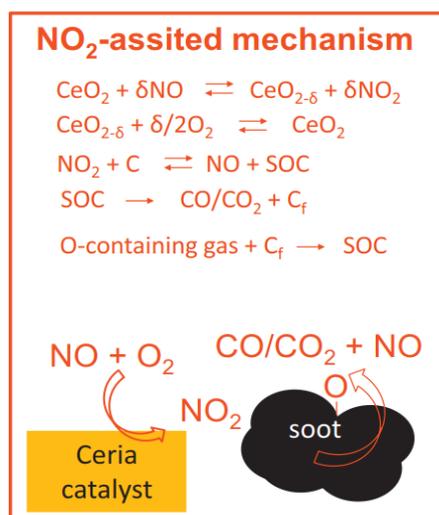


Figura 2.9 - Schema del meccanismo di combustione del soot denominato "Active oxygen mechanism" [26]

2.4.1 Drogaggio

L'ossido di cerio presenta elevate proprietà catalitiche se utilizzato da solo, tuttavia il dopaggio può incrementare le sue proprietà fisiche e catalitiche aumentando la sua stabilità termica, la sua oxygen store capacity e la mobilità dell'ossigeno [26]. Una delle principali problematiche è l'invecchiamento termico, infatti le elevate temperature in gioco sinterizzano la superficie del materiale, questo genera un aumento della dimensione dei cristalliti e una diminuzione dell'aria superficiale. Dai numerosi studi condotti per comprendere l'influenza dei dopanti sulle proprietà della ceria, risulta evidente che l'aggiunta di Pr, La e Zr migliorano la stabilità termica

dell'ossido di cerio [26]. Nel presente lavoro di tesi è desiderata l'inclusione degli elementi dopanti nel reticolo piuttosto che la formazione di co-ossidi in superficie (figura 2.10)

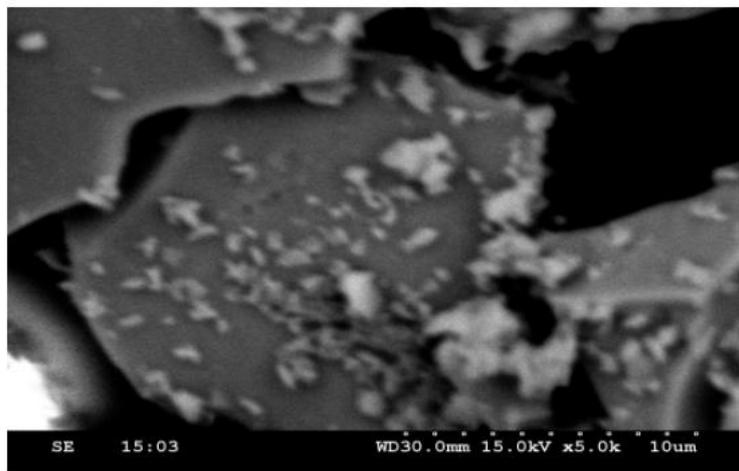


Figura 2.10 - Immagine SEM di un campione di CeO_2 - ZrO_2 sulla cui superficie sono disperse particelle di CuO

La sostituzione di Ce^{4+} con Zr^{4+} favorisce inoltre la formazione di difetti superficiali, poiché lo ione Zr^{4+} ha un raggio più piccolo se comparato con Ce^{4+} e incrementa la formazione di siti liberi per l'ossigeno [27]. Ricerche recenti suggeriscono che l'incorporazione di metalli di transizione, soprattutto il rame, può migliorare le proprietà catalitiche dell'ossido di cerio. L'incorporazione dello ione Cu^{2+} nel reticolo della ceria, favorisce la creazione di più difetti strutturali che accelerano la diffusione dell'ossigeno e inducono la formazione di specie attive contenenti ossigeno che sono responsabili dell'ossidazione del soot. [28] La formazione di difetti nel reticolo è dovuto alla dimensione dello ione Cu^{2+} il cui raggio, paria a 0.072 nm, è inferiore rispetto a quello dello ione Ce^{4+} . L'incorporazione dello ione Cu^{2+} limita inoltre la sinterizzazione del materiale poiché limita l'accrescimento dei cristalliti. [29]

Anche il praseodimio ha mostrato effetti positivi sulle proprietà della ceria. Come la ceria, l'ossido di praseodimio (Pr_6O_{11}) presenta una struttura cristallina fluoritica con le stesse dimensioni, pertanto anche il praseodimio presenta due possibili stati di ossidazione: Pr^{3+} e Pr^{4+} . Questo conferisce agli ossidi ceria-praseodimio elevata mobilità dell'ossigeno e prestazioni elevate per la combustione del soot. [30]

2.4.2 Morfologia

La scelta dei materiali per la formulazione di un catalizzatore non è l'unico parametro che ne influenza le prestazioni. L'efficienza di combustione infatti dipende anche dalle condizioni di contatto tra catalizzatore e soot. Sono possibili due tipologie di contatto: "tight", in cui vi è un contatto intimo tra particolato e catalizzatore, e "loose". Non è possibile ottenere nelle normali condizioni di funzionamento del motore la tipologia di contatto definita "tight", a causa delle differenti dimensioni tra le particelle di soot e catalizzatore. Per questo motivo recentemente numerose strutture della ceria come nanocubi, nanofibre, stelle, nanorods sono state sviluppate con l'obiettivo di massimizzare l'interazione soot-catalizzatore (figura 2.11). [31]

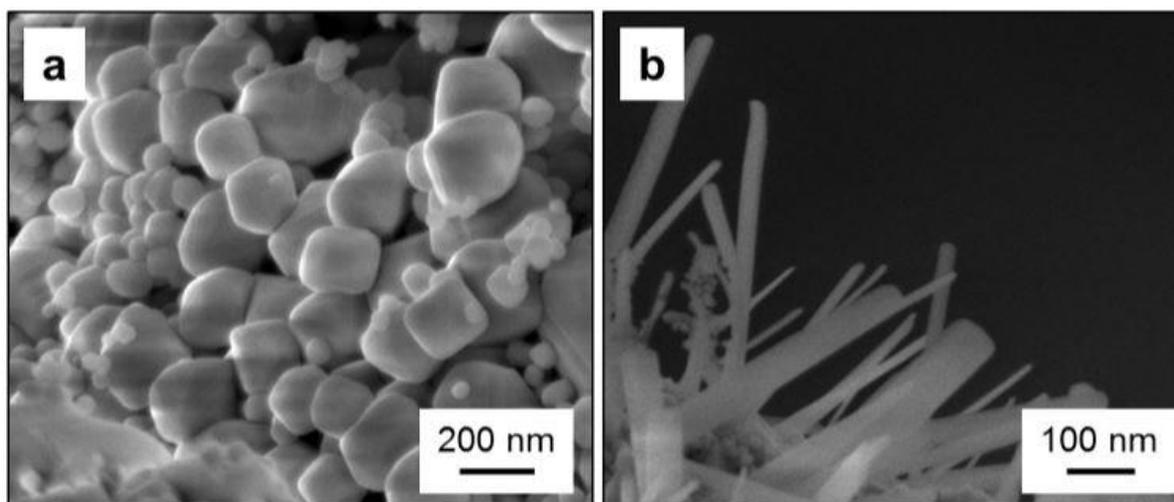


Figura 2.11 - Immagini FESEM di nanocubi (a) e rods (b) [32]

Le strutture fibrose della ceria, pur non avendo un'area superficiale specifica elevata, hanno mostrato degli ottimi risultati in termini di prestazioni anche rispetto a catalizzatori a base di ceria ottenuti mediante sintesi SCS e che presentano un'area superficiale specifica maggiore. [33]

L'ossidazione del soot tuttavia non dipende solo dai punti di contatto soot-catalizzatore, ma anche dalla quantità di ossigeno contenuta nei gas di scarico che può essere adsorbito. Dunque, massimizzare i punti di contatto non è sufficiente a garantire prestazioni elevate, ma è necessaria anche un'elevata area superficiale specifica per poter adsorbire maggiori quantità di ossigeno. Per tale motivo *P.Miceli et al.*[33] hanno sviluppato una morfologia tridimensionale definita “ Self-Assembled Stars” (SAS), costituita da una struttura self-assembled di rods (figura 2.12). Questa struttura offre uno spazio concavo per inglobare maggiori quantità di soot, ma allo stesso tempo possiede un'elevata area specifica superficiale che permette un maggiore adsorbimento di ossigeno, migliorando in tal modo le sue prestazioni anche a basse temperature. [34]

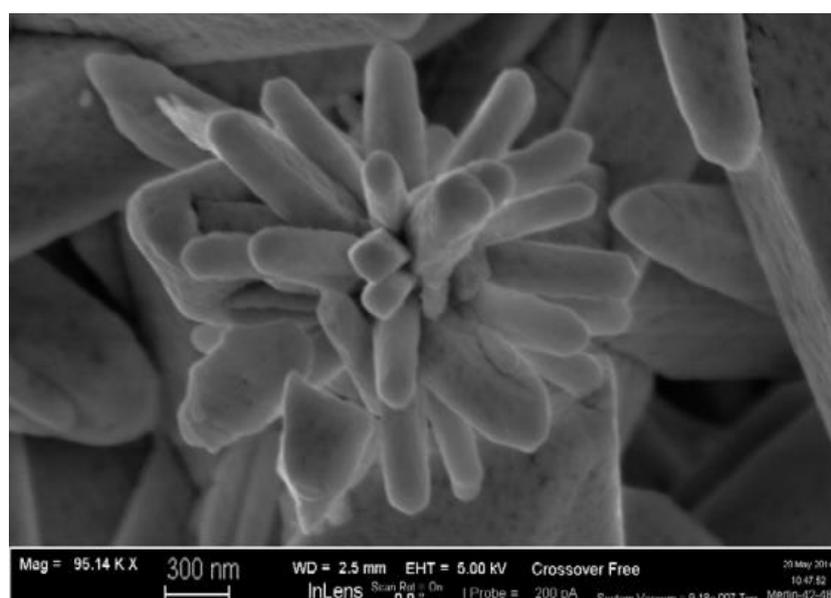


Figura 2.12 -Immagine FESEM di un campione SAS [34]

Self-assembly

Il “Self-assembly” è un processo in cui un sistema disordinato di componenti forma una struttura organizzata grazie ad interazioni locali non-covalenti tra i componenti del sistema [35]. Può essere spontaneo, in cui i componenti si riarrangiano per formare strutture con una minore energia, oppure guidato dall'utilizzo di un template per ottenere una struttura specifica che conferisca nuove proprietà al materiale.

In natura vi sono diversi esempi di self-assembly come la struttura del DNA, delle proteine che formano la membrana cellulare oppure i virus, costituiti da proteine e acidi nucleici che manifestano la loro funzionalità grazie al self-assembly.

In scienza dei materiali il self-assembly è utilizzato invece per ottenere nuovi materiali o per migliorarne le proprietà. Nel presente lavoro di tesi è stato utilizzato il concetto di “Templated self-assembly”: mediante l'utilizzo di un surfattante cationico, il bromuro di cetil-trimetilammonio (CTAB), è stato possibile ottenere una morfologia tridimensionale dell'ossido di cerio IV.

In una soluzione acquosa, al di sopra della concentrazione critica micellare, il surfattante si assembla in micelle di diverse forme e dimensioni a seconda della natura chimica del surfattante. Incrementando ulteriormente la sua concentrazione, le micelle assumono forme differenti e, attraverso l'utilizzo di una diagramma di fase (figura 2.13), è possibile determinare la concentrazione del surfattante per ottenere la forma delle micelle desiderata. Nel caso in esame l'utilizzo di un surfattante permette di ottenere al termine della sintesi un materiale con la morfologia ricercata. Durante il processo di nucleazione infatti le micelle orientano le molecole del precursore inorganico, nel caso in esame è il cloruro di cerio, permettendo così la formazione della morfologia tridimensionale ricercata.

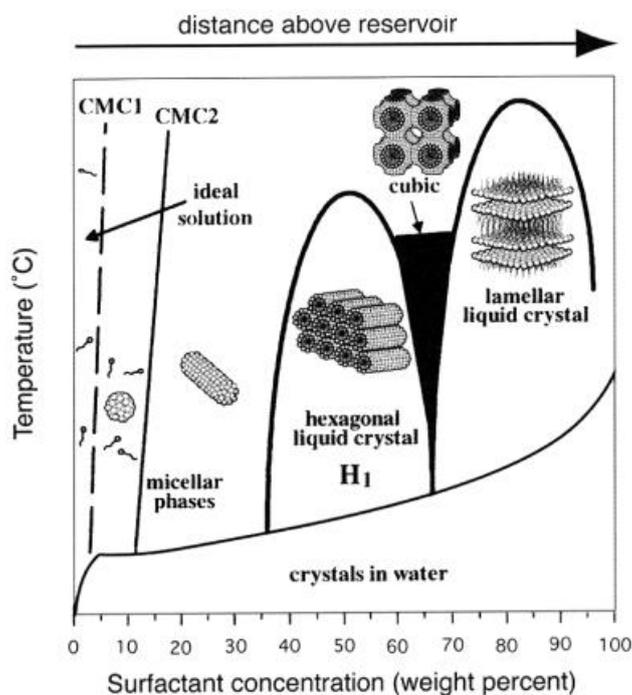


Figura 2.13 - Diagramma di fase del CTAB in soluzione acquosa. Sono evidenti le diverse forme e dimensioni delle micelle in funzione della concentrazione del surfattante [36]

3. MATERIALI E METODI

Come mostrato nei capitoli precedenti, i catalizzatori a base di ceria risultano essere una valida alternativa per i catalizzatori PMG, inoltre la loro morfologia e l'eventuale presenza di elementi dopanti ne influenza le prestazioni.

Il presente lavoro di tesi nasce dall'esigenza di studiare la morfologia definita "Self-Assembled Stars" dell'ossido di cerio. Nello specifico è stata approfondita la metodologia di sintesi, con lo scopo di valutare quali parametri operativi influenzino la nucleazione e la crescita delle strutture self-assembled e quanto la modifica di tali parametri influenzi anche prestazioni catalitiche. Grazie ai risultati riportati in letteratura, sono stati individuati inoltre due elementi dopanti: zirconio (Zr) e rame (Cu). Successivamente sono stati sintetizzati tre campioni contenenti i suddetti elementi per valutare come e quanto la presenza di dopanti influenzi le proprietà e le prestazioni del catalizzatore.

3.1 Reagenti

Durante la fase sperimentale sono stati impiegati i reagenti riportati in tabella.

Tabella 3.1 - Elenco reagenti impiegati

Reagente	Formula	CAS	Fornitore
Cloruro di Cerio eptaidrato	$CeCl_3 \cdot 7H_2O$	18618-55-8	Aldrich
Nitrato di cerio esaidrato	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	10294-41-4	Aldrich
Bromuro di cetil trimetilammonio	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	57-09-0	Sigma
Ossinitrato di zirconio idrato	$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	14985-18-3	Aldrich
Nitrato di rame triidrato	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	10031-43-3	Sigma-Aldrich
Urea	$CO(NH_2)_2$		Carlo Erba

3.2 Metodi di sintesi

Durante la sperimentazione sono state adottate due differenti tipologie di sintesi.

3.2.1 Solution Combustion Synthesis (SCS)

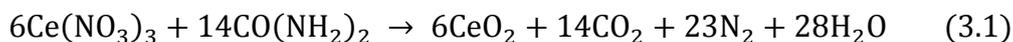
Materiali

- Becher da 250 ml
- Crogiolo
- Ancoretta
- Forno
- Agitatore magnetico

Procedimento

La sintesi SCS è la sintesi più semplice e breve tra quelle impiegate. Sono stati pesati 1.96 g di nitrato di cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) e 0.84 g di urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), miscelati successivamente con 50 ml di acqua distillata. La soluzione così formata è stata inserita in un becher posto su un agitatore magnetico per renderla omogenea. La soluzione omogenea è stata successivamente trasferita in un crogiolo e inserita in forno a una temperatura costante di 550°C per 10 minuti. Il procedimento standard richiede una temperatura pari a 650°C , tuttavia, a seguito di numerose sintesi a questa temperatura, la rottura sistematica dei crogioli in dotazione ha reso necessario ridurre la temperatura a 550°C .

La reazione endotermica di trasformazione del nitrato in ossido (3.1) avviene grazie alla combustione esotermica dell'urea che fornisce il calore necessario. In questa tipologia di sintesi non è possibile regolare la dimensione e la struttura dell'ossido di cerio.



Al termine del processo è stata ottenuta una sostanza polverulenta gialla, colore caratteristico dell'ossido di cerio. Il campione ottenuto ha subito un processo di degreening per 4h a 400°C . Il processo di degreening permette di stabilizzare termicamente il campione in modo tale da poterne testare le prestazioni.

3.2.2 Self-Assembled stars

Materiali

- 2 becher da 250 ml
- Burette + imbutino
- Ancorette
- Pinza
- Falcon da 50 ml
- Beuta codata da 1L
- Carta filtro
- Crogiolo
- Pompa
- Reattore Parr

Procedimento

La struttura Self-Assembled Stars è ottenuta mediante una sintesi più complessa della precedente e che si suddivide in diversi step. Sono state preparate inizialmente due soluzioni:

- Soluzione 1: 10 nmol (3.645g) di CTAB in 100 ml di acqua distillata.
- Soluzione 2: 20 nmol (7.452g) di cloruro di cerio ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in 100 ml di acqua distillata.

Le due soluzioni sono state inserite in due becher distinti posti su agitatori magnetici per renderle omogenee. Successivamente, mediante l'utilizzo di una buretta e un imbutino, è stato effettuato il dropping della soluzione 2 nella soluzione 1.

Dopo 1 h di stirring, sono stati aggiunti 80 nmol (4.804g) di urea e stirring per altre 3h. La soluzione così formata è stata trasferita in un reattore batch agitato Parr Instrument, dotato di camicia di riscaldamento, in cui è possibile effettuare il trattamento idrotermale a 120 °C per 24h, trascorse le quali la camicia di riscaldamento è stata spenta e la soluzione è rimasta in reattore senza camicia per altre 24h. Il trattamento idrotermale induce la precipitazione dell'ossido formato a seguito della sintesi, tuttavia per garantire una migliore separazione è necessario centrifugare a 3000 rpm per 30 minuti.

Successivamente si procede con la filtrazione eseguita mediante l'ausilio di una beuta codata e di una pompa, dividendo così il prodotto desiderato dalla fase liquida. Al termine della filtrazione sono stati eseguiti lavaggi con acqua, per eliminare residui di CTAB, e etanolo per eliminare residui di acqua e poter rimuovere facilmente la polvere depositata sul filtro.

Il prodotto ottenuto è stato inserito in forno a 80°C per essiccarlo e poi sottoposto ad un trattamento termico a 400°C per 4h per eliminare eventuali composti clorurati presenti nel campione. Infine, il campione ottenuto ha subito un processo di degreening a 600°C per 4h.

Il procedimento appena descritto è stato riprodotto tal quale per sintetizzare il campione SAS24 utilizzato come campione di riferimento, tuttavia sono state apportate alcune modifiche alla procedura per valutare l'influenza dei parametri operativi sulle proprietà catalitiche. La tabella seguente riassume tutte le sintesi eseguite e i parametri operativi modificati.

Tabella 3.2 - Schema riassuntivo delle sintesi eseguite e dei parametri operativi modificati durante la sintesi

Sintesi	Parametri Operativi
SCS550	Temperatura di sintesi 550°C
SAS24	Bianco
SAS12	Tempo di residenza nel reattore 12 h
SAS24T	Temperatura di reazione a 180°C
SAS24CTAB	Concentrazione di CTAB in rapporto 3:2 (mol_CTAB/mol_CeCl ₃)
SAS24@600	Temperatura di trattamento termico
SAS24ZrCu	Dopaggio con Zr (2%) e Cu (20%)
SAS24Zr	Dopaggio con Zr (2%)
SAS24Cu	Dopaggio con Cu (20%)

3.2.2.1 Sistema di reazione

Il sistema impiegato per la sintesi della CeO₂ SAS è il reattore batch agitato 4540 della Parr Instruments. (figura 3.1)



Figura 3.1 - Reattore Parr 4540

Il reattore è costituito da un Vessel con una capacità di 600 ml all'interno del quale sono inseriti i reagenti. Il sistema è dotato di una girante che permette la miscelazione continua dei reagenti e di una camicia di riscaldamento attraverso cui è possibile regolare la temperatura interna al reattore. Un controllore esterno permette di settare la temperatura di sintesi e monitorare i valori di temperatura e pressione. Il corpo di testa fisso è costituito da numerosi elementi tra cui un manometro che fornisce la pressione interna al reattore e la termocoppia che misura la temperatura. Il Vessel è agganciato al corpo di testa attraverso un morsetto ad anello diviso in due sezioni, dotato di bulloni e di un anello compressione captivo. Le sezioni del morsetto scivolano in posizione sui lati senza interferire con i raccordi di testa.

3.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

L'attività catalitica di un materiale solido è strettamente legata alle sue proprietà fisiche e chimiche. La caratterizzazione di un catalizzatore dunque ha un ruolo fondamentale nello sviluppo del catalizzatore e delle sue performance.

3.3.1 Porosimetria

La catalisi è un fenomeno chimico influenzato dalla struttura superficiale dei materiali. La microstruttura di un catalizzatore solido è definita attraverso tre proprietà: area superficiale specifica (SSA), porosità e distribuzione dei pori. La misura di questi parametri sfrutta il fenomeno dell'assorbimento fisico di un fluido su una superficie solida. Nello specifico si studia l'andamento della quantità di fluido che viene adsorbita e desorbita al variare della pressione. Successivamente i dati sono elaborati con opportuni modelli di calcolo al fine di ricavare le informazioni desiderate.

3.3.1.1 Area superficiale specifica

Molti catalizzatori di importanza applicativa presentano elevata porosità e superficie specifica. Quest'ultima rappresenta l'area superficiale per unità di massa e risulta essere un parametro importante per un catalizzatore poiché la sua reattività è spesso influenzata dall'area superficiale totale disponibile.

Per calcolare l'area superficiale specifica è stato utilizzato il metodo BET (Brunauer-Emmett-Teller) che può essere considerato un'estensione della teoria di Langmuir sulla cinetica dell'assorbimento in un monostrato. L'assorbimento fisico infatti è un fenomeno termodinamicamente favorito in cui le molecole del gas, in genere azoto, poiché non interagiscono tra loro ma solo con l'adsorbente, urtano contro le pareti del solido, vengono adsorbite e poi desorbite. L'equilibrio è raggiunto quando la velocità di condensazione è uguale alla velocità di evaporazione, ottenendo la formazione di una superficie uniforme detta monostrato.

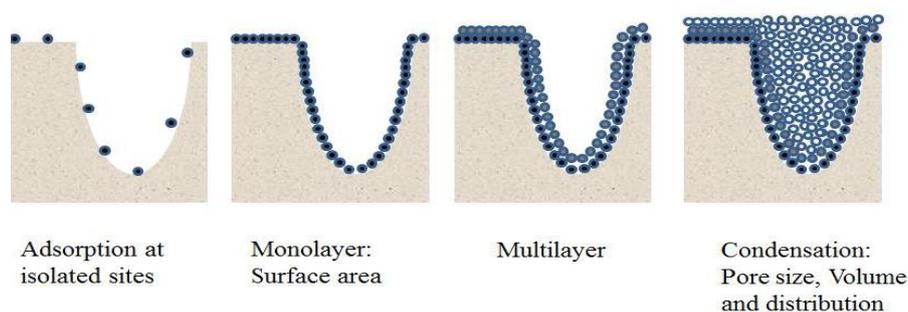


Figura 3.2 - Descrizione fenomeno di assorbimento multistrato [37]

Aumentando il valore della pressione, dopo la formazione del monostrato si assiste alla deposizione di strati multipli finché il gas non condensa nei pori occupandone l'intero volume (figura 3.2). Le molecole del primo strato infatti sono considerate i siti del secondo strato su cui nuove molecole possano adsorbirsi.

Diagrammando la quantità di gas adsorbita/desorbita in funzione della pressione normalizzata alla pressione di vapore saturo, si delinea l'isoterma di assorbimento. Le isoterme di

adsorbimento sono state suddivise, secondo la classificazione IUPAC, in cinque tipologie differenti a seconda della loro forma che dipende dalla dimensione dei pori e dalla temperatura del sistema (figura 3.3).

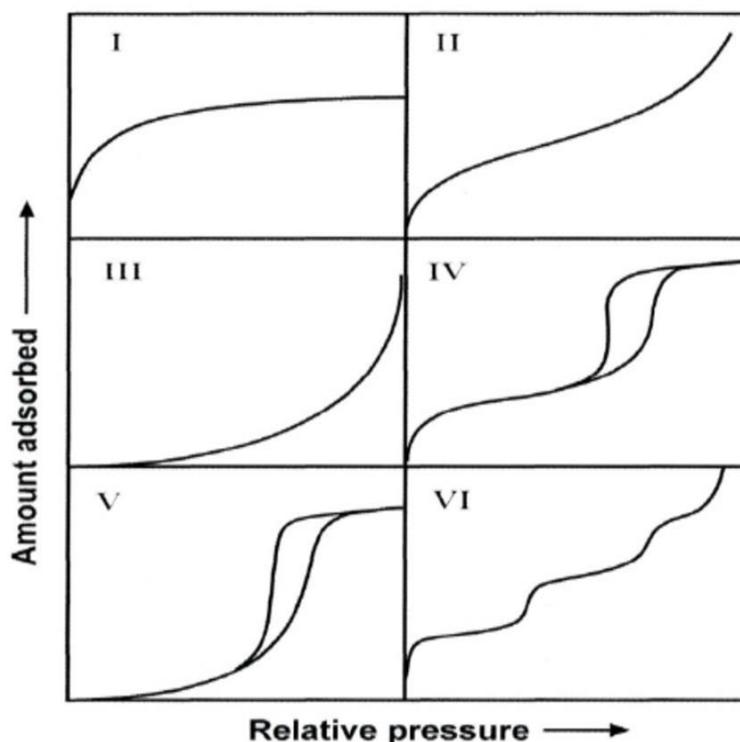


Figura 3.3 - Isotherme di adsorbimento secondo la classificazione IUPAC [38]

Osservando la forma assunta dall'isoterma di assorbimento è possibile comprendere la forma dei pori, infatti la forma dell'isteresi riflette la struttura del materiale e fornisce informazioni riguardo la presenza di mesopori o micropori e la loro geometria (figura 3.4). [8]

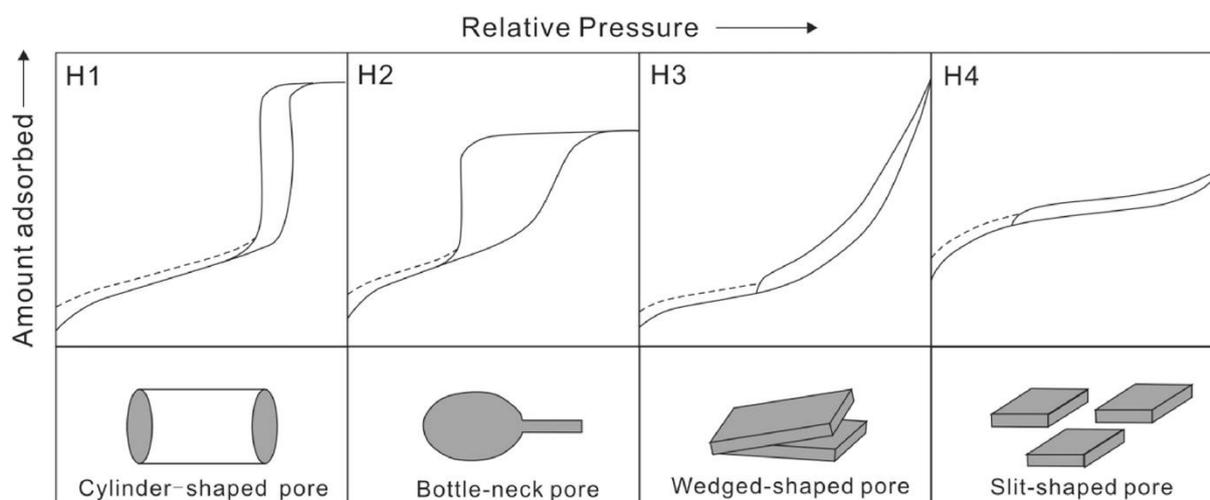


Figura 3.4 - Classificazione delle curve di assorbimento/desorbimento correlate alla forma dei pori [39]

Dall'isoterma di assorbimento è possibile calcolare il volume del monostato. Questo è utilizzato per determinare l'area superficiale specifica e, per valutare il suo valore, la teoria BET sfrutta l'omonima equazione (3.2).

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n \left(\frac{1-p}{p^0} \right)} = \left(\frac{1}{n_m C} \right) + \left[\frac{(C-1)}{n_m C} \right] \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (3.2)$$

dove n_m rappresenta la capacità del monostato e C è una costante empirica. È possibile ricavare l'area superficiale specifica noto il valore di n_m , l'area σ occupata da ciascuna molecola di azoto (0.162 nm^2) e la massa del campione esaminato (3.3).

$$A_{BET} = \frac{n_m N_a \sigma}{W} \quad (3.3)$$

3.3.1.2 Porosità e distribuzione dei pori

Un'elevata area superficiale tuttavia non è sinonimo di un'elevata attività catalitica poiché i reagenti devono raggiungere i siti attivi e quindi le dimensioni dei pori e dei reagenti possono essere un elemento limitante per la diffusione durante il processo catalitico. Per tale motivo è importante determinare anche il volume dei pori e la distribuzione della dimensione degli stessi. È possibile sfruttare anche in questo caso il fenomeno dell'assorbimento e desorbimento fisico dell'azoto nei pori, valutando però il volume del condensato. Il metodo di calcolo utilizzato in questo lavoro di tesi è il metodo di integrazione numerica BJH (Barrett, Joyner, Halenda) basato sull'equazione di Kelvin (3.4) che correla il raggio dei pori con la pressione relativa p/p^0 in corrispondenza della quale si ha condensazione capillare dell'azoto.

$$\ln \frac{p}{p^0} = \frac{2\gamma V_L}{r_k RT} \quad (3.4)$$

dove r_k è il raggio di Kelvin.

Il metodo BJH si fonda su due ipotesi fondamentali: pori di forma cilindrica e l'adsorbato trattenuto dall'adsorbente attraverso adsorbimento fisico sulla parete dei pori e condensazione capillare all'interno dei pori. All'interno di un poro quindi è presente, secondo il modello, uno strato di liquido adsorbito alla parete di spessore 't' e un capillare liquido di raggio r_k che segue la legge di Kelvin. La dimensione di ciascun poro è determinata attraverso la seguente equazione.

$$r_p = r_k + t \quad (3.5)$$

Sperimentalmente per determinare la porosimetria dei campioni analizzati, è stato utilizzato il TriStar II 3020 Micromeritics. L'apparecchiatura presenta una sezione di degasaggio dei campioni, una sezione in cui si esegue l'analisi, una pompa da vuoto e un computer attraverso cui è possibile inserire gli input e ottenere il report dell'analisi. Nello specifico la sezione di degasaggio presenta sei postazioni che possono lavorare contemporaneamente e il degasaggio per questo lavoro di tesi è stato effettuato a 200°C per 2h. La sezione di analisi presenta tre

alloggiamenti e dunque è possibile analizzare fino ad un massimo di tre campioni in contemporanea. Il portacampione utilizzato è una buretta sul fondo della quale alloggia il campione che deve essere analizzato.

3.3.2 XRD

La diffrazione a raggi X è una tecnica analitica non distruttiva utilizzata per la caratterizzazione strutturale di un materiale. L'analisi permette di determinare qualitativamente e quantitativamente le fasi presenti nel campione e inoltre di eseguire uno studio strutturale-cristallografico valutando le dimensioni, la forma e le caratteristiche della cella elementare.

I raggi X sono onde elettromagnetiche con una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza della distanza interatomica e sono in grado di penetrare in profondità nel materiale, tuttavia, avendo un basso coefficiente di assorbimento, generano fenomeni di diffrazione che permettono di avere informazioni sulle posizioni atomiche e sulla loro natura.

La diffrazione è un effetto combinato di due fenomeni fisici: la diffusione (scattering) e l'interferenza.

La diffusione è l'interazione tra un'onda elettromagnetica e la materia. Vi sono due tipologie di scattering. La prima è definita scattering elastico in cui i fotoni della radiazione incidente sono deviati in tutte le direzioni senza perdita di energia, la seconda è definita scattering non-elastico in cui i fotoni cedono parte della loro energia e questo non produce interferenza.

Le onde diffuse danno origine ad interferenze distruttive o costruttive nello spazio, infatti in un materiale cristallino i fasci diffusi si combinano costruttivamente solo in alcune direzioni.

Il modello matematico su cui si basa l'analisi è la legge di Bragg (3.6) che ha proposto un modello semplificato della diffrazione approssimandola ad un semplice fenomeno di riflessione.

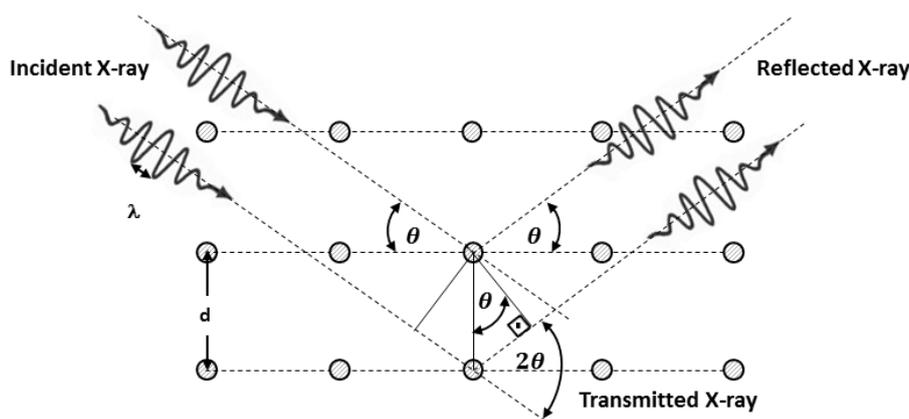


Figura 3.5 - Diffrazione di Bragg [https://www.researchgate.net/Figure-B2-Diagram-of-Braggs-law_fig51_283068066. (accessed 5 Sep, 2018)]

Considerando due piani reticolari adiacenti, parzialmente riflettenti, equivalenti e posti ad una distanza d , due raggi X monocromatici con lunghezza d'onda λ , incidenti sotto un angolo θ rispetto a tali piani, interferiscono in modo costruttivo se la differenza di cammino tra raggi riflessi dai due piani è uguale ad un numero intero di lunghezza d'onda.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.6)$$

dove d_{hkl} rappresenta la distanza interplanare della famiglia di piani reticolari definiti dagli indici di Miller.

Il risultato di un'analisi XRD è uno spettrogramma costituito da picchi aventi diversa intensità e posizioni angolari in relazione alle diverse fasi presenti nel campione esaminato. Lo spettrogramma costituisce 'impronta digitale' del materiale e da cui è possibile ricavare e informazioni quali l'identificazione delle fasi, concertazione delle fasi e dimensione dei cristalliti.

3.3.2.1 Analisi qualitativa

L'analisi qualitativa ha come obiettivo l'identificazione delle fasi presenti ed è strettamente correlata alla posizione dei picchi nello spettrogramma. L'interpretazione dello spettrogramma può essere eseguita per confronto con gli spettrogrammi standard contenuti nel *Powder Diffraction File* (PDF), un archivio elettronico che contiene informazioni per più di 300000 fasi inorganiche ed organiche.

3.3.2.2 Dimensione dei cristalliti

La dimensione dei cristalliti è determinata mediante il metodo di Debye-Scherrer. Il metodo prevede il calcolo dell'ampiezza a metà altezza del picco (FWHM) attraverso lo spettrogramma e successivamente tale valore è inserito nell'equazione di Debye-Scherrer (3.7).

$$D = 0.9 \frac{\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (3.7)$$

D=dimensione dei cristalliti in Å

λ = lunghezza d'onda della radiazione X utilizzata per la misura in Å

θ = angolo del picco di diffrazione in °

FWHM = larghezza a metà altezza del picco di diffrazione in radianti

Il calcolo è eseguito per ciascun picco e noti tali valori si determina la dimensione media dei cristalliti.

3.3.3 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), nota anche con l'acronimo ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), è una tecnica di spettroscopia fotoelettronica attraverso cui è possibile determinare la composizione chimica superficiale di un materiale, nello specifico identifica le fasi superficiali presenti, lo stato di ossidazione degli elementi coinvolti nell'analisi e i legami chimici.

La tecnica XPS si basa sull'effetto fotoelettrico, durante l'analisi infatti la superficie del campione è irradiato con una sorgente di raggi X monocromatica e i fotoni interagiscono con gli elettroni degli atomi trasferendo la loro energia agli elettroni stessi. Se l'elettrone assorbe sufficiente energia, esso lascia la superficie del campione generando così un fotoelettrone con una determinata energia cinetica. Quest'ultima può essere valutata mediante l'equazione 3.8.

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad (3.8)$$

dove $h\nu$ rappresenta l'energia della radiazione incidente, E_B è l'energia di legame dell'elettrone e Φ è la "funzione lavoro" del sistema XPS.

A causa del fenomeno di fotoemissione indotto dai raggi X, nei livelli energetici più interni, definiti livelli di *core*, si creano delle lacune il cui decadimento avviene con il riempimento da parte di elettroni provenienti da livelli energetici più esterni. Vi sono due diverse modalità di decadimento: radioattivo e non radioattivo.

Nel primo caso l'elettrone di un livello energetico superiore riempie la lacuna cedendo energia in eccesso sotto forma di fotone. In tal caso si parla di **fluorescenza dei raggi X**.

Nel secondo caso invece, l'energia in eccesso disponibile dopo il riempimento della lacuna, è trasferito ad un elettrone di un livello energetico superiore che viene a sua volta emesso. Il processo prende il nome di **emissione di Auger**. È evidente dunque che gli elettroni emessi sono elettroni che provengono dagli strati superficiali del materiale, poiché, sebbene i raggi X riescono a penetrare il materiale fino ad alcuni μm , il cammino libero dell'elettrone è ridotto a pochi nm e dunque solo gli elettroni superficiali sono emessi. Questo spiega perché l'analisi XPS è una tecnica che permette di comprendere determinare la composizione chimica del materiale.

La strumentazione dell'analisi XPS prevede: una sorgente di raggi X, un analizzatore emisferico e un rivelatore (figura 3.6).

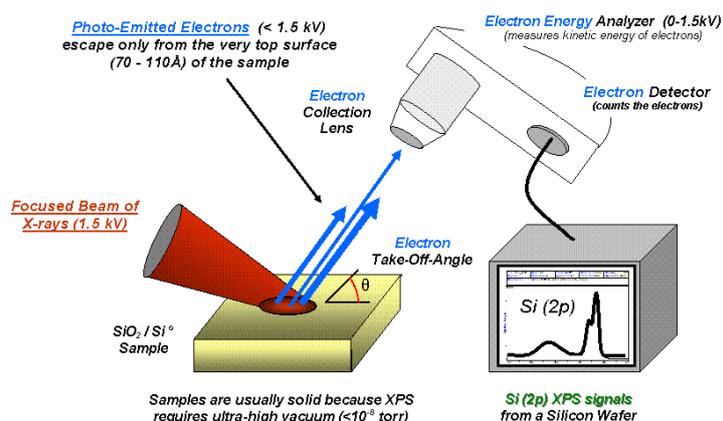


Figura 3.6 - Schema di un sistema XPS

La sorgente di raggi X è un anodo metallico, come Al o Mg, che genera una radiazione monocromatica. È possibile tuttavia utilizzare una sorgente di radiazioni sincrotrone, attraverso cui si ottiene un fascio con maggiore intensità incidente ed è inoltre possibile modularne la lunghezza d'onda.

L'analizzatore invece ha lo scopo di accelerare o decelerare i fotoelettroni emessi di una certa quantità di energia definita. Grazie alla differenza di energia misurata tra ingresso e uscita dell'analizzatore, si determina l'energia posseduta dal fotoelettrone.

Al termine dell'analizzatore vi è un rivelatore che amplifica il segnale dei fotoelettroni fino a valori misurabili di corrente

Il risultato dell'analisi è un grafico bidimensionale su cui è riportata l'intensità dei fotoelettroni in funzione dell'energia di legame E_B . Ogni atomo presenta valori specifici di energia di legame

e la posizione dei picchi fotoelettronici presenti nello spettro è correlabile a valori di E_B caratteristici dell'elemento. Questo permette l'identificazione qualitativa degli elementi presenti nel campione.

Lo spettro XPS presenta una struttura primaria e una struttura secondaria.

Alla **struttura primaria** appartengono i picchi relativi ai livelli di core e i picchi relativi alla serie di Auger. I livelli di *core* sono caratteristici dell'elemento e sono tutti i picchi con energia di legame superiore a 20 eV. La posizione dei picchi corrispondenti ai livelli di core può subire uno spostamento in energia di qualche eV (*chemical shifts*) a seconda dell'intorno chimico o dello stato di ossidazione, individuando così lo stato chimico dell'elemento.

I livelli energetici che presentano momento angolare non nullo presentano nello spettrogramma un doppietto (*spin-orbit splitting*), generato dall'accoppiamento spin-orbita. Quando infatti il momento angolare è diverso da zero, sono possibili due diversi valori del momento angolare quantico totale j .

$$j = l \pm s$$

dove s è il numero quantico del momento angolare di spin.

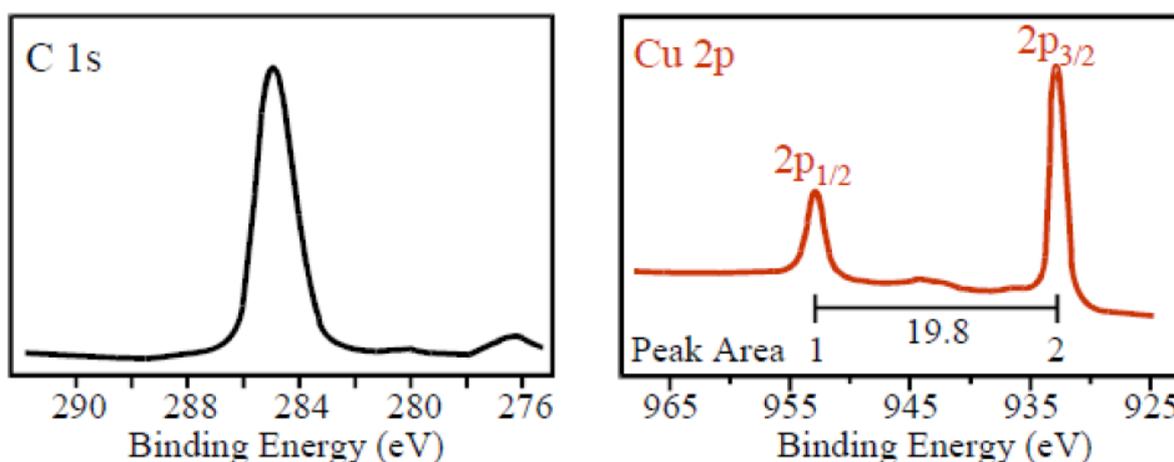


Figura 3.7 - Le immagini a confronto sono due spettrogrammi XPS rispettivamente del carbonio e del rame. È evidente nello spettro del rame il fenomeno dello spin-orbit splitting [X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) -As part of the course ‘Characterization of Catalysts and Surfaces’]

Gli elettroni emessi attraverso l'emissione di Auger sono raccolti insieme ai fotoelettroni emessi dai livelli di *core* e dunque appaiono all'interno dello spettro XPS. I picchi corrispondenti alla serie di Auger tuttavia presentano una forma ben determinata e la loro energia dipendono dai livelli elettronici dell'elemento e non dalla radiazione incidente, dunque ogni atomo ha un proprio set di picchi di Auger.

La **struttura secondaria** dello spettro XPS è costituita da picchi di minore intensità come i picchi satellite, picchi di shake off e shake up. I picchi satellite sono dovuti all'utilizzo di sorgenti dei raggi X non monocromatiche e dunque si possono generare picchi derivanti da fenomeni elettronici meno intensi rispetto all'emissione degli elettroni dai livelli di *core*. I picchi di shake up e shake off sono generati invece dall'interazione tra il fotoelettrone emesso e la nube elettronica generata dall'ione residuo. Infatti, per dissipare l'energia in eccesso accumulata dallo ione, vi è un riarrangiamento della banda di valenza che può causare

l'eccitazione di un elettrone di valenza. Si parla di shake up quando vi è la promozione di un elettrone di valenza ad un livello energetico maggiore. Si parla di shake off quando l'elettrone di valenza viene espulso nel continuo e questo fenomeno appare nello spettro come un prolungamento del picco di core o contribuisce al segnale di background.

Come si evince da quanto appena descritto, attraverso lo spettro XPS è possibile ottenere informazioni qualitative e quantitative sulla composizione chimica superficiale del campione. Per estrapolare tali risultati è necessario effettuare il "fitting" dei picchi, ossia un processo di elaborazione dati che attraverso il confronto dei picchi dell'analita con le informazioni contenute in librerie elettroniche, fornisce informazioni sulla composizione superficiale del campione in esame. L'elaborazione dei dati è stata eseguita mediante l'utilizzo del software Casa XPS, che mediante strumenti matematici (deconvoluzione dei picchi) ha permesso di ottenere i risultati cercati.

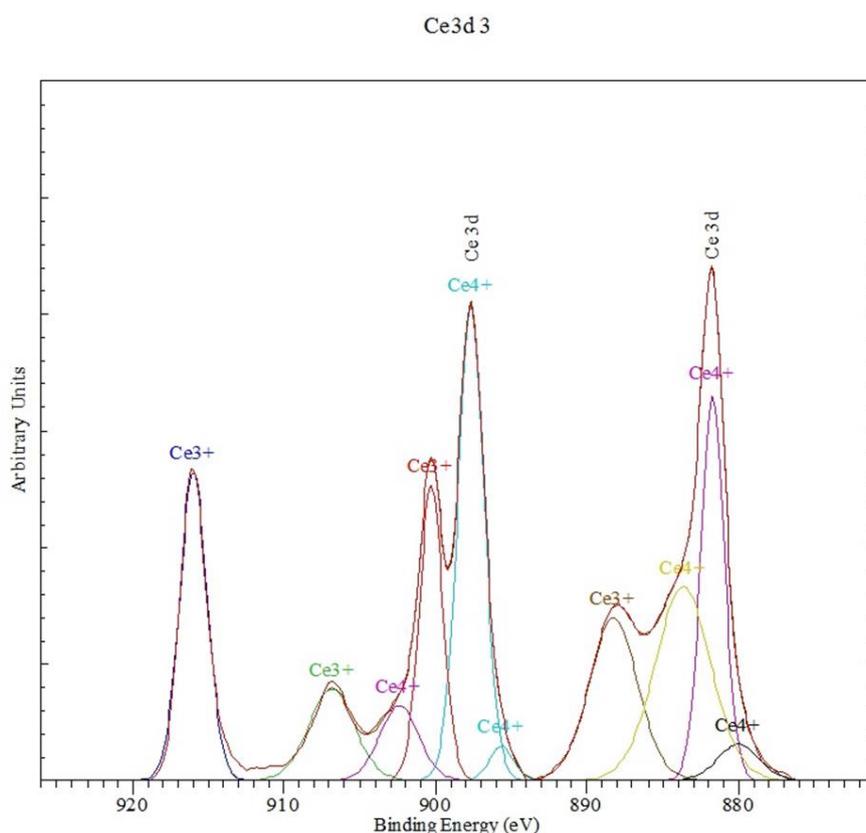


Figura 3.8 - Esempio di pick fitting effettuato sullo spettro di un campione di ossido di cerio.

3.3.4 ICP-MS

La spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) è una tecnica analitica utilizzata per rilevare e misurare sostanze, metalliche e non, presenti nel campione analizzato. L'analisi combina l'elevata temperatura dell'ICP (Inductively Coupled Plasma) con uno spettrometro di massa. La sorgente ICP converte gli atomi degli elementi in ioni che sono successivamente separati e rilevati dallo spettrometro di massa.

Un'unità di analisi ICP è costituita da una torcia al plasma, all'interno della quale fluisce la sorgente di plasma ossia l'argon. La torcia è composta da tre tubi di materiale refrattario non conduttore, generalmente quarzo, alla cui estremità è posta una bobina ad induzione magnetica

alimentata da una corrente elettrica ad alta frequenza. La scarica elettrica permette infatti la generazione del plasma, invece il campo magnetico accelera il flusso.

Il campione è introdotto nel plasma sotto forma di aerosol e successivamente subisce l'atomizzazione degli elementi presenti. Gli atomi prodotti vengono eccitati con conseguente formazione degli ioni. Lo spettrometro di massa effettua la separazione massa/carica degli ioni in condizioni di vuoto e il campione passa infine nell'analizzatore e nel rivelatore. Il rivelatore ha lo scopo di convertire la quantità di ioni misurata in un segnale elettrico che a sua volta, grazie all'utilizzo di calibrazioni standard, è correlata alla quantità dell'elemento presente nel campione.

3.3.5 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

La microscopia elettronica a emissione di campo è una tecnica analitica attraverso cui è possibile caratterizzare morfologicamente il campione in esame, individuando le specie presenti sulla superficie del campione stesso. L'analisi prevede l'utilizzo di un microscopio elettronico che colpisce il campione con un fascio di elettroni. Il sistema infatti è costituito da una sorgente di elettroni definiti elettroni primari (figura 3.9) che, prima di colpire il campione, sono accelerati da un campo elettrico e all'interno della colonna di alto vuoto sono focalizzati per generare un fascio stretto che colpirà il campione.

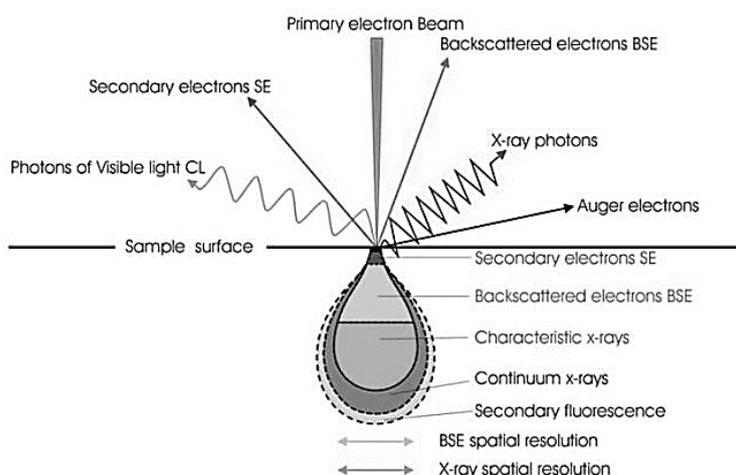


Figura 3.9 - Segnali generati dall'interazione elettrone/materia

A seguito del bombardamento sono generati, da ogni punto dell'oggetto, elettroni secondari la cui velocità e direzione dipendono dalla struttura superficiale dell'oggetto stesso. Un rivelatore cattura gli elettroni secondari emessi e produce un segnale elettronico che viene amplificato e trasformato in una immagine vista su monitor.

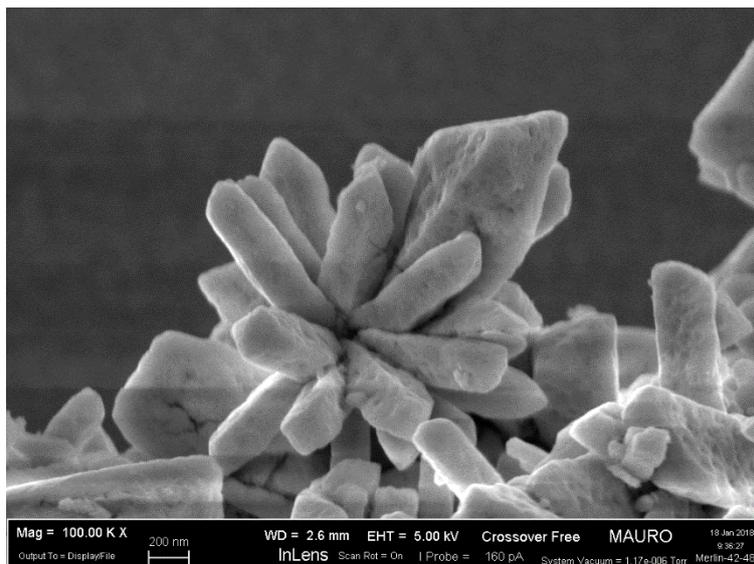


Figura 3.10 - Esempio immagine prodotta da un'analisi FESEM

3.3.5.1 Analisi EDS

Attraverso un microscopio FESEM è possibile determinare gli elementi presenti nel campione esaminato. Per tale scopo è agganciato al microscopio uno spettrometro **EDS** (energy dispersive spectrometer). Gli elementi sono individuati attraverso i raggi X che sono emessi quando colpiti da un fascio di elettroni, infatti ciascun elemento presenta raggi X caratteristici con una propria energia e lunghezza d'onda, quindi quando il fotone dei raggi X colpisce il detector, questo misura la sua energia e l'elemento è così individuato.

È possibile riportare i risultati di un'analisi EDS sia attraverso uno spettrogramma (figura 3.11) che permette di effettuare un'analisi quantitativa sia attraverso una mappa degli elementi individuati (figura 3.12), che riporta la posizione specifica degli elementi e dunque una loro distribuzione nel campione. I risultati ottenuti dall'analisi quantitativa EDS tuttavia non sono sempre attendibili poiché è richiesta una superficie liscia e regolare, ma sono comunque utili per comprendere quali elementi sono presenti nel campione.

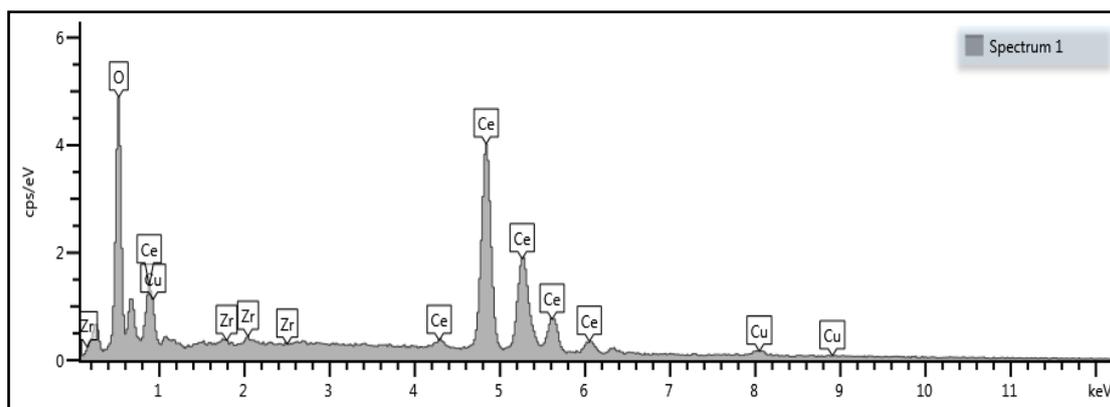


Figura 3.11 - Esempio spettrogramma ottenuto da un'analisi EDS. Lo spettrogramma è riferito ad un campione di ceria contenente rame e zirconio

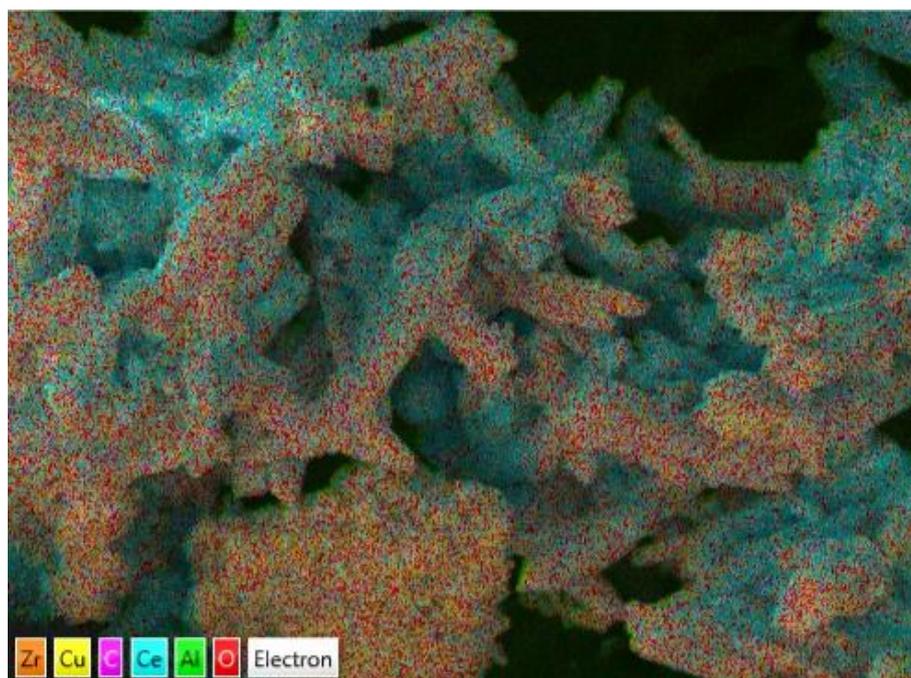


Figura 3.12 - Mappa degli elementi ottenuta attraverso un'analisi EDS

3.4 Analisi TPC

L'analisi TPC (temperature programmed combustion) è utile per determinare e confrontare l'attività catalitica dei campioni sintetizzati.

Sono state eseguite una prima serie di test in *tight contact* con una miscela contenente il 90% di N₂ e il 10% di ossigeno. Successivamente tali test sono stati ripetuti su un gruppo scelto di campioni in *loose contact*.

L'impianto utilizzato per l'analisi TPC (figura 3.13) è costituito da un forno elettrico dotato di due termocoppie, una collegata ad un controllore PID e l'altra inserita nel reattore e che fornisce la temperatura di reazione effettiva. A valle del sistema, collegato al reattore, è posizionato un analizzatore ABB Uras 14 per la misurazione di CO e CO₂ e un analizzatore Emerson XStream X2GP per la misurazione di NO, NO₂ e O₂. Il sistema è costituito inoltre da una linea di bypass attraverso cui è possibile fissare la composizione della portata in ingresso al reattore.

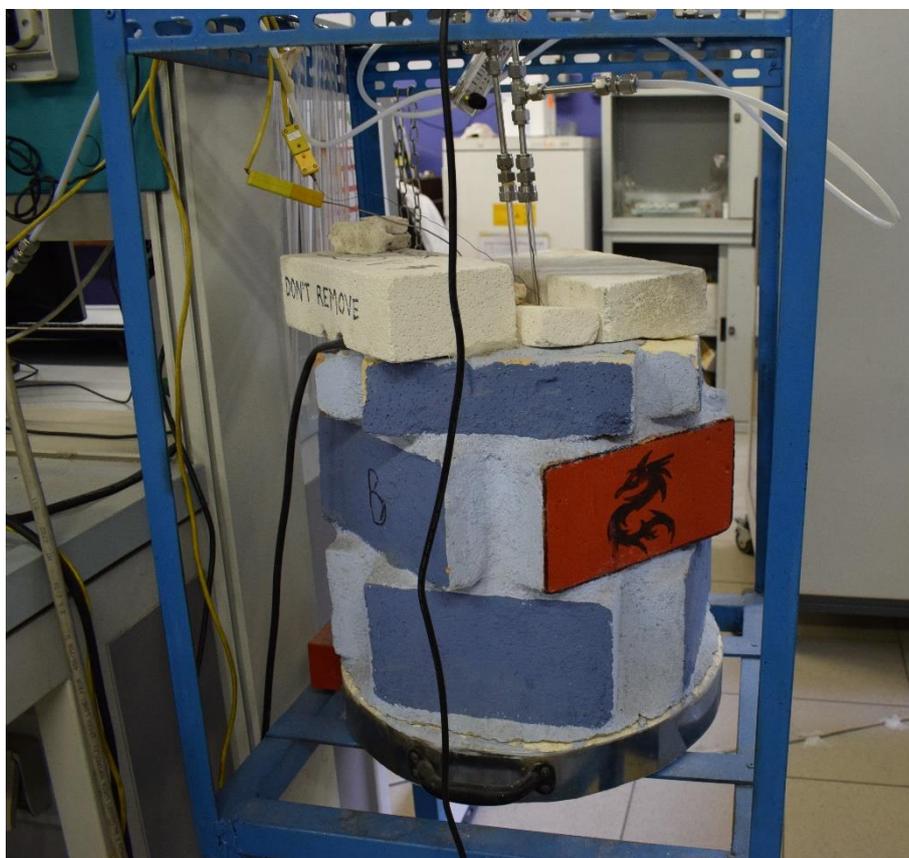


Figura 3.13 - Impianto TPC

Il reattore è un tubo ad U (figura 3.14) di quarzo di diametro interno 4 mm, all'interno del quale il letto catalitico è posizionato tra due strati di lana di vetro. Questa ha lo scopo di sorreggere il letto (strato inferiore) e di uniformare il flusso che attraversa il letto (strato superiore). Il posizionamento del letto nel reattore non è casuale ma è influenzato dalla lunghezza della termocoppia che deve trovarsi a circa 1 mm dal letto catalitico.

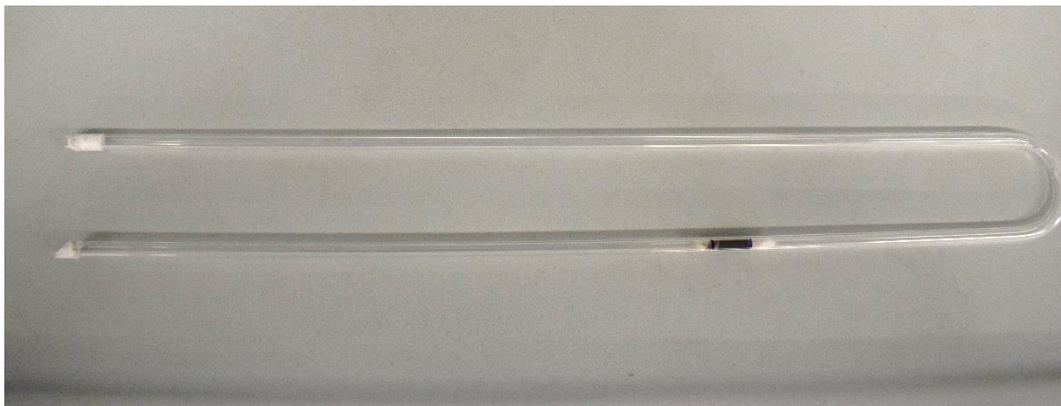


Figura 3.14 - reattore ad U

Il letto catalitico è formato da 180 mg di SiO_2 , 54 mg di catalizzatore e 6 mg di soot e, per ottenere il tight contact, sono stati miscelati tramite un mulino, IG/W2/E Giuliani Tecnologie, per 15 minuti a 290 rpm. Il test è eseguito impostando una rampa di temperatura di $5^\circ\text{C}/\text{min}$ fino al raggiungimento dei 750°C .

4. RISULTATI

Nei seguenti paragrafi sono riportati i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni eseguite sui campioni sintetizzati. È opportuno ricordare che il campione SCS è stato sintetizzato ad una temperatura inferiore (550°C anziché 650°C) rispetto a quella prevista dalla sintesi SCS, nei risultati seguenti non possibile ritrovare i valori tipici di un campione di ossido di cerio ottenuto mediante sintesi SCS.

4.1 XRD

In figura 4.1 sono riportati gli spettri XRD dei diversi campioni sintetizzati attraverso cui è possibile studiare le fasi attive presenti. Il grafico pone a confronto non solo gli spettri di campioni differenti, ma anche gli spettri del campione fresh rispetto al degreened (linea tratteggiata).

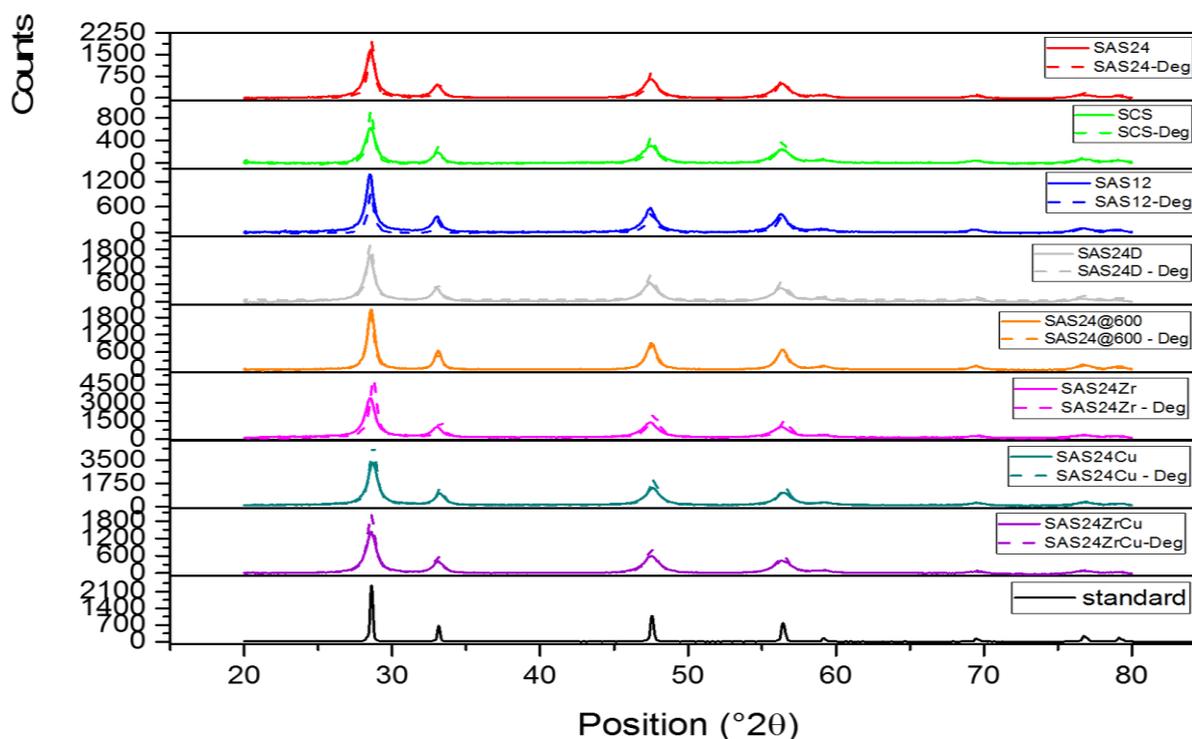


Figura 4.1 - Spettri XRD dei campioni sintetizzati in condizioni fresh e degreened

Tabella 4.1 - Dimensione media dei cristalliti dei campioni fresh e degreened, determinati attraverso il metodo di Debye-Scherrer

Campione	Average Crystallite size [nm]	
	Fresh	Degreened
SCS550	11	15
SAS24@400	8	13
SAS12@400	10	13
SAS24@600	9	10
SAS24CTAB	8	7
SAS24ZrCu	9	10
SAS24Zr	6	6
SAS24Cu	6	7

Osservando il grafico riportato è possibile notare che i picchi di diffrazione riportati sono caratteristici della struttura cristallina dell'ossido di ceria, dunque non si evidenziano cambiamenti di fase né nuovi picchi. Questo è maggiormente evidente dalla figura 4.2 in cui sono riportati i picchi XRD dei campioni dopanti posti a confronto con il bianco. La sensibilità strumentale è 1-5% per cui è difficile individuare nuove fasi a base di Zr. Le nuove fasi a base di Cu sarebbero invece molto evidenti e la loro assenza suggerisce che non ci siano co-ossidi e che tutto il rame è andato perso o in soluzione con la ceria.

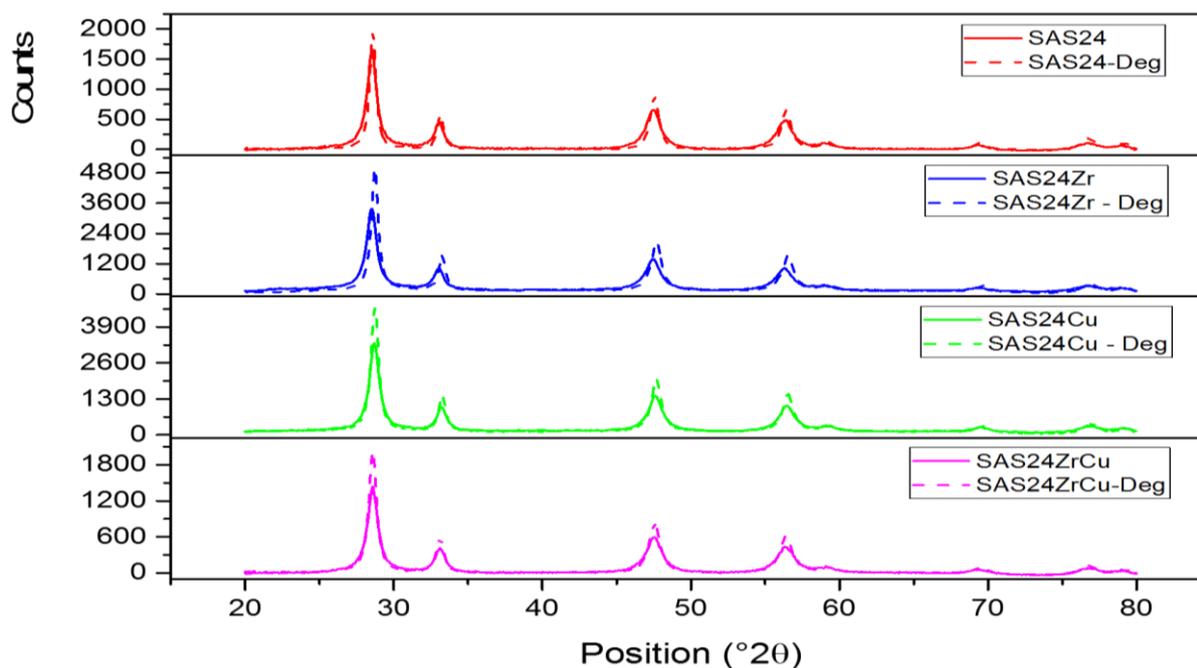


Figura 4.2 - Spettrogramma XRD dei campioni dopati confrontati con il campione SAS24

Attraverso l'analisi XRD è possibile valutare anche la dimensione dei cristalliti (tabella 4.1) calcolati attraverso l'equazione di Debye-Scherrer. I dati mostrano che il campione SAS24 presenta una dimensione dei cristalliti inferiore al campione SCS, tuttavia non si riscontrano differenze rispetto al campione SAS12. I risultati relativi ai campioni dopati confermano che la presenza di dopanti riduce la dimensione dei cristalliti poiché della sostituzione degli elementi dopanti nella struttura cristallina della ceria blocca la crescita dei cristalliti dovuta a processi di sinterizzazione, infatti comparando la dimensione dei cristalliti dei campioni SASZr-Deg, SASCu-Deg e SASZrCu-Deg con SAS24-Deg, nei campioni dopati non si riscontra un aumento considerevole dalla dimensione dei cristalliti.

4.2 BET

I risultati dell'analisi BET (tabella 4.3) mostrano che i campioni SAS presentano un'elevata area superficiale specifica e un apprezzabile volume dei micropori, assente nel campione SCS550 che invece presenta un'area superficiale specifica insolitamente elevata, probabilmente dovuta alla riduzione della temperatura di reazione.

Osservando le porosimetrie ottenute attraverso l'analisi BET (figura 4.3, 4.4), si nota che i campioni mostrano isoterme di assorbimento di tipo IV, secondo la classificazione IUPAC. I campioni contenenti solo ossido di cerio presentano un'isteresi è analoga all'andamento H4, in genere caratteristica di un materiale che contiene micropori e mesopori. I campioni invece che contengono elementi dopanti presentano un'isteresi di tipo H2 a cui è associata una forma dei pori di tipo "bottleneck".

Tabella 4.2 - Area superficiale specifica e volume dei micropori calcolati attraverso l'analisi BET

Campione	BET Surface Area [m ² /g]		Micropore Volume [cm ³ /g]	
	<i>Fresh</i>	<i>Degreened</i>	<i>Fresh</i>	<i>Degreened</i>
SAS24	101	45	0,0261	-
SAS12	102	48	0,0366	0,0047
SCS550	59	38	-	0,003
SAS24CTAB	108	57	0,0353	-
SAS24@600	59	47	0,0056	0,0003
SAS24CuZr	108	49	0,0301	0,002
SAS24Zr	89	68	0,0309	0,0082
SAS24Cu	89	49	0,0307	0,0051

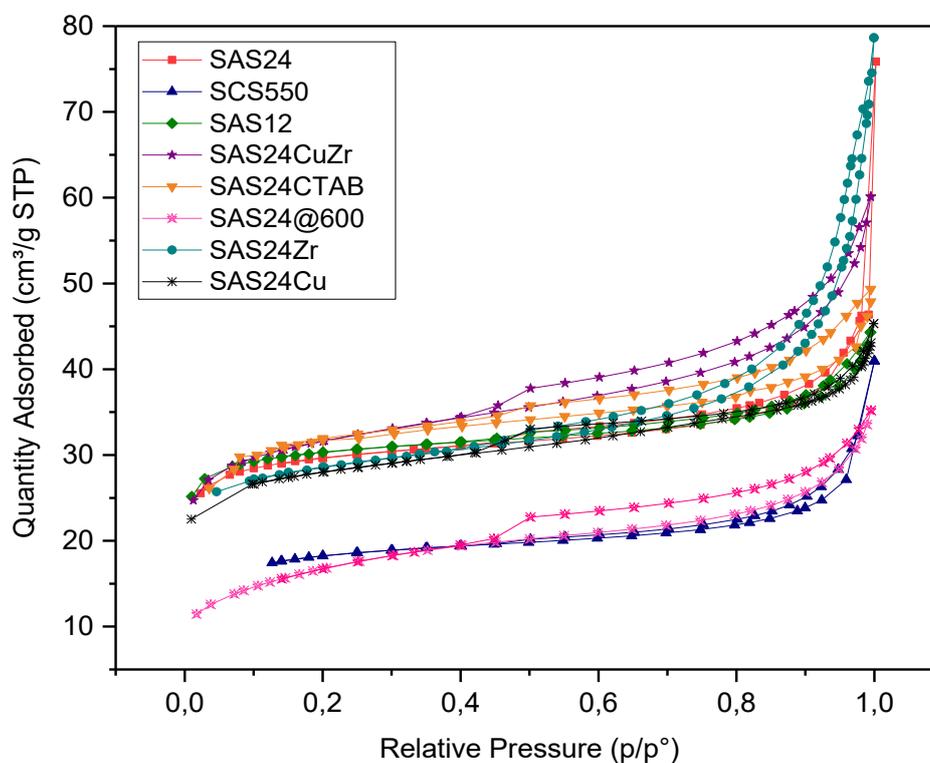


Figura 4.3 - Porosimetrie dei campioni condizioni fresh

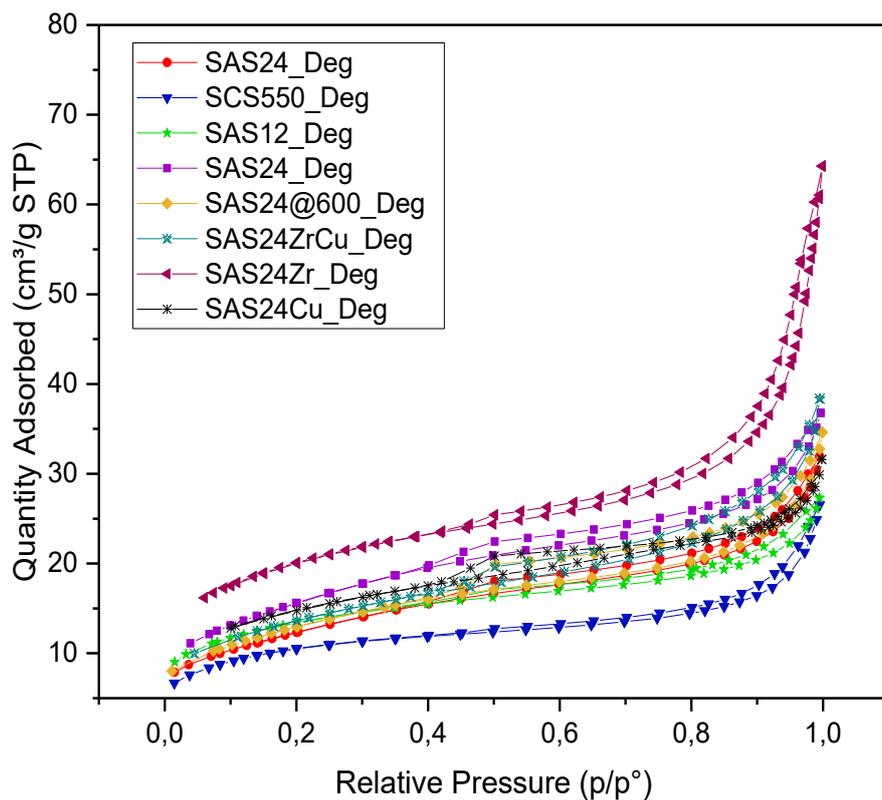


Figura 4.4 - Porosimetrie dei campioni che hanno subito il processo di degreening

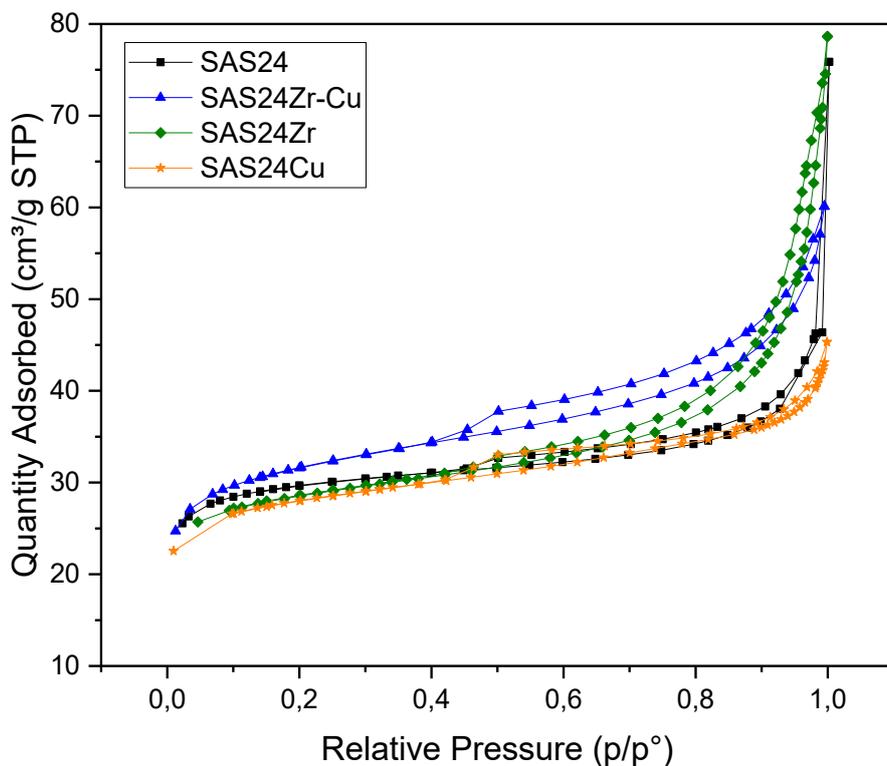


Figura 4.5 - Porosimetrie dei campioni dopati in condizioni fresh confrontate con la porosimetria del campione SAS24

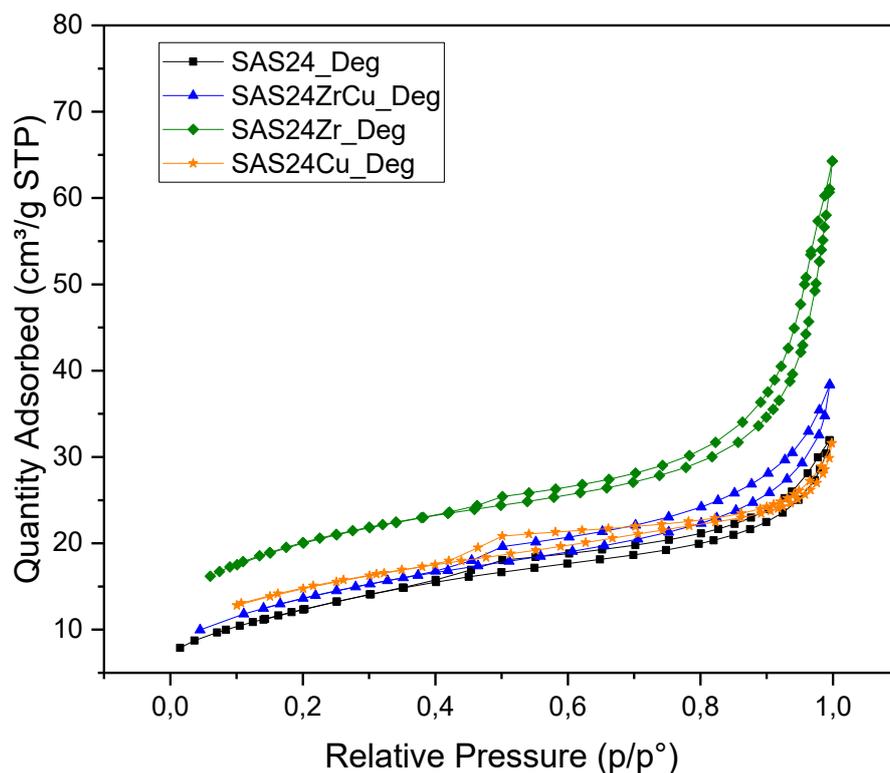


Figura 4.6 - Porosimetrie dei campioni dopati che hanno subito il processo di degreening, confrontate con la porosimetria del campione SAS24-Deg

I dati riportati in tabella 4.3 mostrano che a seguito dell'invecchiamento termico, tutti i campioni hanno subito una perdita di area superficiale specifica. Tuttavia, valutando la riduzione percentuale (tabella 4.4), i campioni dopanti presentano una riduzione minore rispetto al campione SAS24, infatti il campione SAS24Zr esibisce una riduzione percentuale minore (23.5%) confermando che la presenza di zirconio, come ricercato, riduce gli effetti dell'aging.

Tabella 4.3 - Area superficiale specifica valutata attraverso l'analisi BET dei campioni dopati confrontata con l'area BET del campione SAS24, valutando la riduzione percentuale causata all'invecchiamento termico

Campione	BET Surface Area [m ² /g]		delta
	<i>Fresh</i>	<i>Degreened</i>	
SAS24	101	45	-55,5%
SAS24@600	59	47	-20,3%
SAS24Zr - Cu	108	49	-55%
SAS24Zr	89	68	-23,5%
SAS24Cu	89	49	-45%

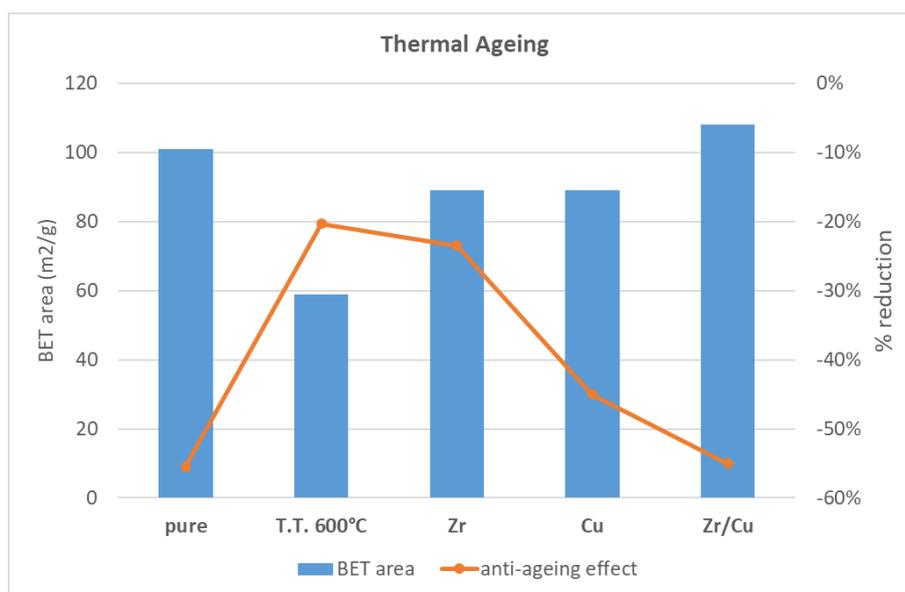


Figura 4.7 - Il grafico pone a confronto le aree superficiali specifiche dei campioni riportati e la riduzione dell'area in relazione all'invecchiamento termico

4.2.1 Pore Size Distribution

Le figure 4.8 e 4.10 permettono di confrontare la distribuzione delle dimensioni dei pori dei campioni SAS24, SAS12, SCS550. I tre campioni mostrano una dimensione media dei micropori di circa 39 Å, tale valore risulta insolito per il campione SCS che generalmente presenta una dimensione media dei pori di circa 80 Å, dimensione caratteristica di un materiale mesoporoso. La natura microporosa del campione SCS550 è probabilmente legata alla riduzione della temperatura di sintesi.

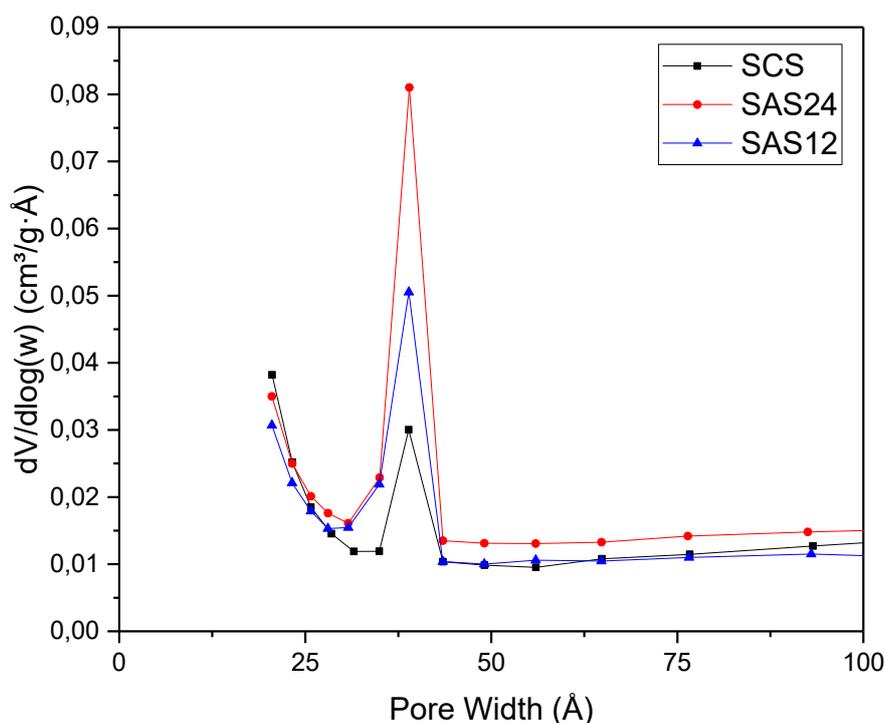


Figura 4.8 - Distribuzione della dimensione dei pori campioni SAS24, SAS12 e SCS

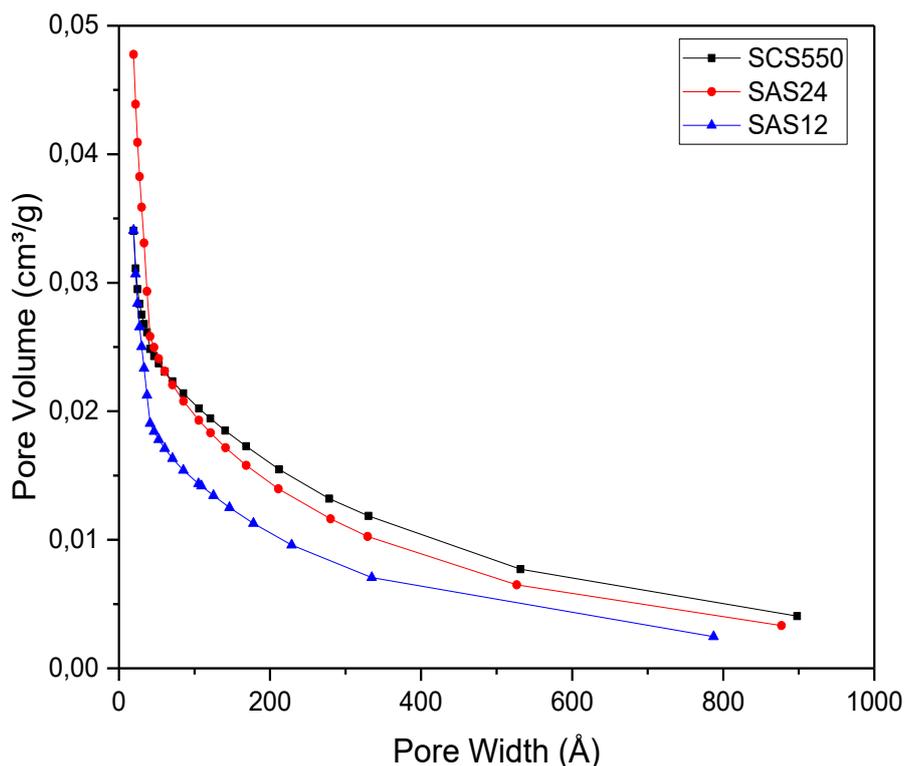


Figura 4.9 – Volume dei pori cumulativo dei campioni SCS, SAS24, SAS12

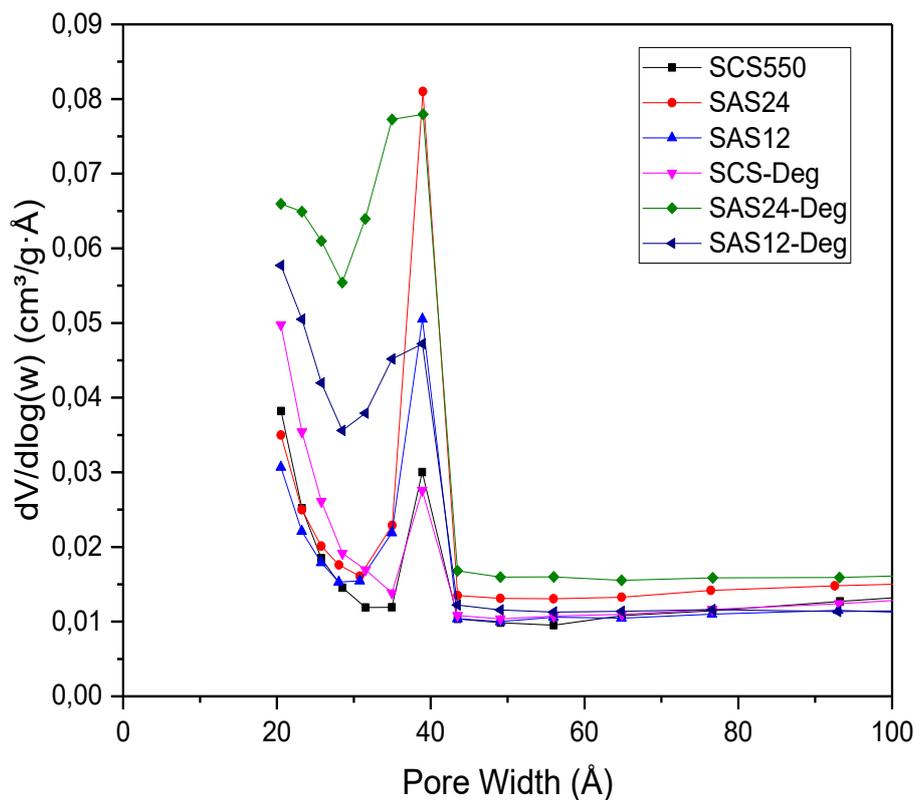


Figura 4.10 - Il grafico riporta la distribuzione della dimensione dei pori campioni SAS24, SAS12 e SCS fresh e degreened

Le figure 4.11 e 4.12 mettono a confronto la distribuzione dei pori dei campioni SAS24, SAS24Zr, SAS24Cu, SAS24ZrCu. Tutti i campioni presentano una dimensione media dei pori pari a 40 Å, pertanto anche in tal caso è confermata la natura microporosa dei materiali.

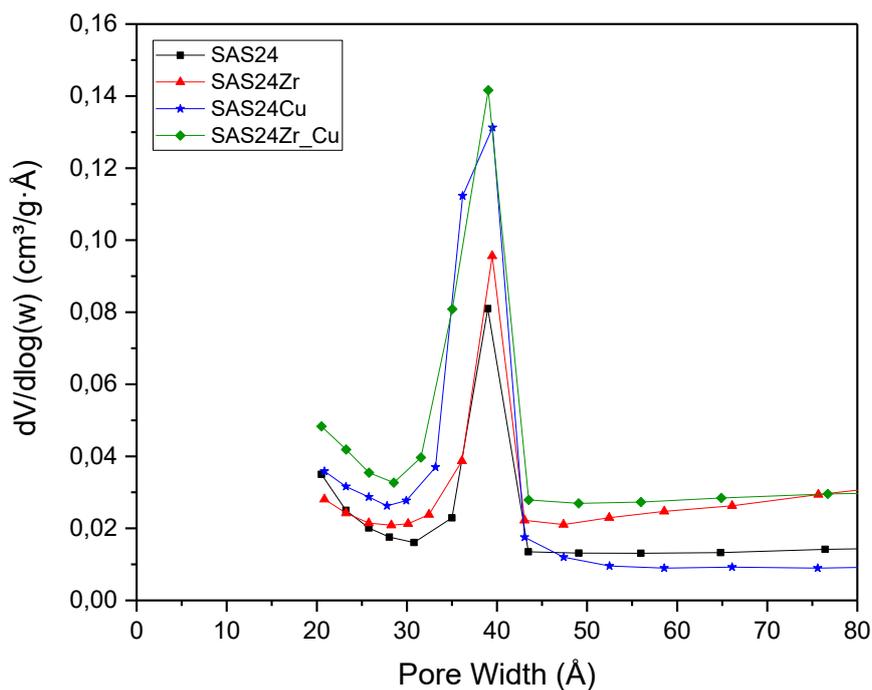


Figura 4.11 - Distribuzione della dimensione dei pori dei campioni SAS24, SAS24Zr, SAS24Cu, SASZrCu

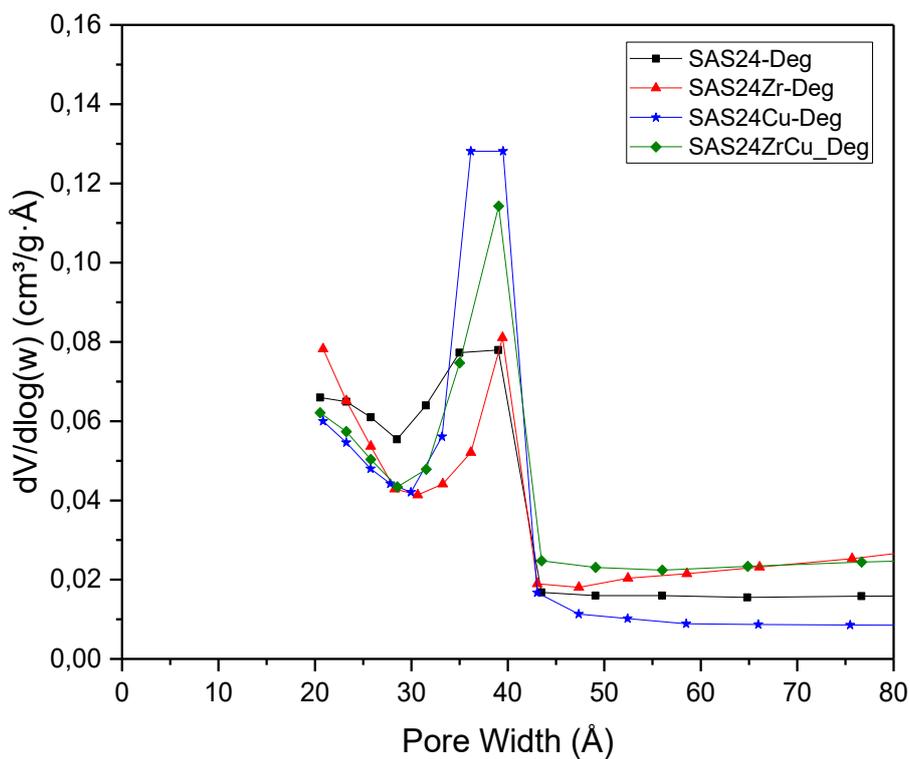


Figura 4.12 - Distribuzione della dimensione dei pori dei campioni SAS24, SAS24Zr, SAS24Cu, SASZrCu degreened

4.3 FESEM

La morfologia dei campioni sintetizzati è stata studiata mediante analisi FESEM. Nello specifico è stata verificata la presenza di nanostrutture a forma di “stella” ricercate. Le immagini riportate nelle pagine seguenti mostrano campioni SAS di diverse forme e dimensioni. Questi presentano una struttura tridimensionale composta da singoli rods assemblati tra loro in modo tale da formare la struttura a “stella” desiderata. Evidente è la presenza di uno spazio concavo per l'inclusione del soot.



Figura 4.13 - Campione CeO₂ SAS da 24h

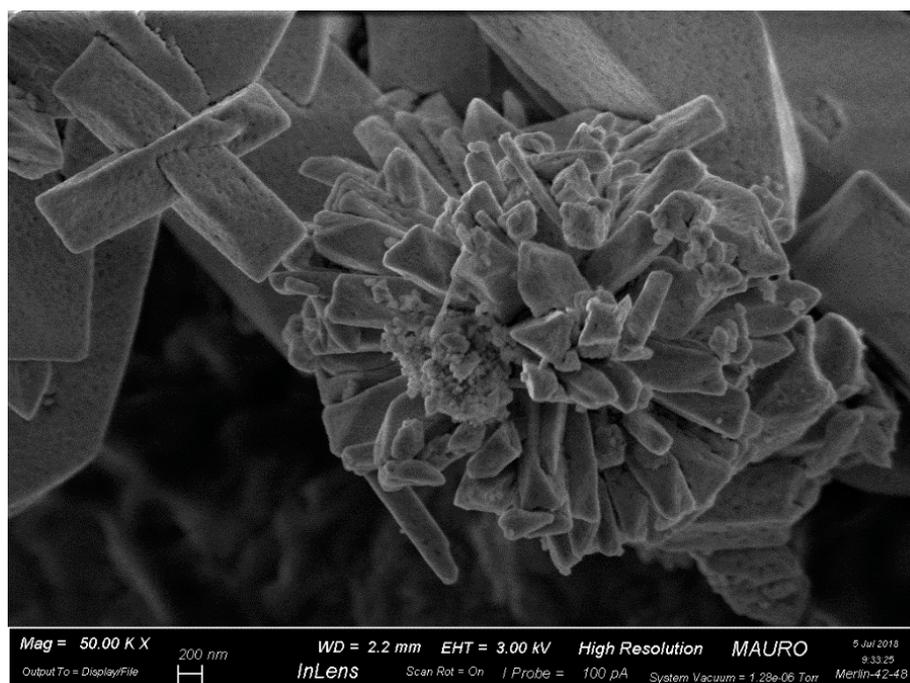


Figura 4.14 - Campione CeO₂ SAS da 24h

Le immagini in figura 4.15, pongono a confronto la morfologia di due campioni SCS: SCS550 (a) e SCS650 (b). Osservando le immagini si può notare come il campione SCS550 non presenti fenomeni di sinterizzazione probabilmente dovuto alla riduzione della temperatura di reazione.

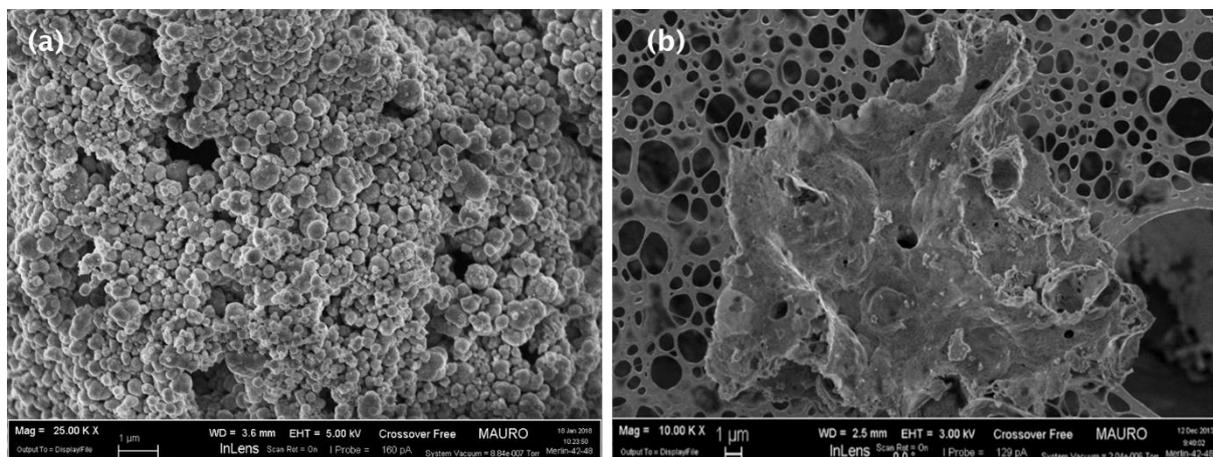


Figura 4.15 - Le immagini a confronto rappresentano il campione SCS550 (a) e il campione SCS650 (b) [33].

Le immagini riportate in figura 4.16, permettono di confrontare due esempi di SAS ottenuti con differenti tempi di residenza: 24 h (a) e 12h (b). Il campione SAS12 è stato ottenuto dopo sole 12h in reattore riscaldato e 12h in reattore raffreddato, dunque è stato dimezzato il tempo di sintesi rispetto al campione SAS24. Non appaiono particolari differenze morfologiche tra i due campioni.

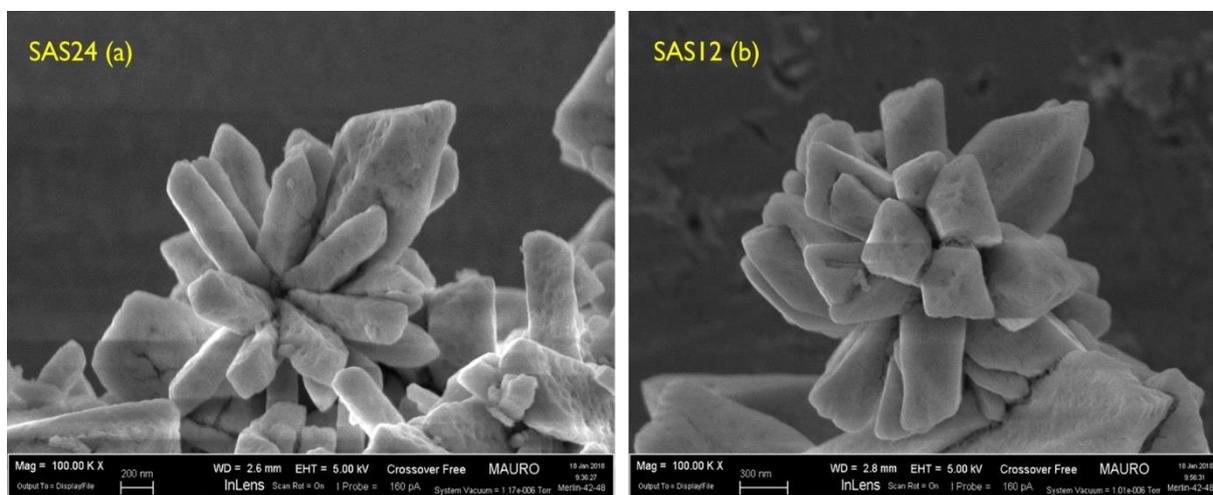


Figura 4.16 - Le immagini permettono di confrontare due esempi di SAS ottenuti con differenti tempi di residenza: 24 h (a) e 12h (b).

Le immagini (figure 4.17, 4.18) mostrano il campione di CeO₂ SAS24 a cui è stata modificata la quantità di CTAB durante la sintesi, portandola da 1,5:2 a 3:2. Le immagini FESEM mostrano un incremento del numero di SAS non agglomerate.

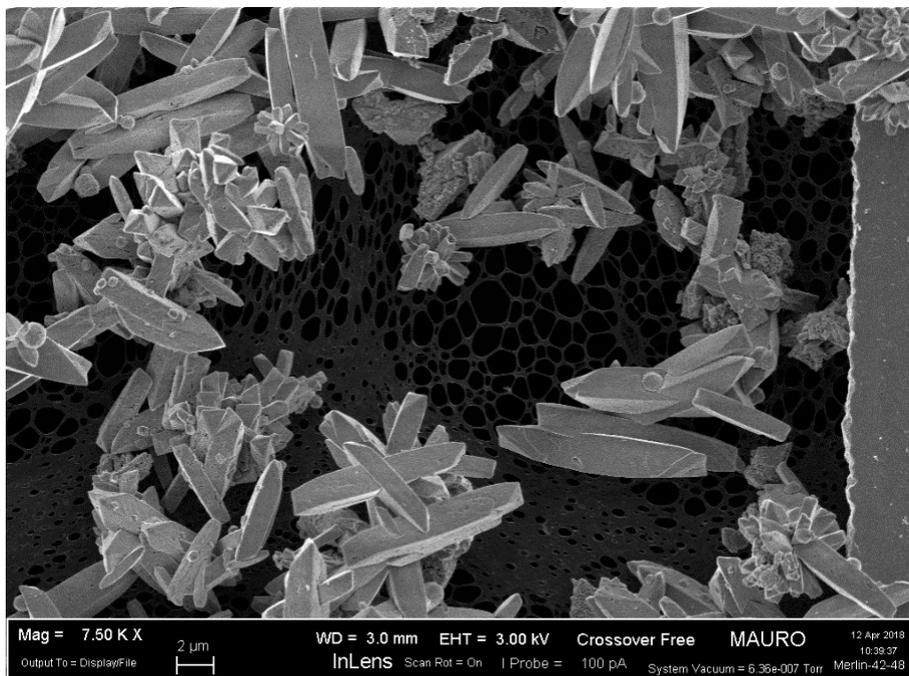


Figura 4.17 - Campione CeO₂ SAS da 24 h con incremento di CTAB.

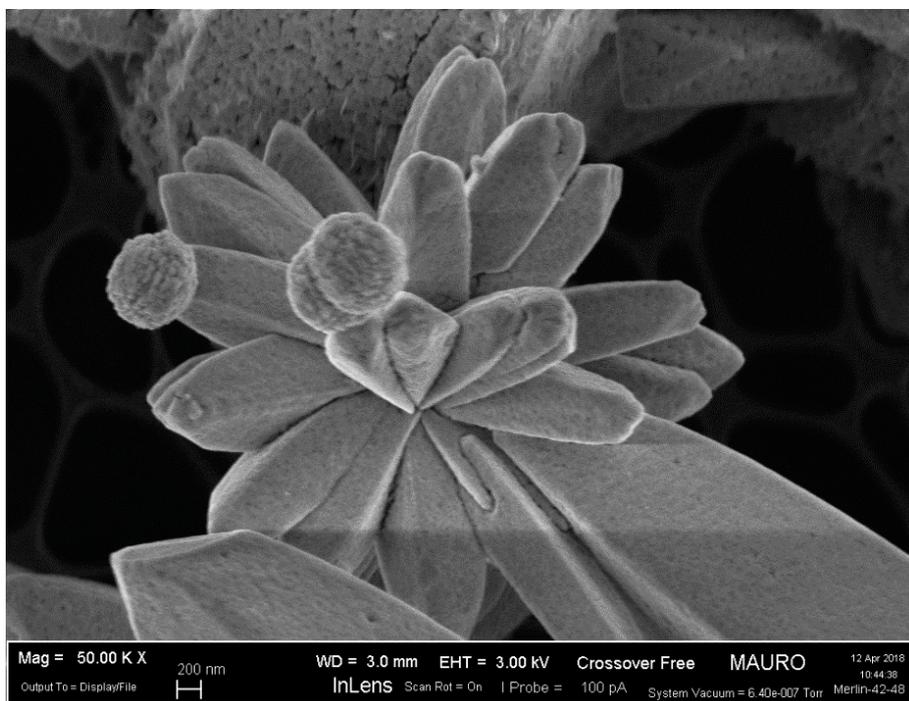


Figura 4.18 - Campione CeO₂ SAS da 24 h con incremento di CTAB.

Le figure 4.19 e 4.20 mostrano il campione di CeO_2 SAS da 24h, ottenuto con una temperatura di reazione di 180°C anziché 120°C . Questo campione è l'unico tentativo che non ha prodotto SAS. Si ipotizza che la causa di questa morfologia sia una possibile trasformazione del CTAB.

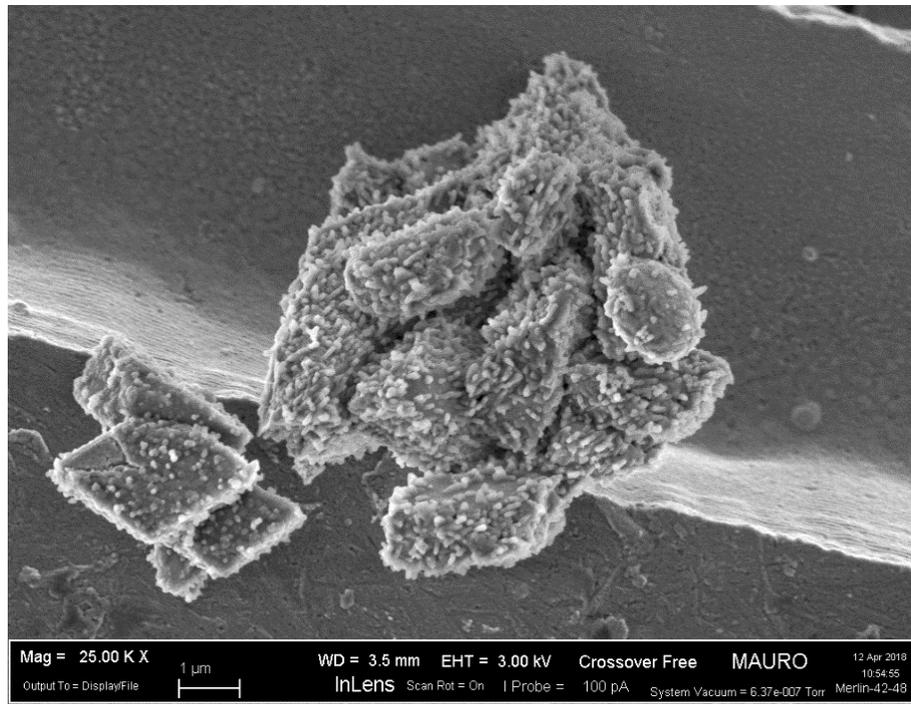


Figura 4.19 - Campione SAS24T ottenuto modificando la temperatura di trattamento termico.

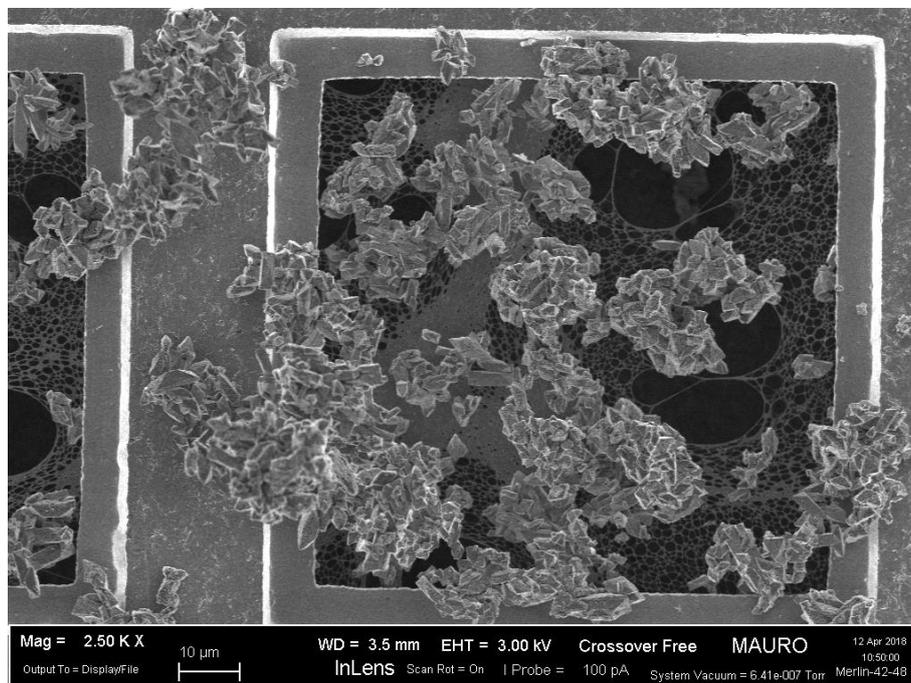


Figura 4.20 Campione SAS24T ottenuto modificando la temperatura di trattamento termico.

Le figure 4.21 e 4.22 mostrano il campione di CeO_2 SAS24@600 che ha subito un trattamento termico, non di degreening, a 600°C anziché a 400°C . Anche in tal caso non vi sono evidenti differenze morfologiche tra il campione SAS24@400 e SAS24@600.

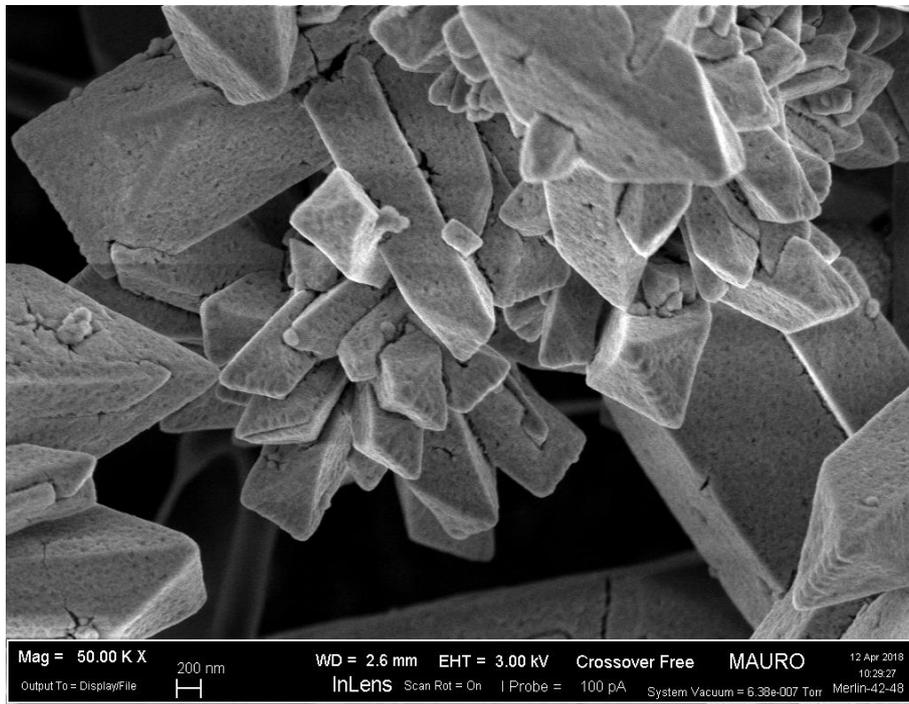


Figura 4.21 - Campione di CeO_2 SAS24 che ha subito un trattamento termico a 600°C anziché 400°C .

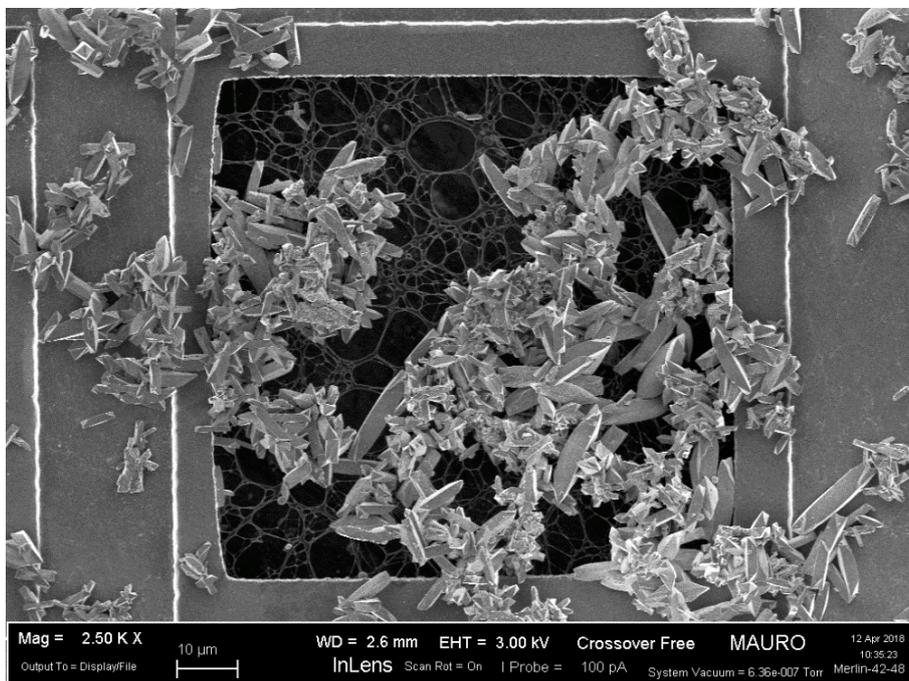


Figura 4.22 - Campione di CeO_2 SAS24 che ha subito un trattamento termico a 600°C anziché 400°C .

Le figure 4.23 e 4.24 mostrano il campione di CeO₂ SAS24 dopato con Zr (2%). In BSE è possibile notare una «patina» che avvolge le SAS e che potrebbe avere composizione diversa. È necessario dunque analizzare i dati ottenuti dall'analisi EDX per confermare tale ipotesi.

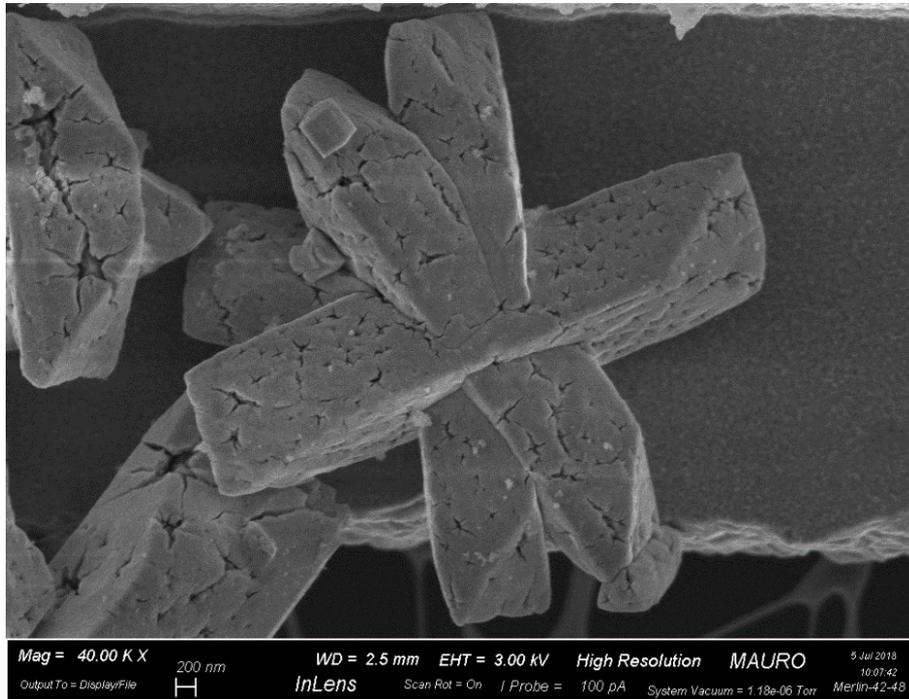


Figura 4.23 - Campione di CeO₂ SAS24 dopato con Zr (2%).

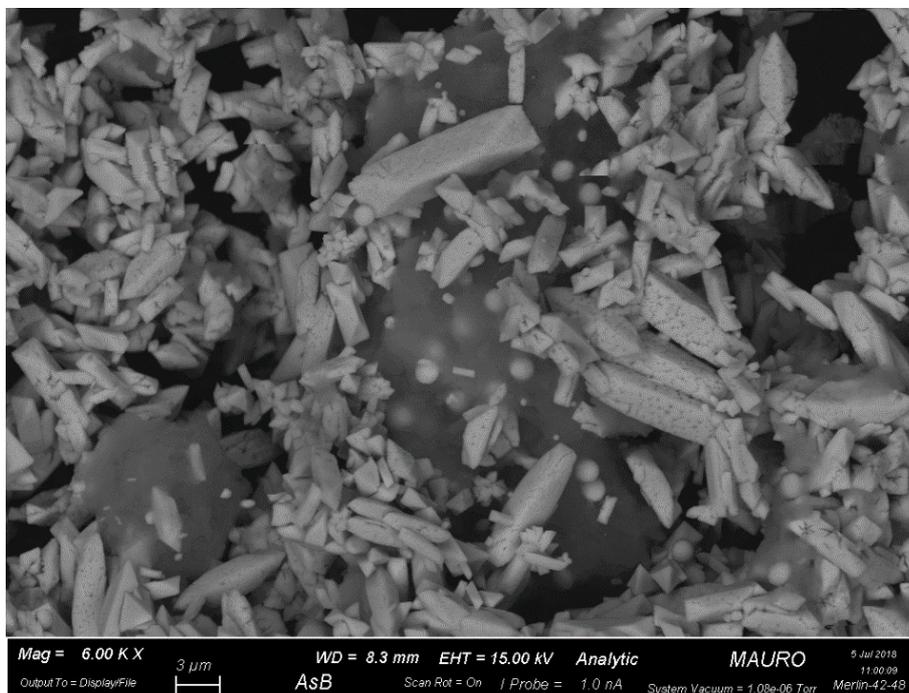


Figura 4.24 - L'immagine mostra un'immagine FESEM in BSE di un campione SAS24Zr

La presenza di questa «patina» che avvolge le SAS potrebbe spiegare la riduzione dell'area superficiale, ottenuta dall'analisi BET, rispetto al campione SAS24. Si potrebbe ipotizzare che

questa “patina” sottile non copra eccessivamente gli agglomerati micrometrici di SAS come potrebbe invece con coating bidimensionali tipo SCS (figura 4.25).

Tabella 4.4 - Area superficiale BET dei campioni dopati confrontata con l'area BET del campione SAS. Si riporta la riduzione dell'area superficiale specifica a seguito del trattamento di aging

Campione	BET Surface Area [m ² /g]		% Area Persa
	Fresh	Aged	
SAS24	101	45	55
SAS24@600	59	47	20
SAS24Zr - Cu	108	49	55
SAS24Zr	89	68	24
SAS24Cu	89	49	45

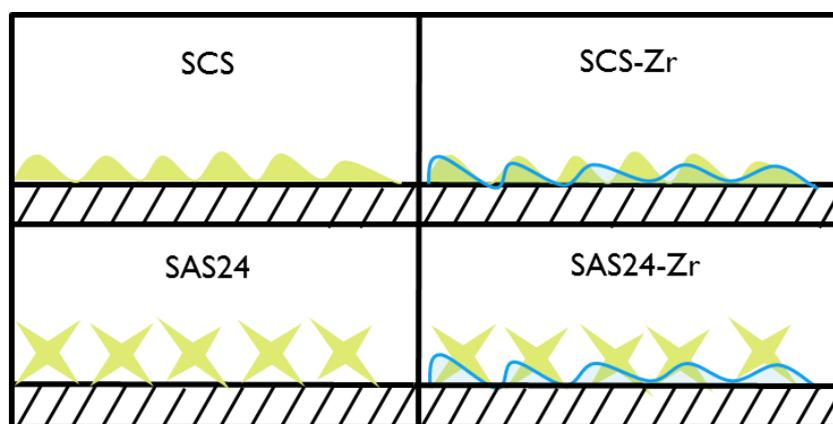


Figura 4.25 - Esempio di coating dei campioni SAS e SCS con la patina di zirconio. Il campione SCS presenta i siti attivi per l'attacco del soot completamente occlusi.

Le immagini 4.26 e 4.27 mostrano il campione di CeO₂ SAS da 24h dopato con Cu (20%). È evidente l'aumento di strutture sferoidali, la cui composizione, confermata dalle immagini in back-scattering, è identica ai rods.

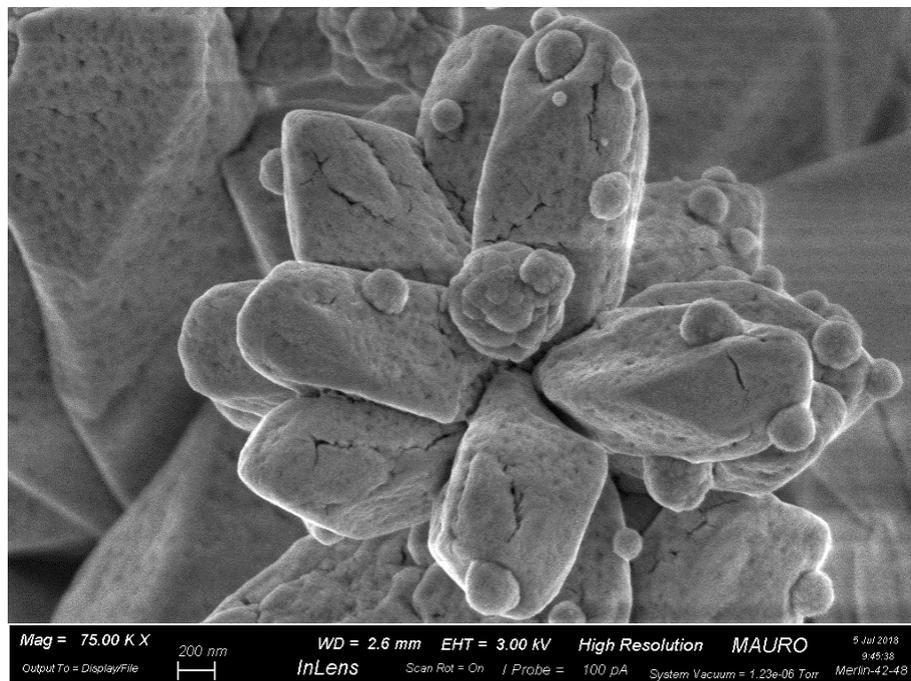


Figura 4.26 - Campione CeO₂ SAS da 24h dopato con Cu (20%)

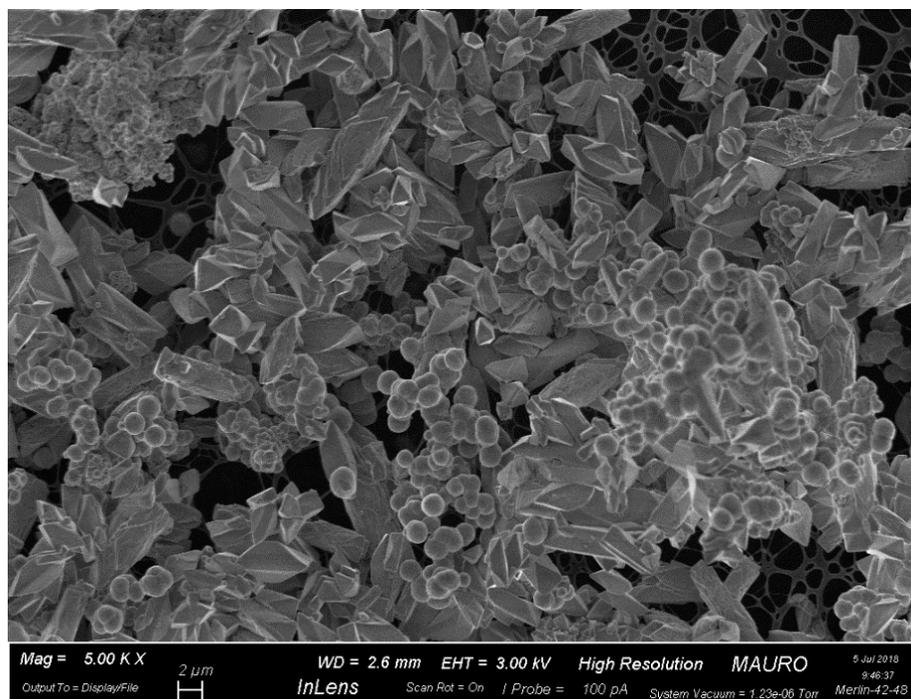


Figura 4.27 - Campione CeO₂ SAS da 24h dopato con Cu (20%)

Le figure 4.28 e 4.29 mostrano il campione di CeO_2 SAS24 dopato con Zr (2%) e Cu (20%). In questa sintesi vi è un aumento considerevole del numero di *nanocubi*. Le immagini catturate con elettroni secondari migliorano la descrizione topografica del campione SAS24CuZr. A causa di assenza di immagini in BSE non è possibile verificare la presenza della “patina” di zirconio rilevata nel campione SAS24Zr.

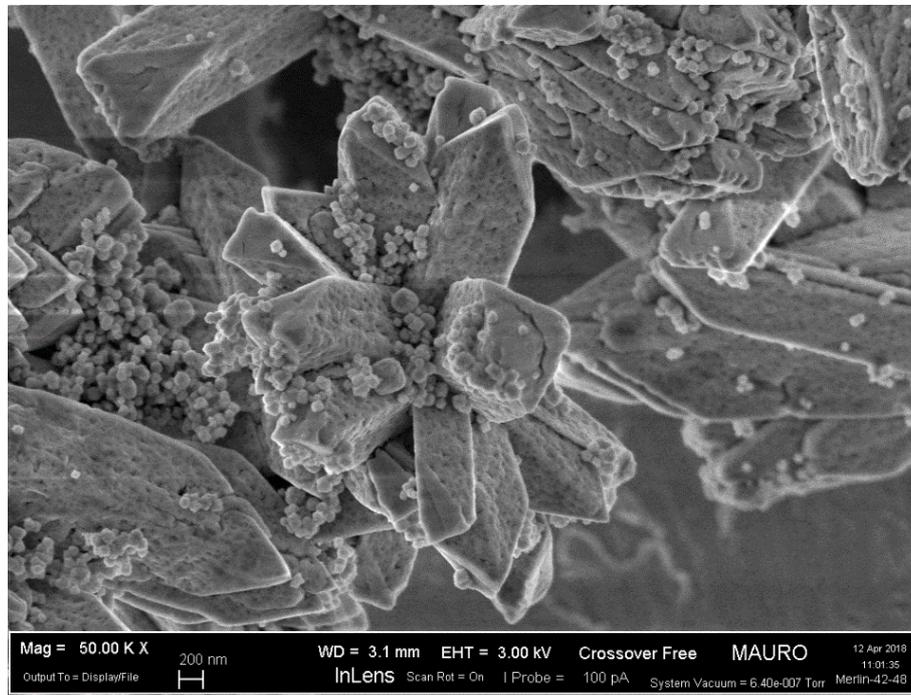


Figura 4.28 - Campione di CeO_2 SAS24 dopato con Zr (2%) e Cu (20%).

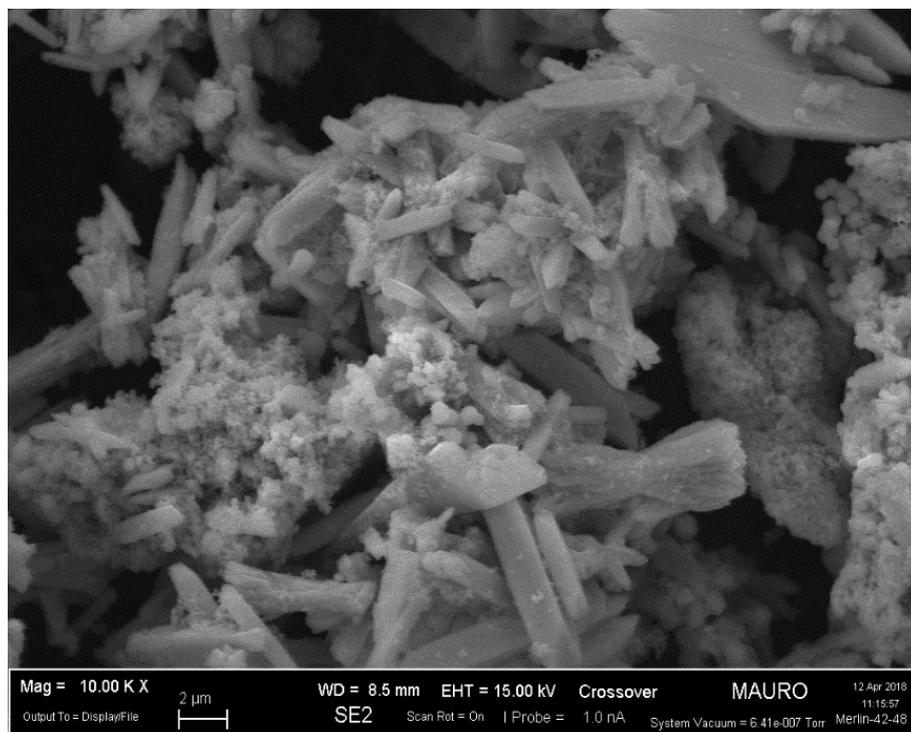


Figura 4.29 - Campione di CeO_2 SAS24 dopato con Zr (2%) e Cu (20%).

Dalle immagini precedenti emerge che in tutti i campioni sono presenti, come strutture elementari, road e nanocubi che sembrano essere legate ad una competizione nucleazione/crescita. Nel campione SAS24ZrCu la quantità di nanocubi è eccezionalmente più alta del solito e dunque la presenza dei dopanti potrebbe influenzare questa competizione (figura 4.30).

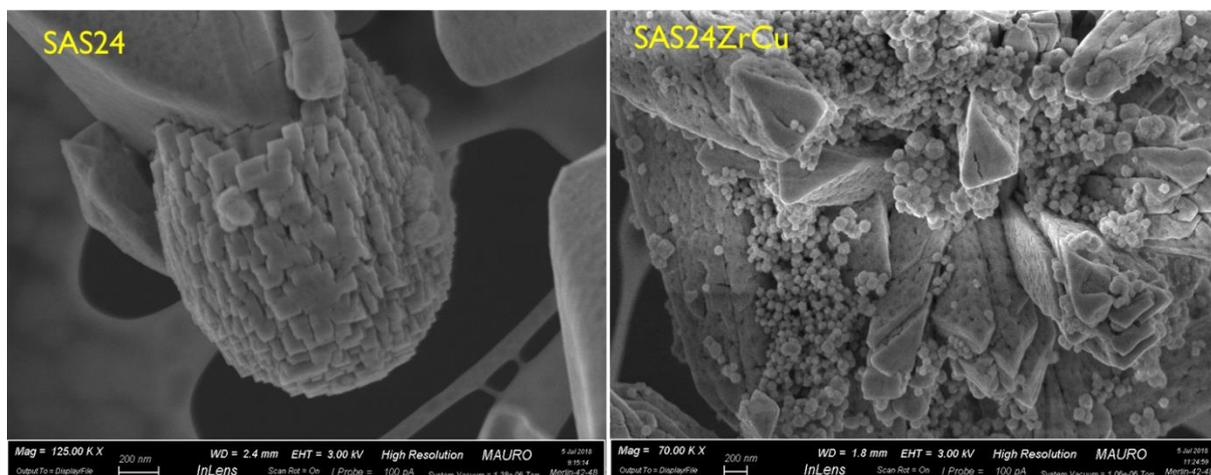


Figura 4.30 - le immagini mostrano la presenza di road e nanocubi nel campione SAS24 e nel campione SASZrCu. La quantità di nanocubi è più alta nel campione SASZrCu

La co-presenza di nanocubi e road potrebbe costituire un vantaggio, poiché è possibile ottenere un coating catalitico multistrutturato in una sola sintesi.



Figura 4.31 - Esempio di coating multistrutturato ottenuto grazie alla presenza di SAS e nanocubi.

4.3.1 EDS

Attraverso l'analisi EDS è possibile ottenere informazioni sulla composizione del campione. L'analisi è stata eseguita su un'area dei campioni SAS contenenti zirconio e rame, con l'obiettivo di verificare la presenza e la distribuzione di tali elementi nei campioni esaminati. Come affermato nel paragrafo 3.3.5, i risultati quantitativi ottenuti dall'analisi EDS non sono attendibili poiché si è lontani dalle condizioni di idealità richieste dall'analisi stessa.

Le immagini seguenti mostrano le mappe EDX dei campioni SAS24, SAS24Zr, SAS24Cu e SAS24ZrCu. Tutte le analisi confermano la presenza di elementi dopanti nella struttura.

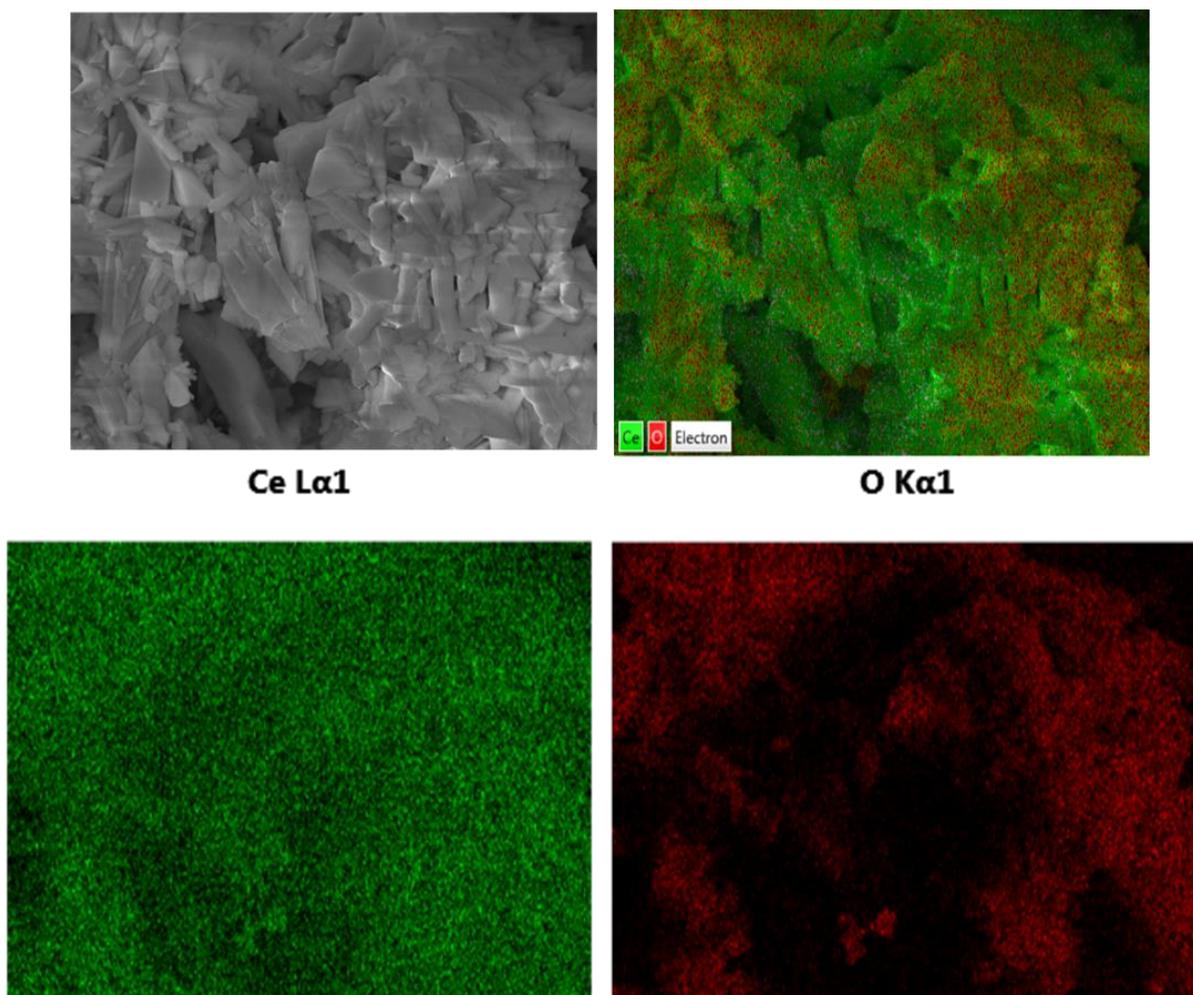


Figura 4.32 - Mappa EDX SAS24

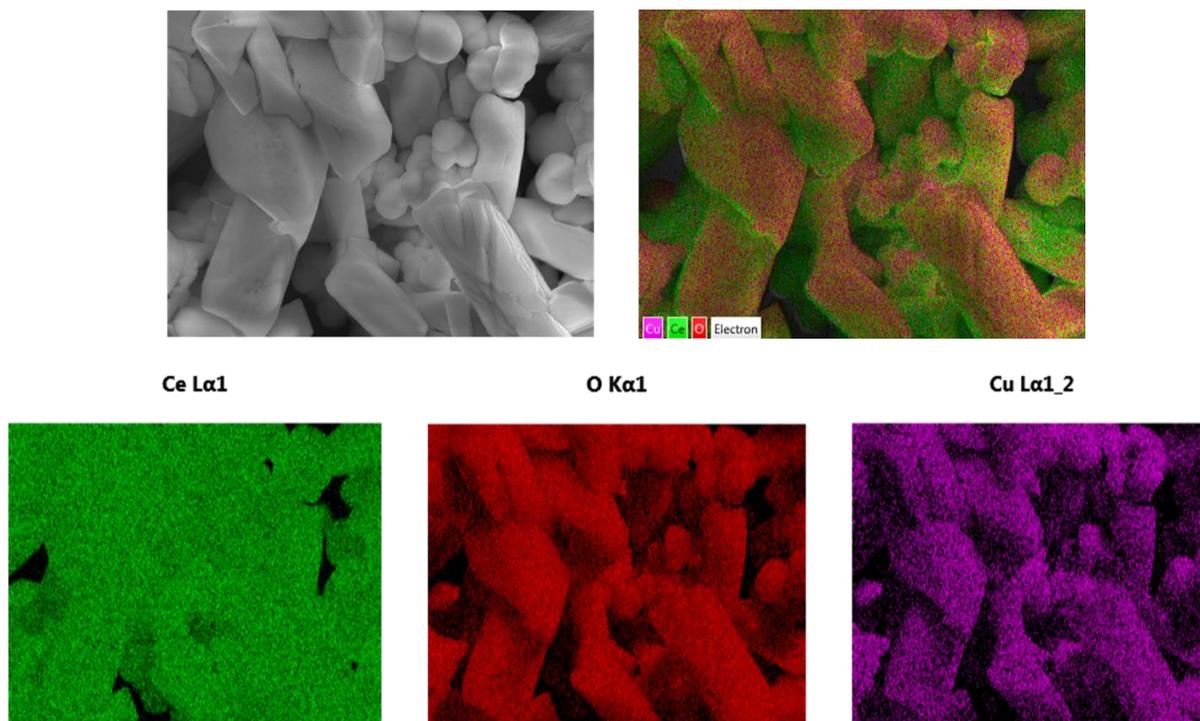


Figura 4.33 - Mappa EDX SAS24Cu

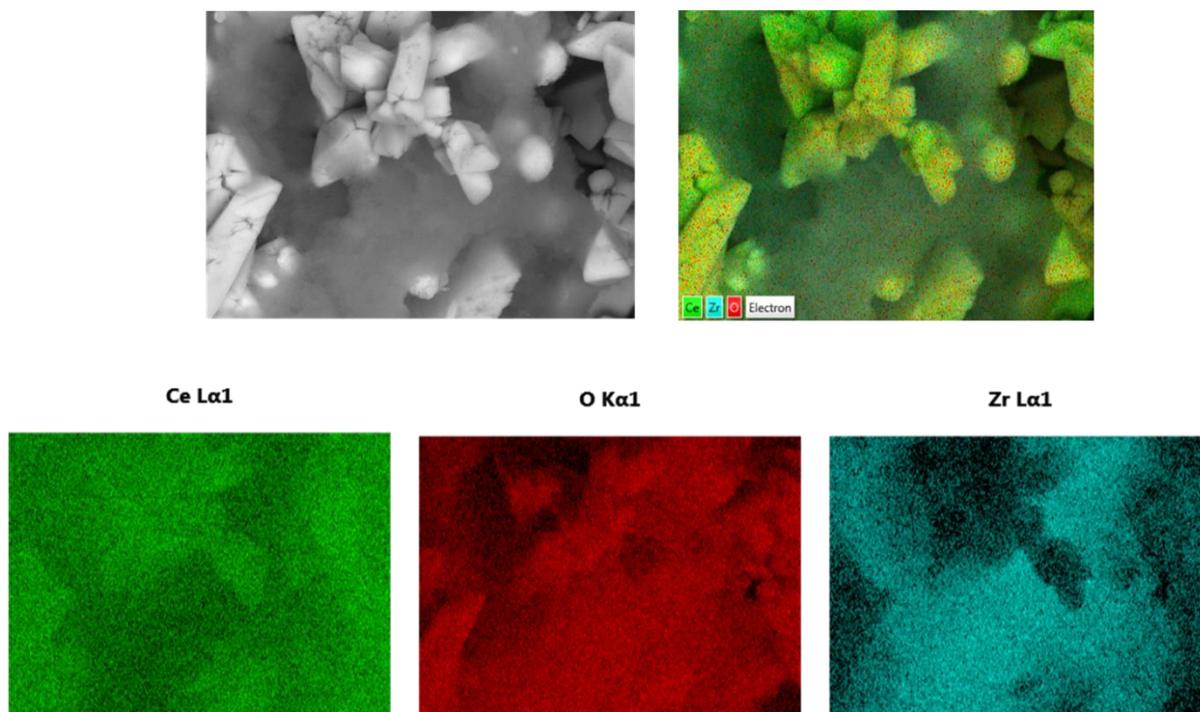


Figura 4.34 - Mappa EDX SAS24Zr

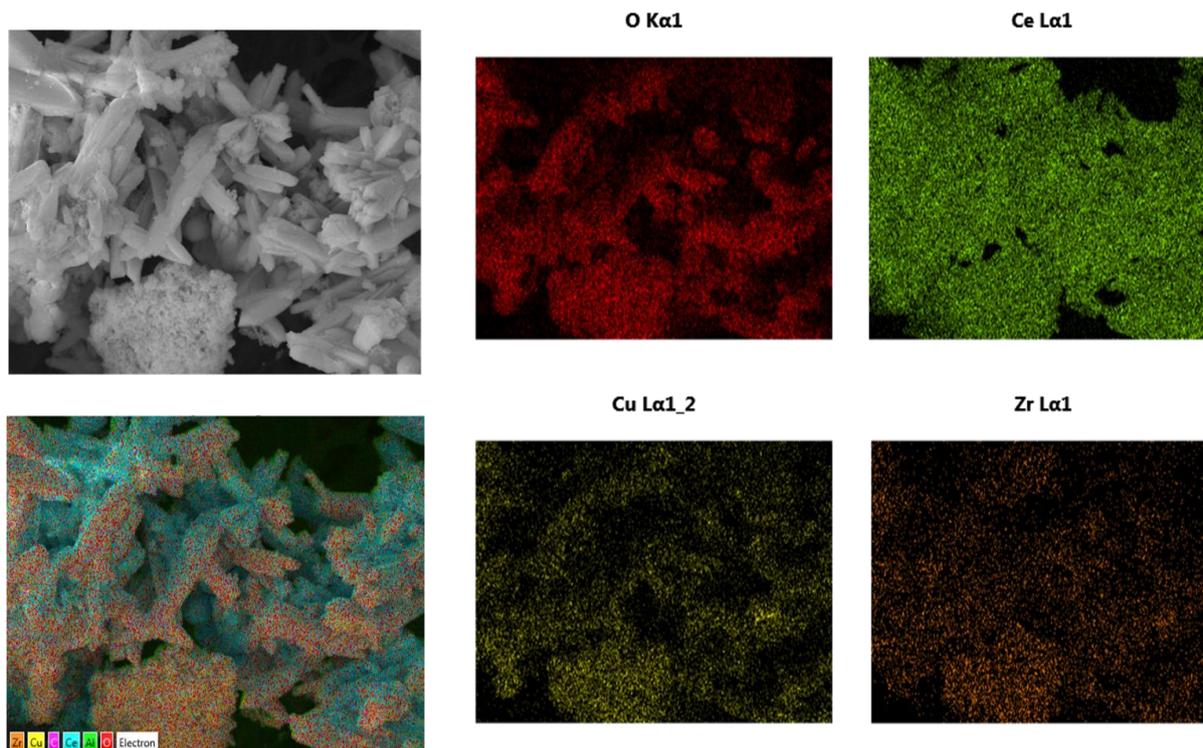


Figura 4.35 - Mappa EDX SAS24ZrCu

Nel caso rame l'analisi quantitativa dell'EDS è stata ottenuta posizionando lo spot all'interno della maglia di carbonio, il più possibile lontano dal rame del retino, che in altre posizioni si è rivelato influenzare pesantemente i risultati.

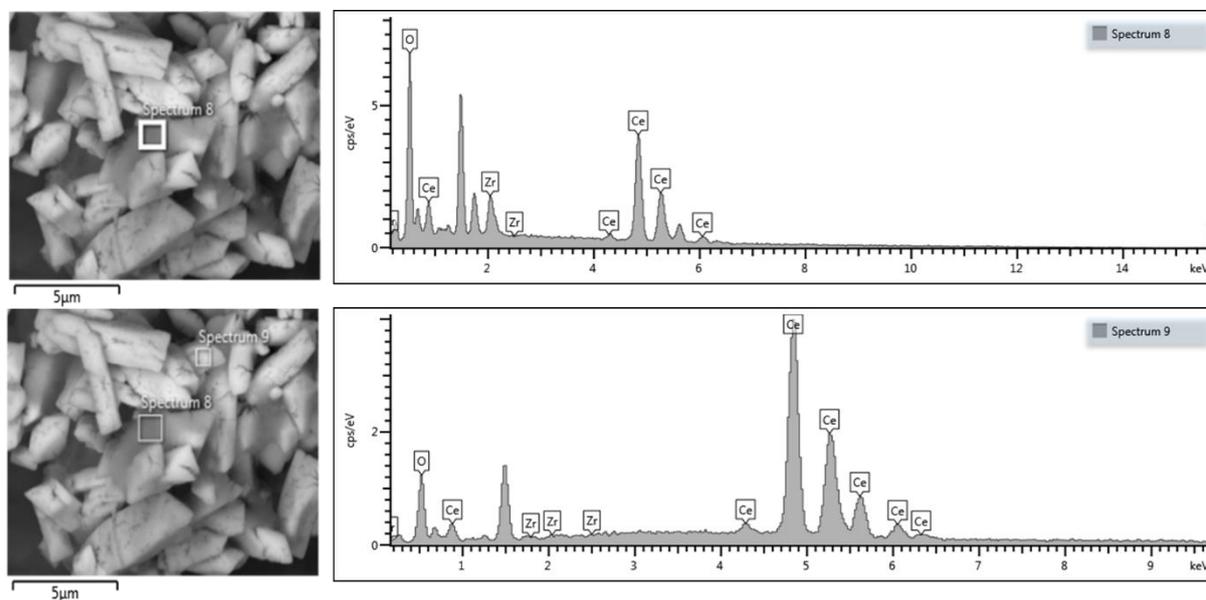


Figura 4.36 - Spettro EDX del campione SAS24Zr

È stata eseguita un'analisi EDX sul campione SAS24Zr. I risultati mostrano la presenza di zirconio in quantità maggiore nella "patina" rispetto ai rods, confermando le ipotesi precedenti riguardo la sua composizione.

4.4 ICP

L'analisi ICP permette di verificare e quantificare l'effettiva inclusione dei dopanti durante la sintesi. I risultati prodotti dall'analisi sono i ppm degli elementi presenti nel campione esaminato. Per una migliore comprensione dei risultati, questi sono stati convertiti in percentuali rispetto alla quantità di cerio presente nel campione stesso (tabella 4.4).

L'analisi è stata effettuata su soluzioni di 10 ml successivamente diluite, per portare le quantità degli elementi presenti al di sotto di 2 ppm.

Per il calcolo della diluizione, necessaria per ogni campione testato, è stato seguito il procedimento descritto in seguito considerando come elemento di riferimento il cerio poiché presente in quantità maggiori rispetto a tutti gli altri. Supponendo che la soluzione di partenza, essendo molto diluita, fosse costituita quasi completamente da acqua, è stato possibile determinare la massa della soluzione di partenza pari a 10 mg. Nota la massa totale della campione, è stata calcolata la massa di cerio e successivamente i rispettivi ppm. Attraverso l'equazione (4.1) è stato determinato il volume iniziale, ovvero quello prelevato dalla soluzione di partenza.

$$\text{ppm}_{\text{finale}} : \text{ppm}_{\text{iniziale}} = V_{\text{finale}} : V_{\text{iniziale}} \quad (4.1)$$

Noto il volume finale e iniziale, è stato determinato il volume di solvente da aggiungere per ottenere la diluizione desiderata.

Per il calcolo delle percentuali sono stati utilizzati i ppm forniti dall'analisi da cui sono state determinate le masse degli elementi presenti e successivamente convertite in quantità molari. Infine, sono stati calcolati i rapporti delle moli dei dopanti rispetto alle moli di cerio presenti, ottenendo così le percentuali riportate in tabella.

I risultati ICP dunque confermano la presenza di rame e zirconio nei campioni esaminati.

Tabella 4.4 - La tabella riporta i risultati dell'analisi ICP, confermando la presenza dei dopanti.

Campione	ICP	% ICP	% Desiderata
SAS24CuZr	105.9 ppm Cu	11,5	20% Cu
	51.89 ppm Zr	4	2% Zr
SAS24Zr	2.35 ppm	3	2% Zr
SAS24Cu	72.5 ppm	8,5	20% Cu

4.5 XPS

L'analisi XPS permette di determinare la composizione superficiale del campione esaminato. È necessario ricordare infatti che la reattività della ceria è correlata al suo potere riducente e alla capacità di trattenere e rilasciare facilmente molecole di ossigeno, per tale motivo è importante capire quale sia lo stato di ossidazione degli elementi, la quantità con cui sono presenti e quali legami formano. I range di binding energy esaminati sono quelli caratteristici del cerio, dell'ossigeno e dei dopanti e sono stati calibrati con C1s a 284.5 eV. Tutti gli spettri sono stati analizzati e fittati utilizzando una funzione Gaussiana utilizzando il software Casa XPS.

Lo spettrogramma Ce3d (figura 4.37) presenta un fitting composto da dieci picchi corrispondenti rispettivamente a Ce³⁺ e Ce⁴⁺. L'area sottesa da ciascun picco è utilizzata per determinare le quantità di Ce³⁺ e Ce⁴⁺. Il range di binding energy compreso tra 880-900 eV è attribuito al Ce3d 5/2, invece il range compreso tra 900-920 eV corrisponde a Ce3d 3/2.

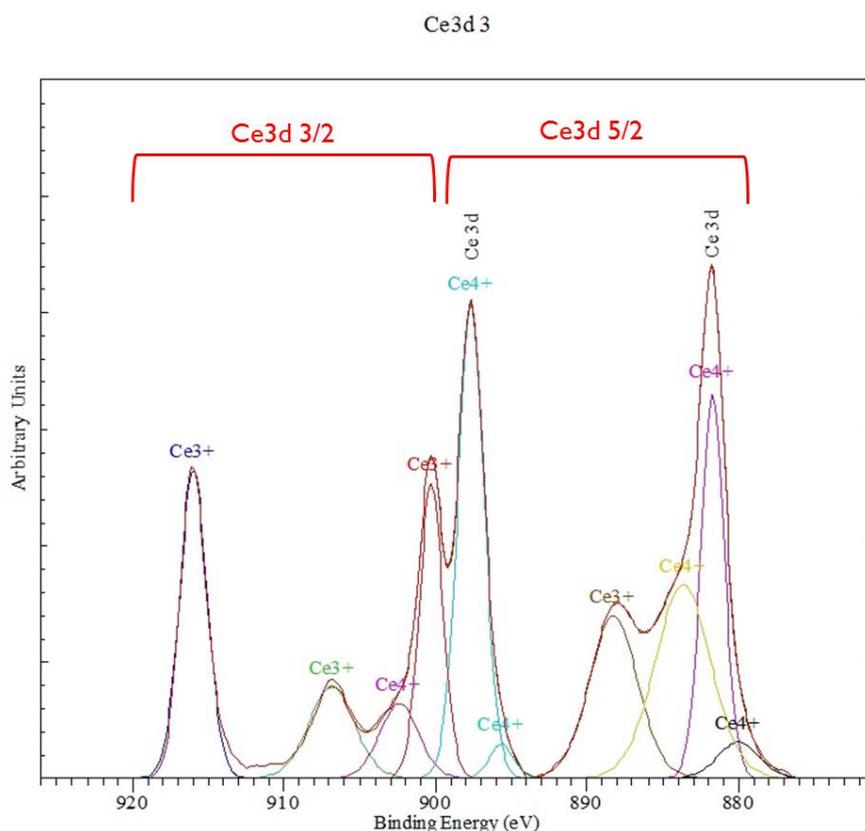


Figura 4.37 - Deconvoluzione dei picchi del Ce3d relativo al campione SAS24

Lo spettrogramma dell'ossigeno, dei campioni esaminati, è costituito da tre picchi. Il picco più alto, posizionato a 529 eV, è attribuibile all'ossigeno superficiale legato con il cerio Ce⁴⁺, mentre quello posizionato a 530 eV corrisponde all'ossigeno legato con il cerio Ce³⁺. Infine, il picco a 528 eV rappresenta l'ossigeno di bulk. Anche in tal caso, l'area sottesa dal picco è utilizzata per quantificare l'ossigeno presente nel campione.

Nei campioni dopati, il picco a 529 eV corrisponde all'ossigeno α ossia l'ossigeno presente in ossidrilici o carbonati. Invece il picco a 530 eV rappresenta l'ossigeno adsorbito in quanto legato a Ce³⁺ e non disponibile per la reazione di combustione del soot.

I grafici mostrano rispettivamente gli spettri dei campioni SAS24 e SAS24_Deg. Non vi sono notevoli differenze tra i due spettri, fuorché nell'analisi quantitativa dell'ossigeno. L'invecchiamento del campione ha portato ad un collasso della struttura, dunque una minor quantità di siti disponibili per l'ossigeno.

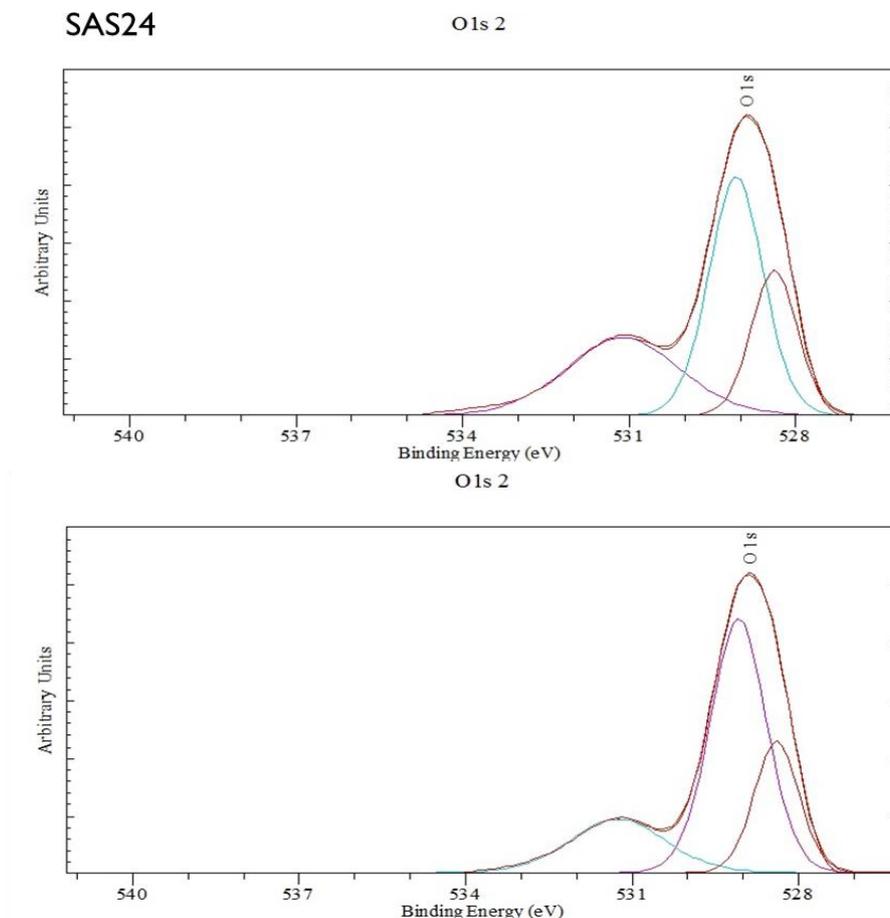


Figura 4.38 - Spettro XPS relativo all'ossigeno del campione SAS24

Tabella 4.5 - Analisi quantitativa del campione SAS24 ottenuta dallo spettro XPS a seguito della deconvoluzione dei picchi

SAS24				SAS24_Deg				
O1s		Ce3d		O1s		Ce3d		
eV	%at	eV	%at	eV	%at	eV	%at	
528,39	23,26	881,71	13,83	528,40	23,21	881,76	12,39	4+
529,07	45,62	897,6	19,12	529,08	56,44	897,70	19,63	4+
531,12	31,13	915,99	13,01	531,31	19,09	916,05	13,78	3+
		900,29	10,57			900,33	10,84	3+
		888,25	12,15			888,35	11,99	3+
		883,67	16,74			884,92	14,01	4+
		906,87	6,49			906,72	6,63	3+
		902,40	4,51			902,45	3,55	4+
		895,65	1,25			895,72	1,03	4+
		880,01	2,33			881,19	6,16	4+
Ossigeno Superficiale 76,75%				Ossigeno Superficiale 73,53%				

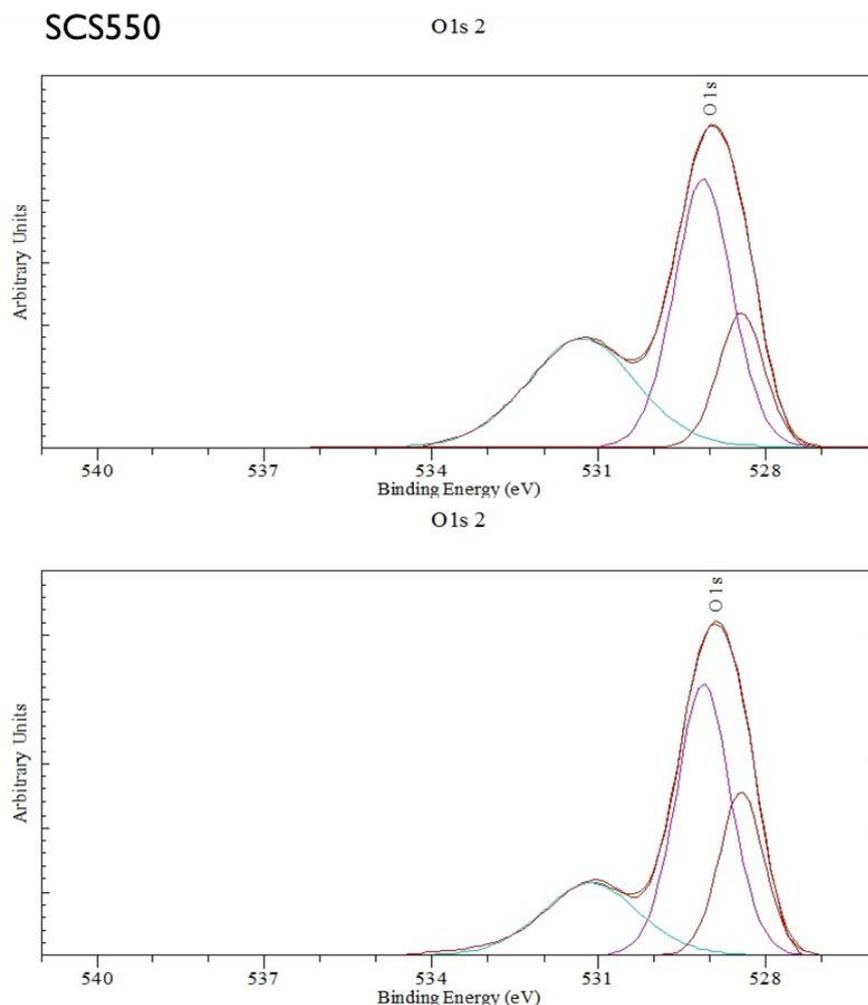


Figura 4.39 - Spettro XPS relativo all'ossigeno del campione SCS550

Tabella 4.6 - Analisi quantitativa del campione SCS550 ottenuta dallo spettro XPS a seguito della deconvoluzione dei picchi.

SCS550				SCS550_Deg				
O1s		Ce3d		O1s		Ce3d		
eV	%at	eV	%at	eV	%at	eV	%at	
528,44	18,28	881,76	16,27	528,44	25,20	881,76	12,21	4+
529,13	46,40	897,78	17,89	529,12	50,57	897,70	18,63	4+
531,31	35,31	916,07	14,12	531,15	24,24	916,02	14,24	3+
		900,35	10,16			900,32	10,56	3+
		888,32	12,26			888,43	12,48	3+
		883,86	12,67			883,18	19,76	4+
		907,02	6,65			906,90	6,65	3+
		902,28	5,20			902,33	2,71	4+
		896,40	2,28			896,17	2,26	4+
		879,45	1,29			879,71	0,49	4+
Ossigeno Superficiale: 81,71%				Ossigeno Superficiale: 74,81%				

In figura 4.36, 4.37 e 4.38 sono riportati gli spettri XPS dei campioni contenenti rame e zirconio. Dall'analisi quantitativa si evince un aumento dell'ossigeno superficiale rispetto al campione SAS24, dunque, come ricercato, la presenza dei dopanti ha incrementato il numero di vacanze disponibili per l'ossigeno.

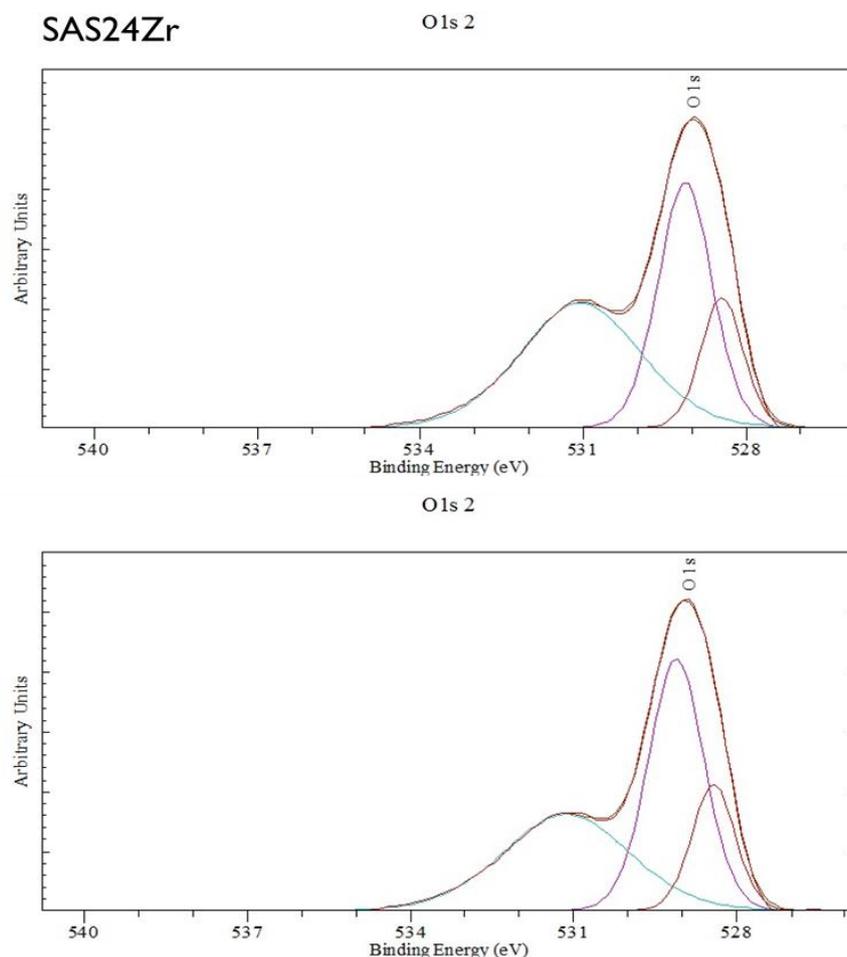


Figura 4.40 - Spettro XPS relativo all'ossigeno del campione SAS24Zr

Tabella 4.7 - Analisi quantitativa del campione SAS24Zr ottenuta dallo spettro XPS a seguito della deconvoluzione dei picchi

SAS24Zr				SAS24Zr_Deg				
O1s		Ce3d		O1s		Ce3d		
eV	%at	eV	%at	eV	%at	eV	%at	
528,44	16,23	881,75	12,62	528,43	17,35	881,77	11,28	4+
529,12	39,16	897,72	18,83	529,11	44,18	897,71	19,41	4+
531,05	44,62	916,05	13,21	531,14	38,47	916,07	12,27	3+
		900,34	10,42			900,28	8,69	3+
		888,48	11,65			888,39	13,27	3+
		883,25	22,05			883,26	20,28	4+
		906,89	5,76			906,94	5,29	3+
		902,51	4,51			901,92	5,70	4+
		895,78	1,50			895,87	1,37	4+
		879,50	0,64			913,73	1,92	4+
Ossigeno Superficiale: 83,78%				Ossigeno Superficiale: 82,65%				

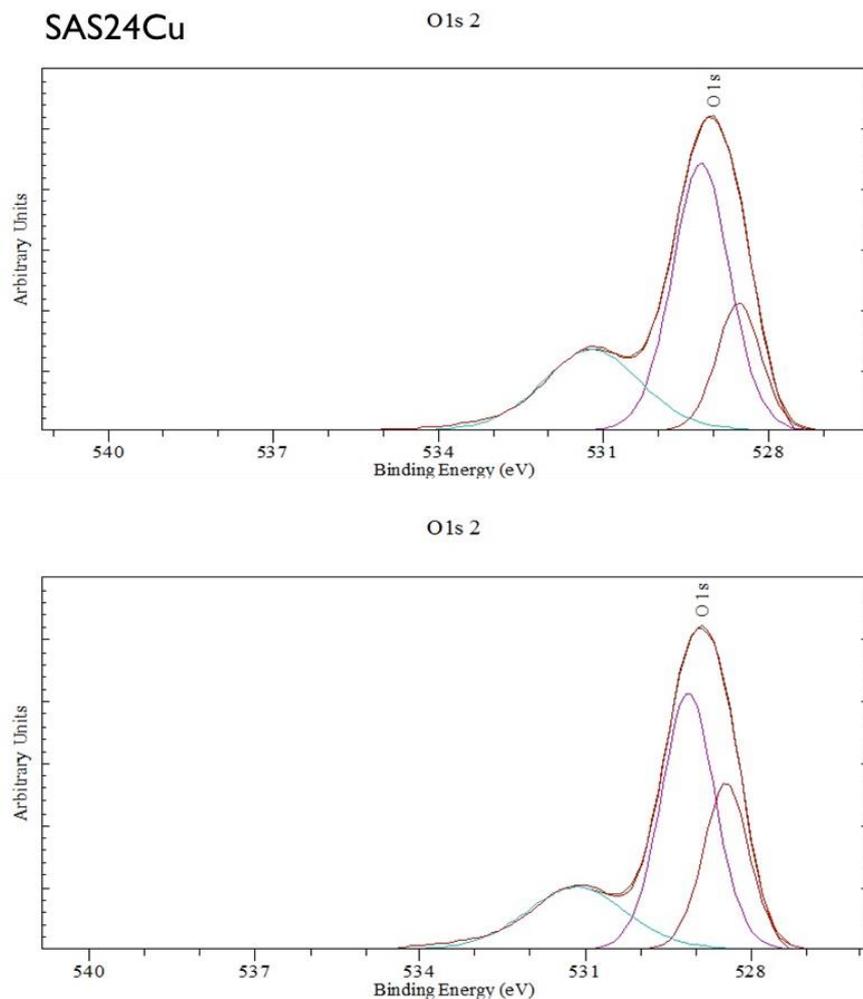


Figura 4.41 - Spettro XPS relativo all'ossigeno del campione SAS24Cu

Tabella 4.8 - Analisi quantitativa del campione SAS24Cu ottenuta dallo spettro XPS a seguito della deconvoluzione dei picchi

SAS24Cu				SAS24Cu_Deg				
O1s		Ce3d		O1s		Ce3d		
eV	%at	eV	%at	eV	%at	eV	%at	
528,55	19,44	881,87	13,42	528,44	27,42	881,70	16,73	4+
529,23	53,08	897,88	19,27	529,13	49,88	897,70	19,40	4+
531,22	27,48	916,16	13,58	531,16	22,70	916,02	14,14	3+
		900,48	10,98			900,32	10,67	3+
		888,57	10,55			888,24	12,96	3+
		883,73	20,67			883,81	13,57	4+
		906,89	5,59			906,96	6,21	3+
		902,73	3,71			902,42	3,30	4+
		896,04	1,35			895,93	1,83	4+
		879,75	0,87			879,38	1,19	4+
Ossigeno Superficiale: 80,56%				Ossigeno Superficiale: 72,58%				

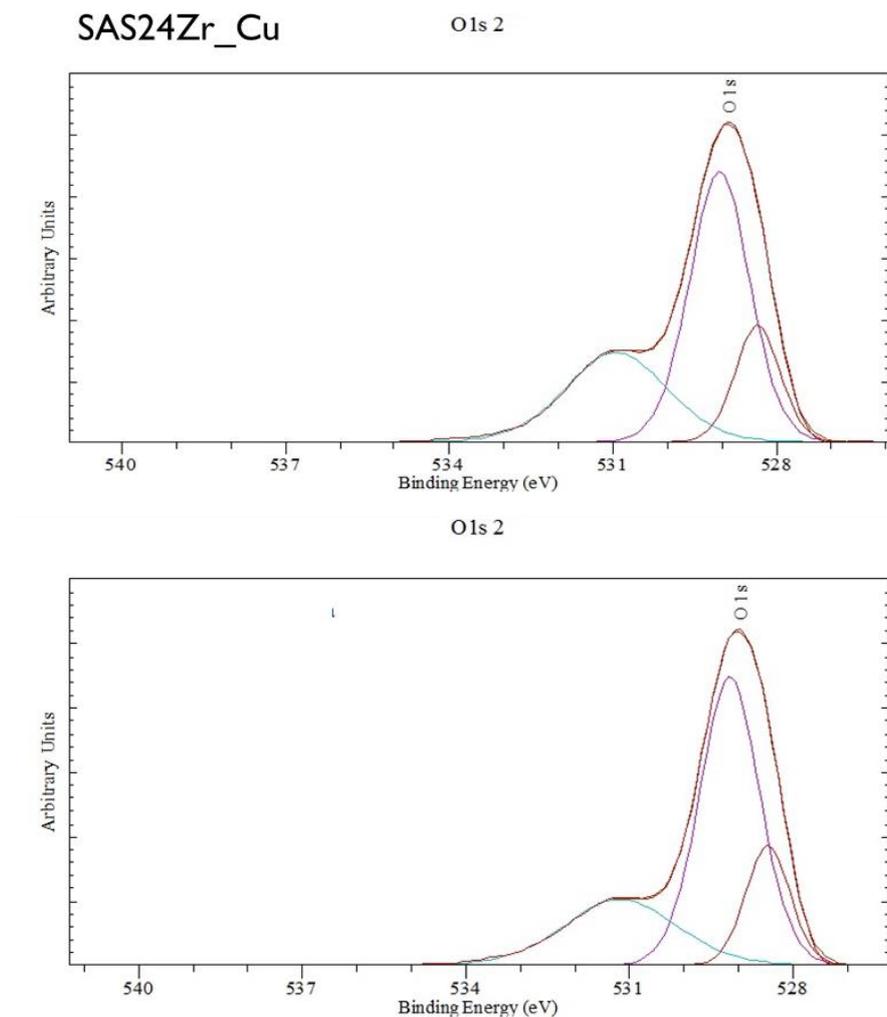


Figura 4.42 - Spettro XPS relativo all'ossigeno del campione SAS24ZrCu

Tabella 4.9 - Analisi quantitativa del campione SAS24CuZr ottenuta dallo spettro XPS a seguito della deconvoluzione dei picchi.

SASZrCu				SASZrCu_Deg				
O1s		Ce3d		O1s		Ce3d		
eV	%at	eV	%at	eV	%at	eV	%at	
528,35	17,22	881,68	14,43	528,47	17,76	881,80	14,62	4+
529,04	53,11	897,64	19,14	529,17	57,53	897,79	18,96	4+
530,94	29,23	915,96	13,97	531,17	24,71	916,11	13,35	3+
		900,26	11,13			900,36	10,30	3+
		888,40	9,29			888,47	12,29	3+
		883,82	19,56			883,85	14,40	4+
		906,82	6,77			906,88	9,52	3+
		902,49	3,89			902,18	4,26	4+
		895,58	0,99			895,58	1,19	4+
		879,56	0,83			879,64	1,12	4+
Ossigeno Superficiale: 82,34%				Ossigeno Superficiale: 82,24%				

I campioni SCS e SAS-Cu, valutando la diminuzione della disponibilità di ossigeno superficiale da XPS, sembrano soffrire maggiormente gli effetti dell'invecchiamento termico, come mostrato nel grafico seguente.

La presenza di zirconio, come ricercato, supera questo inconveniente e riduce di molto gli effetti dell'ageing, mostrando delle riduzioni di ossigeno superficiale molto meno marcate.

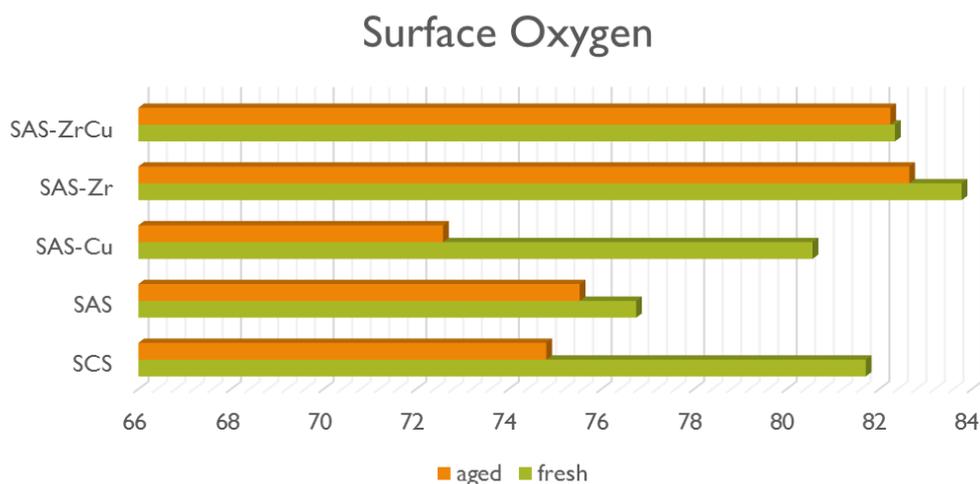


Figura 4.43 - Effetto dell'aging sulla concentrazione di ossigeno superficiale.

In seguito, si riportano i picchi deconvoluti degli spettri XPS di Zr3d e Cu2p del campione SAS24ZrCu. Osservando lo spettro Cu2p, i picchi compresi tra 930.1 e 934.8 eV sono associati a Cu2p 3/2, invece i picchi tra 948.9 e 953.6 eV a Cu2p 1/2. I picchi a 933 eV e 953 eV corrispondono al rame Cu²⁺, invece i picchi a 930 eV e 948 eV sono relativi al rame Cu⁺.

Nello spettrogramma il picco del rame Cu²⁺, a basse energie di legame, può essere suddiviso in due ulteriori picchi. Quello a 933 eV rappresenta il Cu²⁺ legato all'ossigeno presente in superficie, mentre il picco a 940 eV rappresenta il Cu²⁺ legato con l'ossigeno di altri composti come ossidrili e carbonati.

M. Piumetti et al. [40] ha dimostrato che la quantità di Cu⁺ permette di comprendere quanto l'elemento dopante è disperso in modo uniforme nel campione. Se il picco corrispondente al rame Cu⁺ è elevato, le specie Cu/CuO_x sono ben disperse sulla superficie della ceria. Nello spettrogramma riportato in figura, il picco del Cu⁺ è sufficientemente elevato da poter supporre che via sia una distribuzione del rame nel campione esaminato

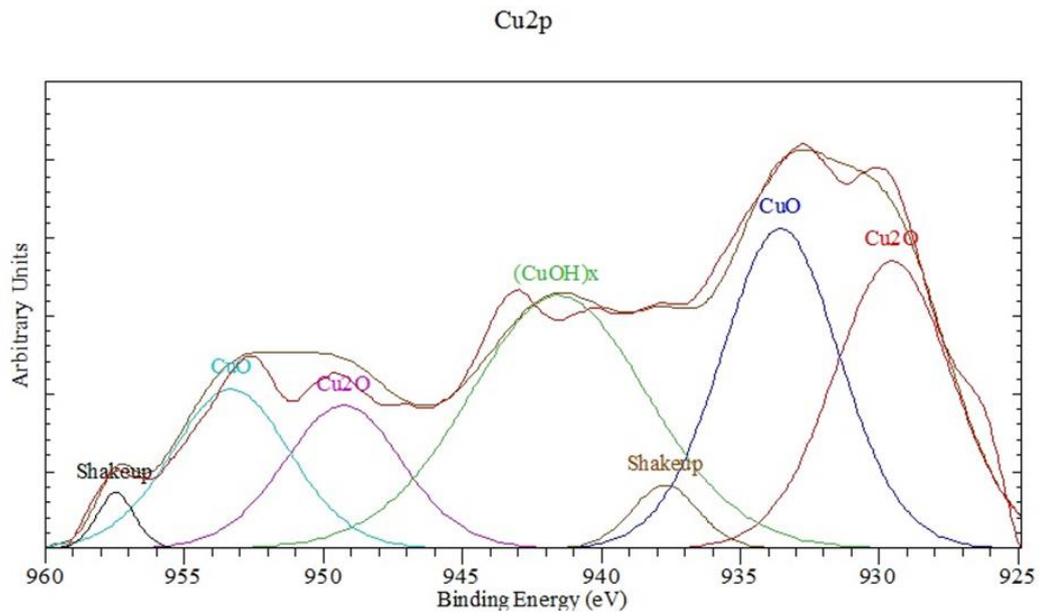


Figura 4.44 - Spettro XPS di Cu2p

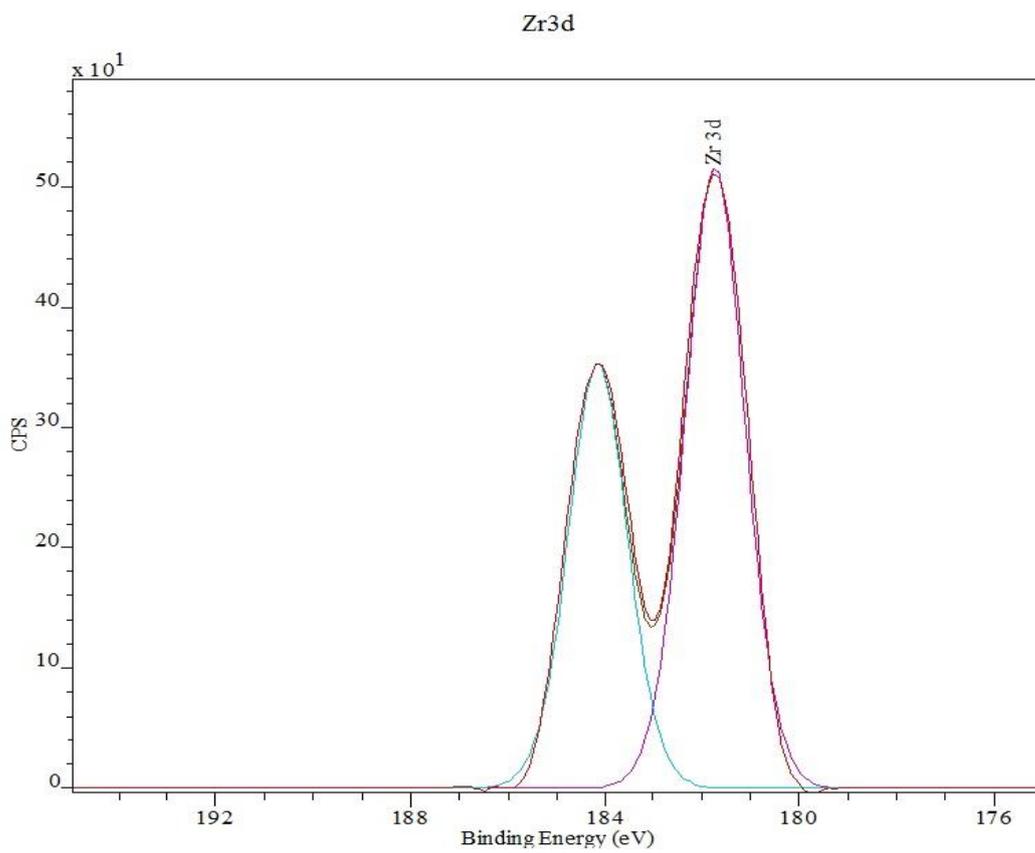


Figura 4.45 - Spettro XPS di Zr3d

4.6 Attività catalitica

I campioni sintetizzati sono stati testati mediante analisi TPC per valutare le prestazioni catalitiche degli stessi.

In figura 4.46 sono riportate le curve della concentrazione di CO₂ dei campioni relativi ai *blank run* testati in tight contact. Come mostrato in studi precedentemente citati, il campione SAS24 presenta un'attività catalitica elevata rispetto al campione SCS, riportato come puro riferimento. Il campione SCS riportato in figura non corrisponde al campione SCS550 poiché presentava risultati non confrontabili. Pertanto, per ottenere la curva TPC tipica di un campione SCS e utile per il confronto, il campione SCS550 ha subito un processo di invecchiamento.

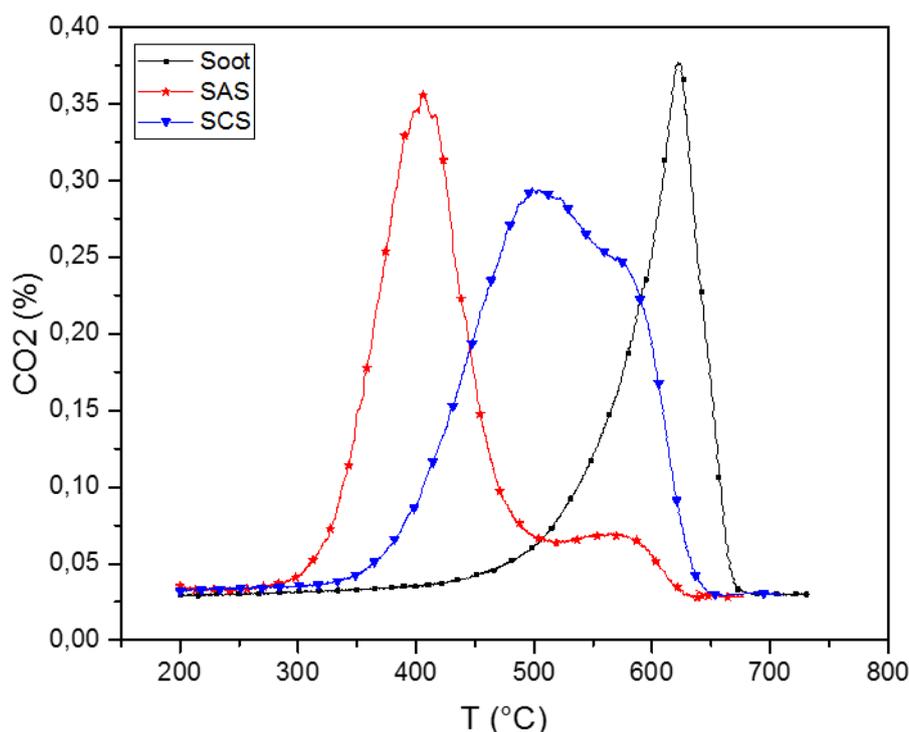


Figura 4.46 - Concentrazione di CO₂ dei campioni SAS24, SCS in tight contact

In figura 4.47 sono riportate le curve della concentrazione di CO₂ di tutti i campioni SAS fresh testati in tight contact. È possibile notare come la temperatura di picco di quasi tutti i campioni non si discosti molto dalla temperatura di picco del campione SAS24.

Tutte le curve relative ai campioni SAS sono caratterizzate dalla presenza di due picchi che corrispondono alla produzione di CO₂ attraverso due meccanismi differenti. *M. Piumetti et al* [31]. ha supposto che il picco a temperature moderate (350-500°C) rappresenta la produzione di CO₂ secondo un meccanismo redox superficiale, invece il picco ad elevate temperature è dovuto alla produzione di CO₂ con un meccanismo radicalico. Tale picco tuttavia è posizionato ad una temperatura inferiore rispetto al picco ottenuto in assenza di catalizzatore, probabilmente perché il soot, ossidato a temperature moderate, ha innalzato localmente la temperatura del letto catalitico rispetto a quella letta dalla termocoppia (temperatura in ascissa), promuovendo così la sua ossidazione.

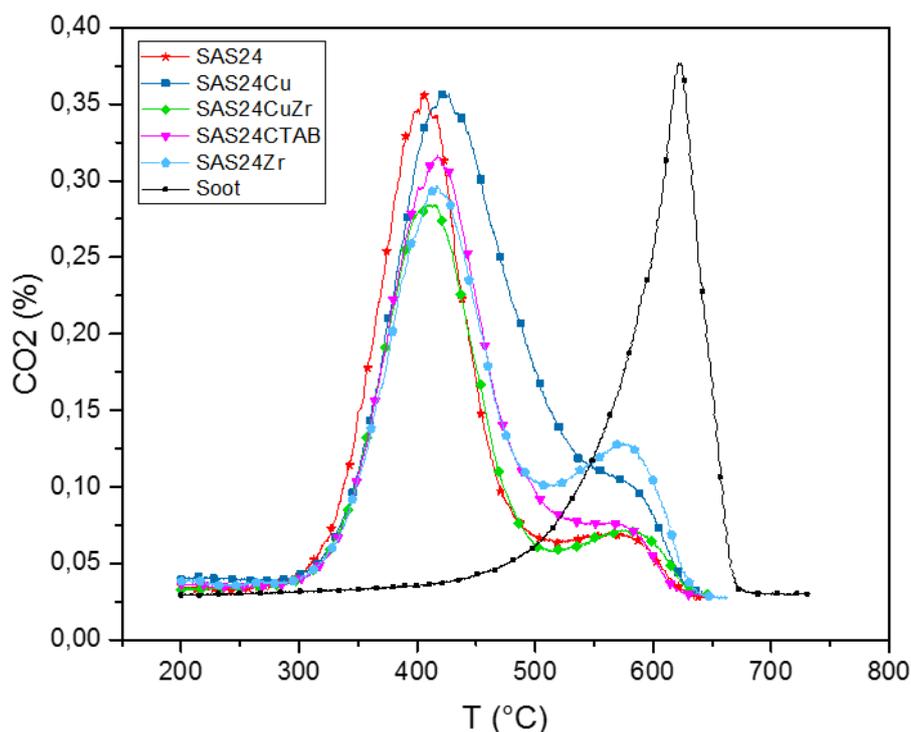


Figura 4.47 - Concentrazione di CO₂ dei campioni SAS in tight contact

Tra i diversi campioni testati, il campione SAS24 risulta il più attivo. Tuttavia, le prestazioni degli altri campioni non si discostano molto dal campione SAS24 (tabella 4.10).

Di notevole importanza è l'andamento della concentrazione di CO prodotto durante la reazione (figura 4.48). I campioni contenenti rame presentano una bassa produzione di CO, pertanto la presenza il rame, come confermato in letteratura, favorisce la produzione di CO₂ rispetto a CO. Ciò è importante in quanto il DPF è l'ultima tecnologia di abbattimento prima che i gas esausti vengano inseriti in atmosfera, dunque l'aggiunta di rame permette di ridurre le emissioni di CO prodotte dal processo di ossidazione del soot.

Tabella 4.10 - Risultati dell'attività catalitica dei campioni SAS fresh in tight contact confrontati con la combustione del soot in assenza di catalizzatore e con il campione SCS

		T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _p (°C)
Soot		520	605	624
SCS	Tight	429	515	498
SAS24	Tight	357	409	406
SAS24Cu	Tight	374	435	427
SAS24Zr	Tight	375	436	419
SAS24CuZr	Tight	361	416	416
SAS24CTAB	Tight	375	429	419

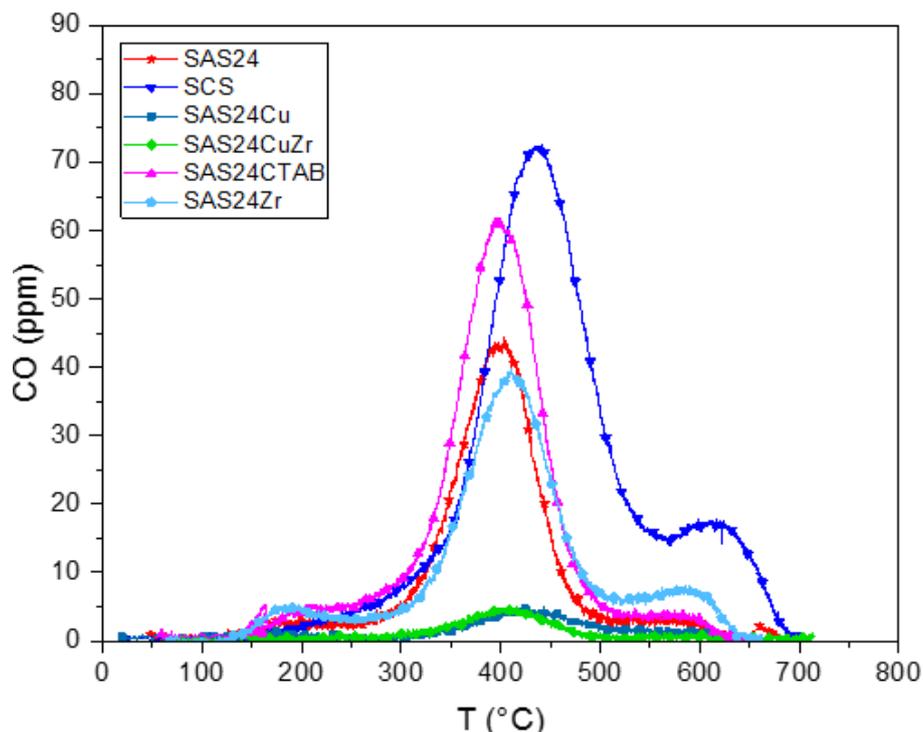


Figura 4.48 - Concentrazione di CO dei campioni SAS fresh testati in tight contact

Le figure 4.49 e 4.50 seguenti mostrano la conversione totale di soot dei campioni fresh. È evidente che i campioni SAS mostrano un'attività catalitica elevata rispetto al campione SCS. Il campione SAS24, in particolare, risulta essere il più prestante. Una caratteristica che accomuna i campioni riportati in figura 4.49 è la capacità di questi di mostrare elevate performance anche a elevate temperature. Infatti, i campioni SAS raggiungono la conversione completa a temperature inferiori rispetto al campione SCS.

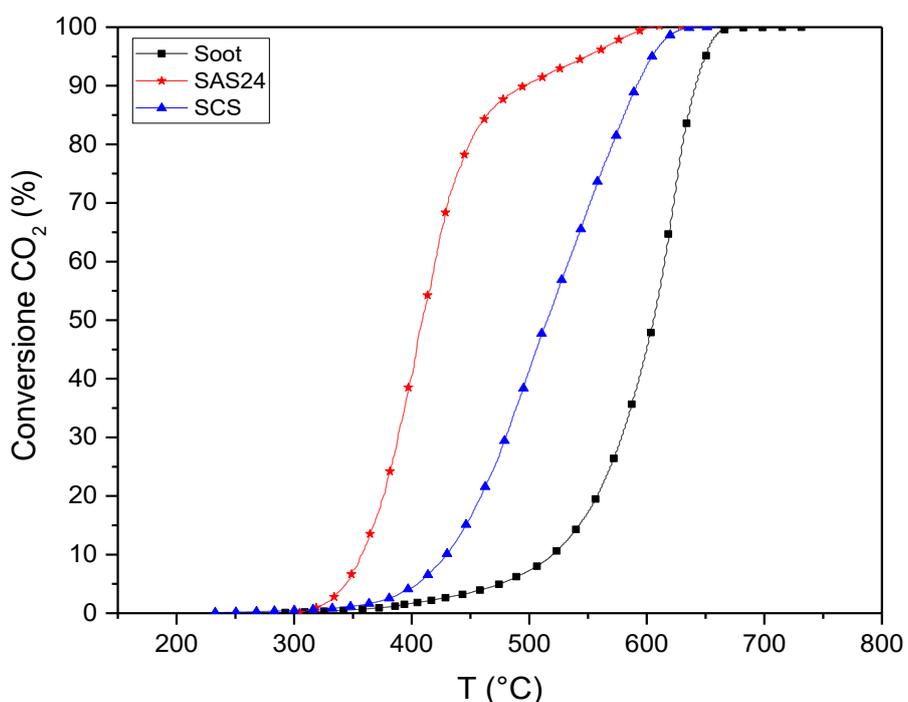


Figura 4.49 - Conversione del soot in CO₂ dei campioni SAS24 e SCS

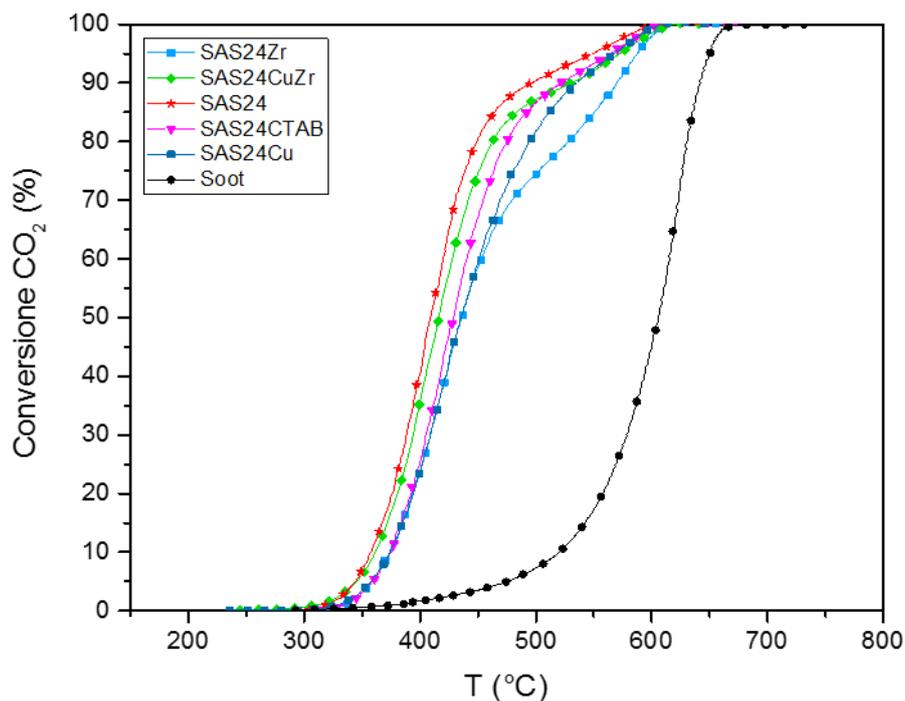


Figura 4.50 - Conversione del soot in CO₂ dei campioni SAS24 fresh in tight contact

Con l'obiettivo di comprendere come il processo di invecchiamento possa influire sull'attività catalitica, sono stati testati i campioni SAS che hanno subito trattamenti termici ad elevate temperature e processi di invecchiamento. Tra questi è stato introdotto un nuovo campione: SAS24_Aged, ottenuto invecchiando il campione SAS24 a 800°C per 7h, per poter comprendere quale sia il limite di stress termico delle strutture SAS (figura 4.47).

Ciò che accomuna tutti i campioni è sicuramente una diminuzione della reattività rispetto ai campioni fresh, dovuta al processo di degreening. Come mostrato dai risultati XPS, le elevate temperature provocano un collasso della struttura con conseguente riduzione di ossigeno necessario per la reazione di ossidazione.

L'aggiunta di zirconio, come mostrato dai valori di $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$ dei campioni fresh e degreened riportati nelle tabelle 4.10 e 4.11, non ha ridotto gli effetti dell'aging. L'attività catalitica di questo campione è probabilmente influenzata dalla presenza della "patina" visibile nelle immagini in BSE ottenute dall'analisi FESEM. Infatti, nel paragrafo 4.4 si è ipotizzato che la patina non ricoprisse integralmente gli agglomerati micrometrici di SAS, tuttavia i risultati TPC mostrano che questa ipotesi non è corretta.

Tabella 4.11 - Risultati dell'attività catalitica dei campioni SAS degreened in tight contact confrontati con la combustione del soot in assenza di catalizzatore.

		$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_p (°C)
Soot		537	601	624
SAS24_Deg	Tight	400	469	463
SAS24@600	Tight	399	467	468
SAS24_Aged	Tight	443	531	536
SAS24Zr_Deg	Tight	402	475	457
SAS24CTAB_Deg	Tight	395	467	460

Osservando la concentrazione di CO₂ prodotta, il campione SAS24CTAB_Deg mostra tra i campioni degreened le prestazioni migliori. È possibile notare inoltre che non vi è una notevole differenza, in termini di prestazioni, tra i campioni SAS24_Deg e SAS24@600, infatti vi è quasi una completa sovrapposizione delle curve. Tuttavia, osservando le curve di conversione riportate in figura 4.48, si nota una riduzione delle prestazioni del campione SAS24_Deg ad alte temperature, comportamento non mostrato dal campione fresh. Ciò evidenzia dunque la perdita di reattività prodotta dal degreening.

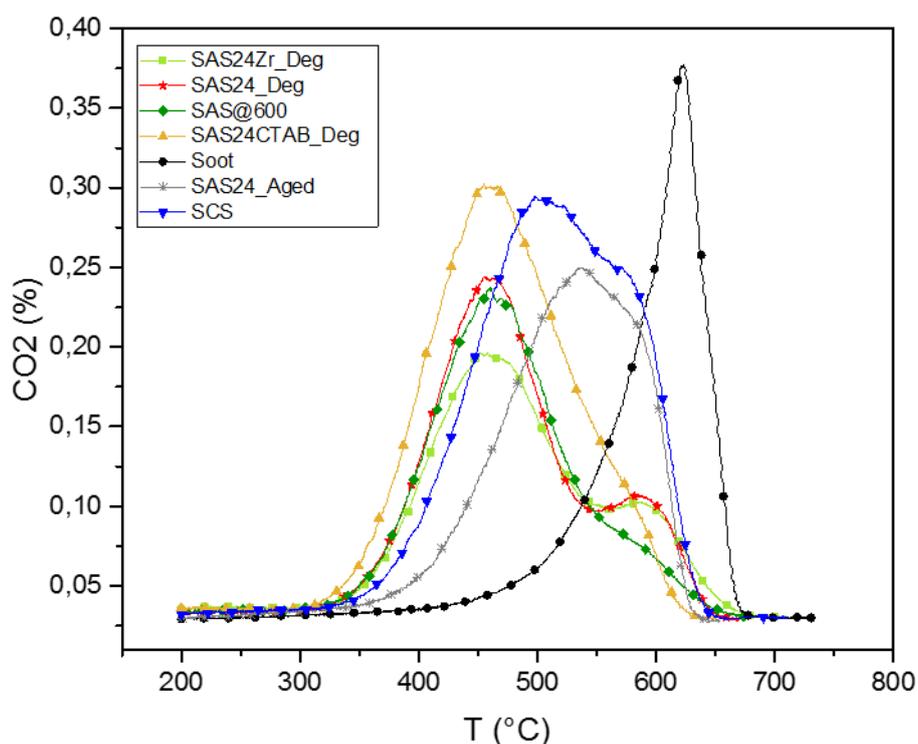


Figura 4.51 - Concentrazione di CO₂ dei campioni SAS aged testati in tight contact.

Di particolare interesse sono le prestazioni del campione SAS24_Aged, infatti la curva relativa alla concentrazione di CO₂ e alla conversione mostrano un andamento analogo alle curve del campione SCS. Dunque, si potrebbe supporre che ad alte temperature le strutture SAS collassano interamente e il campione assuma le caratteristiche di un campione SCS. L'analisi BET eseguita sul campione ha difatti fornito un'area BET pari a 4 m²/g, valore tipico di un campione SCS. È necessario effettuare altre analisi per confermare questa ipotesi.

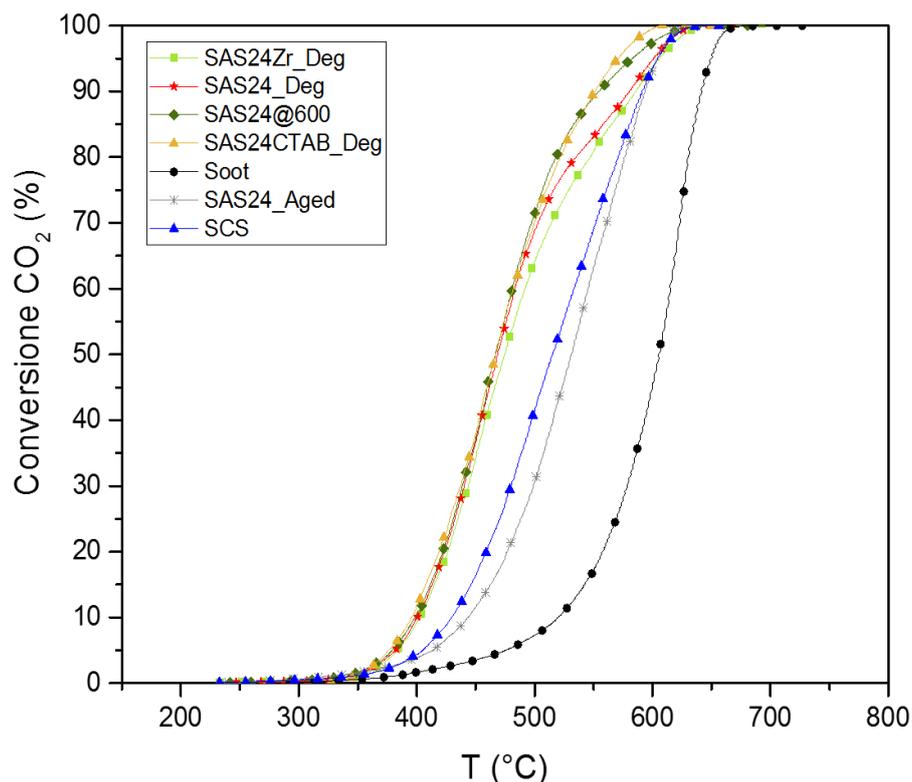


Figura 4.52 - Conversione del soot in CO₂ dei campioni SAS degreened in tight contact

In tight contact non è rilevante la morfologia poiché vi è già un intimo contatto tra soot e catalizzatore, pertanto i campioni che hanno presentato in tight elevata reattività, sono stati testati in loose contact per comprendere come la morfologia influenzi le loro prestazioni.

In figura 4.53 sono riportate le curve della concentrazione di CO₂ prodotta. I campioni SAS24CuZr e SAS24CTAB risultano essere i più reattivi (tabella 4.12).

Le immagini FESEM hanno mostrato nel campione SAS24CTAB un elevato numero di strutture SAS non agglomerate, invece il campione SAS24CuZr era caratterizzato dalla presenza di rods e nanocubi. Questi risultati potrebbero spiegare la reattività elevata dei due campioni.

Tabella 2.12 - Risultati dell'attività catalitica dei campioni SAS in loose contact confrontati con la combustione del soot in assenza di catalizzatore

		T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _p (°C)
Soot		520	605	624
SAS24	Loose	421	529	558
SAS24Aged	Loose	479	563	583
SAS24CuZr	Loose	447	546	552
SAS24CTAB	Loose	446	537	550

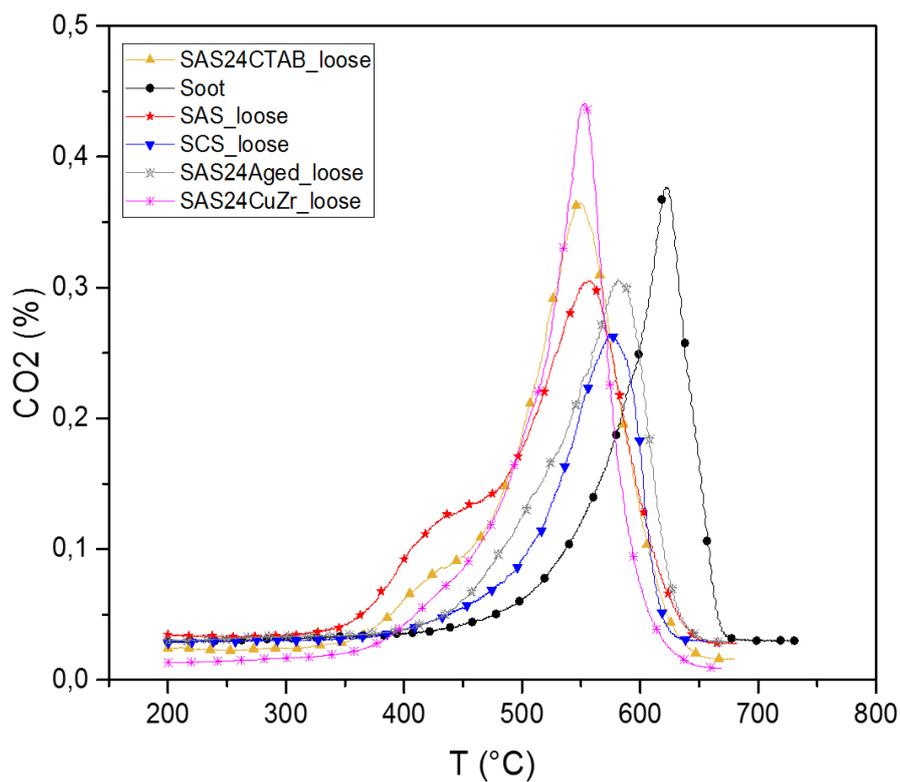


Figura 4.53- Concentrazione di CO₂ dei campioni SAS testati in loose contact

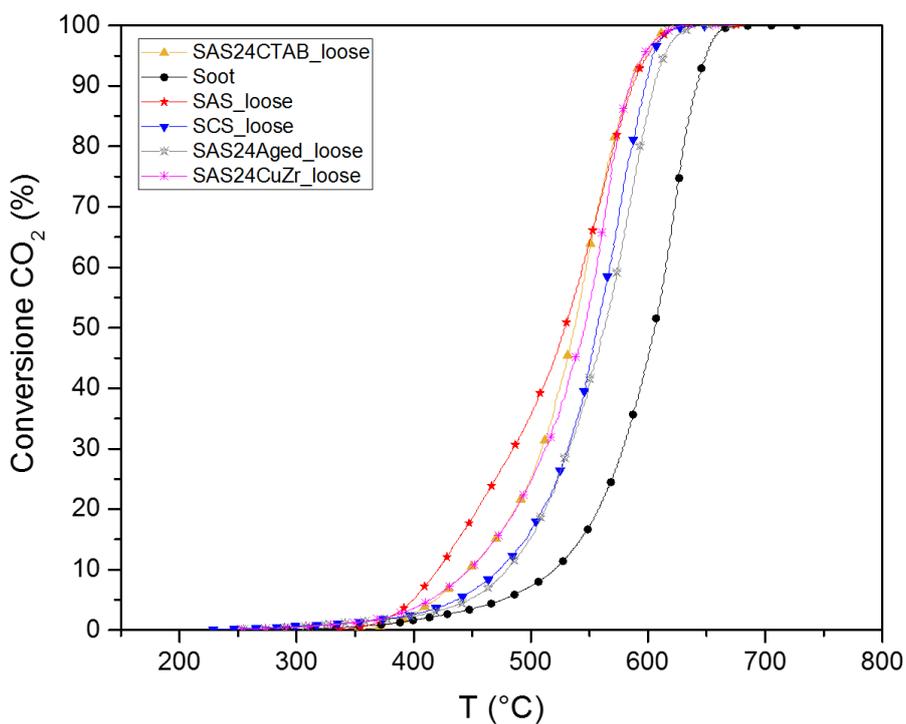


Figura 4.54 - Conversione del soot in CO₂ dei campioni SAS in loose contact

Diagrammando le curve relative alla produzione di CO, anche il loose contact è confermato che la presenza di rame favorisca la produzione di CO₂ anziché CO.

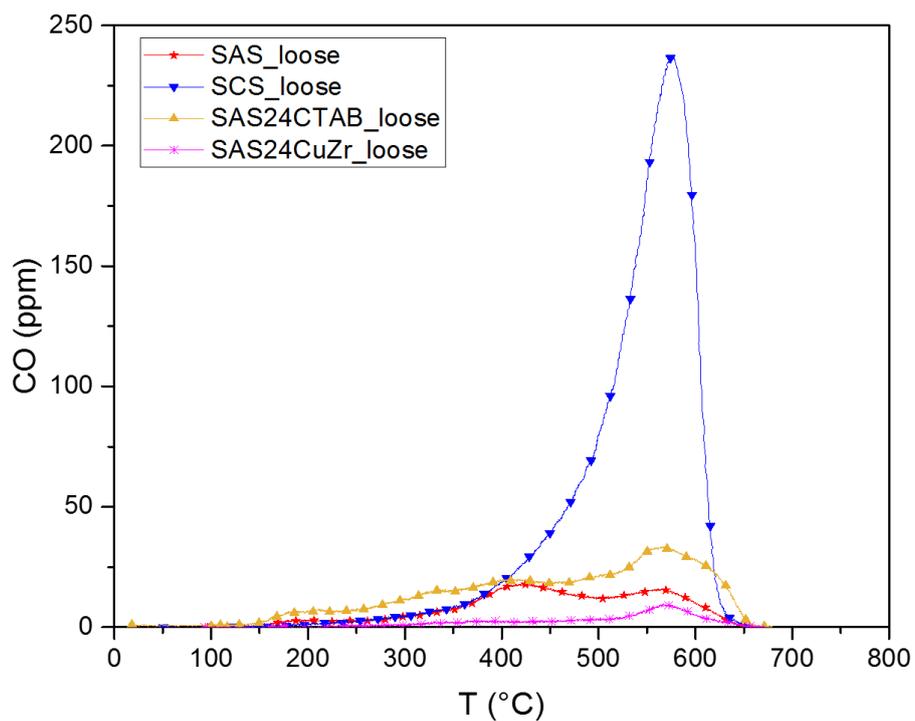


Figura 4.55 - Concentrazione di CO dei campioni SAS fresh testati in tight contact

5. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi è stata studiata la morfologia di catalizzatori a base ceria ottenuta per self-assembly (Self-Assembled Stars, SAS), mirata alla costruzione di un coating catalitico tridimensionale. In fase di sintesi sono stati modificati alcuni parametri operativi per comprendere come questi possano influire sulla nucleazione e crescita degli agglomerati di SAS.

Il campione SAS12 è stato sintetizzato riducendo il tempo di permanenza del rattore a 12 ore anziché 24 ore. I campioni non hanno mostrato differenze rilevanti e si potrebbe ridurre la durata di successive sintesi a 12 ore.

Il campione SAS24@600, a cui è stata modificata la temperatura di trattamento termico, ha esibito proprietà catalitiche e morfologiche pressoché identiche al campione SAS24_Aged e dunque si potrebbe effettuare il trattamento termico e l'invecchiamento in un unico passaggio. Il risultato più promettente è stato ottenuto aumentando la quantità di CTAB in fasi di sintesi, infatti il campione presenta un'elevata area BET, un numero considerevole di strutture SAS non agglomerate e un'elevata reattività in loose contact.

In alcuni campioni, sono stati introdotti in fase di sintesi elementi dopanti: rame e zirconio, con l'obiettivo di migliorare le caratteristiche morfologiche e catalitiche dei campioni.

L'analisi XRD ha mostrato che oltre alla presenza di un'unica fase, l'inclusione dei dopanti ha ridotto la crescita dei cristalliti dovuto all'invecchiamento termico.

Dai risultati dell'analisi XPS è evidente che i dopanti incrementino la quantità di ossigeno superficiale, grazie all'aumento di difetti reticolari prodotti dalla loro inclusione nel reticolo.

Tuttavia, l'introduzione di zirconio non ha prodotto gli effetti sperati, infatti le analisi TPC hanno evidenziato una bassa reattività e resistenza termica del campione contenente zirconio. Effetto legato alla presenza della patina di zirconio che ha ricoperto interamente gli agglomerati SAS.

Migliori sono i risultati del campione SAS24CuZr grazie all'azione sinergica dei due dopanti. La presenza di rame limita sia la formazione della "patina" di zirconio sia incrementa la selettività della reazione nei confronti della CO₂. Lo zirconio sembra tuttavia non mostrare anche in tal caso gli effetti desiderati e dunque si potrebbe ricercare un ulteriore elemento che conferisca maggiore stabilità termica al campione e riduca gli effetti dell'aging. Di particolare interesse sono i risultati ottenuti dall'analisi FESEM, le immagini hanno mostrato un numero considerevole di nanocubi e rod. Questo potrebbe permettere di ottenere un coating multistrato con una sola sintesi.

Come sviluppo futuro è ipotizzabile passare dalla caratterizzazione in lab-scale (a livello di polveri catalizzatore/soot) a quelle mid-scale (coating/cake), cercando di sviluppare opportuni metodi di deposizione delle SAS su veri e propri DPF e caratterizzare l'intero sistema filtro/coating/cake dal punto di vista non solo della capacità di conversione in CO₂ del soot da parte del catalizzatore, puramente chimica, ma anche dal punto di vista ingegneristico e cioè la capacità di migliorare il contatto coating/cake e ridurre le contropressioni allo scarico, realizzabile solo con misure mid-scale appunto.

Sempre con l'obiettivo di ridurre i consumi (a monte) e le emissioni (a valle) dei motori a combustione interna.

BIBLIOGRAFIA

- [1] U.S Fish and Wildlife Service, Sources of Air Quality. <https://www.fws.gov/refuges/airquality/sources.html>.
- [2] M.Livi, 2008, Sviluppi di catalizzatori per l'abbattimento di NOx in presenza di ossigeno, Tesi di dottorato, Università degli Studi di Bologna.
- [3] D.Sangalli, 2010, La concentrazione numerica di particolato fine atmosferico nella città di Milano, Tesi di Laurea, Politecnico di Milano.
- [4] U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2002) Health assessment document for diesel engine exhaust. Prepared by the National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, for the Office of Transportation and Air Quality; EPA/600/8-90/057F.
- [5] PE Schwarze*, J. Øvrevik, M. La°g, M. Refsnes, P. Nafstad, RB Hetland and E. Dybing, Particulate matter properties and health effects: consistency of epidemiological and toxicological studies, *Human & Experimental Toxicology*, 25(2006), 559 – 579.
- [6] Ki-Hyun Kim, Ehsanul Kabir, Shamin Kabir, A review on the human health impact of airborne particulate matter, *Environment International*, 74 (2015), 136–143.
- [7] US EPA, United States Environmental Protection Agency, Air Quality Criteria for Particulate Matter (Final Report, 2004), Washington, DC, EPA 600/P-99/002aF-bF, 2004.
- [8] M. Piumetti, N. Russo, 2017, *Notes on Catalysis for Environment and Energy*, CLUT, Torino, Italia.
- [9] EEA, European Environment Agency, Air quality in Europe - Final Report, 2017, EEA Report No 13/2017.
- [10] C.Bertoli, M. Migliaccio, Il motore diesel veloce per la trazione stradale, Rocco Curto Editore, 1989.
- [11] Nolan, Erin. (2016). *Engine Flow Measurement Research and Design for Test Bed for Small Marine Diesel Engines*.
- [12] Dec, J.E. (2000). *A Conceptual Model of DI Diesel Combustion Based on Laser-Sheet Imaging*.
- [13] P.B. Musculus, Mark and C. Miles, Paul and M. Pickett, Lyle, Conceptual models for partially premixed low-temperature diesel combustion, *Progress in Energy and Combustion Science*, 39 (2013), 246-283.
- [14] NYSERDA, New York State Energy Research and Development Authority, August 2010, NYSERDA Clean Diesel Technology: Non-Road Field Demonstration Program.

- [15] Prasad, R., & Bella, V. (2011). A Review on Diesel Soot Emission, its Effect and Control. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 5(2), 69-86.
- [16] Hirata, K., Masaki, N., Ueno, H., and Akagawa, H., Development of Urea-SCR System for Heavy-Duty Commercial Vehicles, *SAE Technical Paper 2005-01-1860*, 2005.
- [17] Gieshoff, J., Pfeifer, M., Schäfer-Sindlinger, A., Spurk, P. et al., Advanced Urea SCR Catalysts for Automotive Applications, *SAE Technical Paper 2001-01-0514*, 2001,
- [18] Ezio Spessa, Sistemi di post-trattamento nei motori ad accensione per compressione, *Controllo delle emissioni di inquinanti*, A.A. 2016/2017, Politecnico di Torino, Dipartimento Energia, IC Engine Advanced Laboratory.
- [19] P.Naresh, V.Madhava, A.V.Hari Babu, Exhaust Gas Recirculation System, *Journal of bioprocessing and chemical engineering*, volume 3 (2015).
- [20] D Fino, P Fino, G Saracco, V Specchia Studies on kinetics and reactions mechanism of $\text{La}_{2-x}\text{KxCu}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ layered perovskites for the combined removal of diesel particulate and NO_x , *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (3), 243-259.
- [21] Cooper, B.J.; Thoss, J.E. 1989. Role of NO in Diesel Particulate Emission Control. SAE Paper 890404, 1989.
- [22] Uchisawa, J.O., A. Obuchi, R. Enomoto, S. Liu, T. Nanba, and S. Kushiyama, Catalytic performance of Pt supported on various metal oxides in the oxidation of carbon black, *Appl. Catal. B* 26 (2000), 17-24.
- [23] Ciambelli, P.; Palma, V.; Russo, P.; Vaccaro, S.; Mol. J, Alumina Supported Co-K-Mo Based Catalytic Material for Diesel Soot, *Appl. Catal. A* 204 (2003), 673.
- [24] N. Nejar, J.M. Garcia-Cortes, C. Salinas-Martí'nez de Lecea, M.J. Illa'n-Gomez, Bimetallic catalysts for the simultaneous removal of NO_x and soot from diesel engine exhaust: A preliminary study using intrinsic catalysts, *Catal. Commun.* 6 (2005), 263-267.
- [25] Jacob A.Moulijn, Freer Kapteijn, Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules, *Carbon*, Volume 33, Issue 8, 1995, Pages 1155-1165.
- [26] A.Bueno-López, Diesel soot combustion ceria catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 146, March 2014, Pages 1-11.
- [27] E.Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A.Trovarelli, Insights into the Redox Properties of Ceria-Based Oxides and Their Implications in Catalysis. *Cheminform.* 37 (2006),
- [28] Komateedi N. Rao, P. Venkataswamy, Benjaram M. Reddy, Structural Characterization and Catalytic Evaluation of Supported Copper–Ceria Catalysts for Soot Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50 (21), pp 11960–11969.

- [29] Meng-Fei Luo, Yu-Peng Song, Ji-Qing Lu, Xiang-Yu Wang, Zhi-Ying Pu, Identification of CuO Species in High Surface Area CuO–CeO₂ Catalysts and Their Catalytic Activities for CO Oxidation, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111 (34), pp 12686–12692.
- [30] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, R. Pirone, Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 197 (2016), 125-137.
- [31] M. Piumetti, Bartvan der Linden, M. Makkee, P. Miceli, D. Fino, N. Russo, S. Bensaid, Contact dynamics for a solid–solid reaction mediated by gas-phase oxygen: Study on the soot oxidation over ceria-based catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 199 (2016), 96-107.
- [32] M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, Nanostructured ceria-based catalysts for soot combustion: Investigations on the surface sensitivity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165 (2015), 742-751.
- [33] P. Miceli, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, CeO₂-based catalysts with engineered morphologies for soot oxidation to enhance soot-catalyst contact, *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9:254.
- [34] P. Miceli, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, Effect of the morphological and surface properties of CeO₂-based catalysts on the soot oxidation activity, *Chemical Engineering Journal*, 278 (2015), 190-198.
- [35] Whitesides G.M., Kriebel J.K., Mayers B.T, (2005) *Self-Assembly and Nanostructured Materials*, Nanostructure Science and Technology. Springer, Boston, MA.
- [36] C. Jeffrey Brinker, Yunfeng Lu, Alan Sellinger, Hongyou Fan, Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy, *Advanced Materials*, 1999, 11, No. 7.
- [37] Sun, Jiulong. (2014). Development of Inorganic-Organic Hybrid Materials for Waste Water Treatment, Tesi di Dottorato, National University Of Singapore.
- [38] Alothman, Zeid. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, *Materials*, 5, 2874-2902.
- [39] Chao Yang, Jinchuan Zhang, Shuangbiao Han, Xiangzeng Wang, Lin Wang, Wenwu Yu, Zhenguo Wang, Compositional controls on pore-size distribution by nitrogen adsorption technique in the Lower Permian Shanxi Shales, Ordos Basin, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Volume 34, August 2016, 1369-1381.
- [40] M. Piumetti, S. Bensaid, T. Andana, N. Russo, R. Pirone, D. Fino, Cerium-Copper oxides prepared by solution combustion synthesis for total oxidation reactions: From power catalyst to structured reactors, *Applied Catalysis B: Environmental*, 205 (2017), pp.455-468.